

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

**Cercetări privind posibilitatea metodelor hibride
de nanostructurare a matricelor polimerice.
Efecte mecanice**

Doctorand,
ing. Rodica CHIHAI (PEȚU)

Conducător științific,
prof. univ. dr. habil. Adrian CÎRCIUMARU

Seria I6 Inginerie Mecanică Nr. 7x
GALAȚI
2023

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

**Cercetări privind posibilitatea metodelor hibride
de nanostructurare a matricelor polimerice.
Efecte mecanice**

Doctorand
ing. Rodica CHIHAI (PEȚU)

Președinte
Conducător științific,
Referenți științifici

Prof. univ.dr.ing. Mihaela BUCIUMEANU
Prof. univ.dr.fiz. Adrian CÎRCIUMARU
Prof. univ.dr.ing.
Prof. univ.dr.ing.
Prof. univ.dr.ing.

Seria I6 Inginerie Mecanică Nr. 7x
GALAȚI
2023

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

Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI

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

Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE

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

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE

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

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOMEDICALE

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

DECIZIA

Mulțumiri

În primul rând, cu un deosebit respect, îmi exprim recunoștința față de coordonatorul actualei teze de doctorat, și anume domnului Prof. univ. dr. fiz. Adrian CÎRCIUMARU, care cu multă răbdare m-a îndrumat în toate ciclurile de studii (licență, masterat, doctorat). Îi mulțumesc pentru efortul depus, pentru modul în care mereu a găsit cuvintele potrivite pentru a clarifica orice neclaritate. Vă mulțumesc și vă sunt foarte recunoscătoare pentru tot ceea ce sunt și ce știu în acest domeniu vast și atractiv al polimerilor.

Cu o deosebită recunoștință, îi mulțumesc domnului Prof. univ. dr. ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN, pentru îndrumările oferite pe parcursul a trei ani de cercetare. A fost și va rămâne mereu o personalitate distinsă.

Pentru susținerea permanentă, morală și științifică, pentru ajutorul la clarificarea tuturor neclarităților de orice gen, științific sau personal, îi mulțumesc doamnei Ș.L. dr. Claudia Veronica UNGUREANU, de la care am învățat multe nuanțe și amănunte în domeniul științific.

În egală măsură, îi mulțumesc domnului Ș.L.dr.ing. Vasile BRĂ, pentru răbdarea și clarificarea tuturor neclarităților ce țin de funcționarea aparatului de teste mecanice, precum și prelucrarea datelor. De asemenea, doresc să le mulțumesc doamnei Ș.L. dr. ing. Marina BUNEA și domnișoarei dr. ing. Mihaela-Claudia GOROVEI, pentru sfaturile utile și sprijinul acordat.

Deosebite mulțumiri le exprim membrilor comisiei de îndrumare: Prof. univ. dr. ing. Mihaela BUCIUMEANU, Ș.L. dr. Claudia Veronica UNGUREANU, Ș.L. dr. ing. Iulia Păduraru-Graur, pentru îndrumările și recomandările pe tot parcursul cercetării.

Adresez mulțumiri: doamnei Ș.L. dr. Fiz. Alina-Mihaela CEOROMILA pentru analizele SEM, precum și doamnei Prof. dr. ing. Nicoleta Stănciuc pentru sprijinul acordat în cadrul analizei agenților fitochimici din reziduurile vegetale liofilizate.

La fel, doresc să le mulțumesc tuturor persoanelor cu care am interacționat în toți acești ani de cercetare în cadrul Centrului de Cercetare și Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CDCOMT) din cadrul Universității Dunărea de Jos din Galați, Facultatea Transfrontalieră. Sunt foarte recunoscătoare tuturor pentru sfaturile și îndrumările primite din partea fiecărui membru de îndrumare, precum și celorlalți din jur. A fost o perioadă aș zice deloc simplă, dar foarte captivantă, în care am acumulat multe abilități și cunoștințe în domeniul materialelor compozite polimerice.

Cu deosebită recunoștință, îi mulțumesc soțului meu, pentru că mereu a crezut în mine, pentru sprijinul moral, răbdare și înțelegere de care a dat dovadă. Nu în ultimul rând, vreau să le mulțumesc părinților mei, pentru educația și susținerea acordată.

Doctorand Rodica Chihai (Peșu),

Galați 2023

Mulțumiri	7
Lista figuri	11
Lista tabele	13
Introducere	15
1. Nanostructurarea matricilor polimerice	19
1.1. Metode de nanostructurare prin sinteză verde	20
1.2. Materiale compozite hibride	20
1.3. Aplicații ale compozitelor hibride	20
1.4. Concluzii parțiale	22
2. Obiectivele cercetării	23
2.1. Concluzii parțiale	24
3. Formarea materialelor compozite polimerice	25
3.1. Observații generale	25
3.2. Etapele de formare a polimerilor	25
3.3. Materiale polimerice modificate	26
3.4. Concluzii parțiale	26
4. Materiale polimerice modificate cu argile	27
4.1. Observații generale	27
4.2. Analiza structurală	27
4.3. Concluzii parțiale – analiza structurală	30
4.4. Analiza proprietăților mecanice ale materialelor polimerice modificate cu argile	30
4.4.1. Teste de tracțiune	30
4.4.1.1. Concluzii – teste de tracțiune	33
4.4.2. Teste de încovoiere	34
4.4.2.1. Concluzii parțiale – încovoiere în trei puncte	37
4.5. Concluzii – materiale modificate cu argile	38
5. Materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale	39
5.1. Observații generale	39
5.2. Analiza structurală	39
5.2.1. Concluzii parțiale – analiza morfologică a materialelor modificate cu pudre vegetale	50
5.3. Analiza proprietăților mecanice ale materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale	50
5.3.1. Teste de tracțiune	50
5.3.1.1. Concluzii – materiale modificate cu pulberi vegetale – tracțiune	54
5.3.2. Teste de încovoiere	55
5.3.2.1. Concluzii parțiale – teste de încovoiere în trei puncte	61
5.4. Concluzii – materiale modificate cu pulberi liofilizate	62
6. Materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec nano	63
6.1. Observații generale	63
6.2. Analiza structurală	63
6.2.1. Concluzii parțiale – analiza morfologică a materialelor modificate cu pudre vegetale și nano	65

6.3. Analiza proprietăților mecanice ale materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec nano	65
6.3.1. Teste de tracțiune	65
6.3.1.1. Concluzii parțiale – materiale modificate cu pulberi vegetale și amestec de nanopulberi – tracțiune.....	71
6.3.2. Teste de încovoiere.....	71
6.3.2.1. Concluzii parțiale – materiale modificate cu pulberi vegetale și amestec de nanopulberi – încovoiere	79
6.4. Concluzii – materiale modificate cu pulberi liofilizate și nano	79
7. Contribuții personale, concluzii și viitoare direcții de cercetare.....	81
Bibliografie	85

Lista figuri

Fig. 1. Matrițe din tuburi din polipropilenă cu dopuri de plastilină	25
Fig. 2. Matrițe din foi de sticlă și cauciuc	25
Fig. 3. Analiza structurală a materialelor M00-M03	27
Fig. 4. Analiza structurală a materialelor M00, M04-M06	28
Fig. 5. Analiza structurală a materialelor M00, M07-M09	29
Fig. 6. Curbe σ/ε - material polimeric nemodificat	30
Fig. 7. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu argilă neagră 5%, 10%, 15%	31
Fig. 8. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu argilă roșie 5%, 10%, 15%	31
Fig. 9. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu argilă albă 5%, 10%, 15%	32
Fig. 10. Curbe medii σ/ε - materiale polimerice modificate cu argile	32
Fig. 11. Curbe medii σ/ε - materiale polimerice modificate cu argile	33
Fig. 12. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu argile	34
Fig. 13. Curbe încărcare/deplasare - material polimeric nemodificat M00	34
Fig. 14. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argilă neagră 5%, 10%, 15%	35
Fig. 15. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argilă roșie 5%, 10%, 15%	35
Fig. 16. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argilă albă 5%, 10%, 15%	36
Fig. 17. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argile	36
Fig. 18. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argile	37
Fig. 19. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu argile	38
Fig. 20. Analiza structurală a materialelor M00, M10	40
Fig. 21. Analiza structurală a materialelor M00, M10, M11	40
Fig. 22. Analiza structurală a materialelor M01, M12	41
Fig. 23. Analiza structurală a materialelor M00, M13	41
Fig. 24. Analiza structurală a materialelor M01, M15	42
Fig. 25. Analiza structurală a materialelor M00, M01, M13, M14, M15	43
Fig. 26. Analiza structurală a materialelor M00, M16	44
Fig. 27. Analiza structurală a materialelor M00, M16, M17	45
Fig. 28. Analiza structurală a materialelor M01, M18	46
Fig. 29. Analiza structurală a materialelor M00, M01, M16, M17, M18	47
Fig. 30. Analiza structurală a materialelor M00, M19, M20	48
Fig. 31. Analiza structurală a materialelor M00, M01, M19, M20, M21	49
Fig. 32. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulbere de cătină	51
Fig. 33. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulbere de kiwi	52
Fig. 34. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulbere de rodie	53
Fig. 35. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulbere de strugure	53
Fig. 36. Curbe medii σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale	54
Fig. 37. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale	55
Fig. 38. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu cătină	56
Fig. 39. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulbere de kiwi	57
Fig. 40. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulbere de rodie	58
Fig. 41. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulbere de strugure ..	59
Fig. 42. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale	61
Fig. 43. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale	61
Fig. 44. Analiza structurală a materialelor M12, M22, M23, M24	63
Fig. 45. Analiza structurală a materialelor M21, M31, M32, M33	64
Fig. 46. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulbere de cătină și nanoparticule	66
Fig. 47. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulbere de kiwi și nanoparticule	67
Fig. 48. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulbere de rodie și nanoparticule	68

Fig. 49. Curbe σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulbere de strugure și nanoparticule ..	69
Fig. 50. Curbe medii σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale și nanoparticule	70
Fig. 51. Curbe medii σ/ε - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale și nanoparticule	70
Fig. 52. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor modificate cu pulberi vegetale și amestec nano.....	71
Fig. 53. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu amestec nano și bază M12.....	72
Fig. 54. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulbere de kiwi și amestec nano.....	73
Fig. 55. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu rodie și amestec nano	75
Fig. 56. Curbe încărcare/deplasare - materiale modificate cu pulbere de strugure și amestec nano.....	76
Fig. 57. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec nano	78
Fig. 58. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale modificate cu pulberi vegetale și amestec nano.....	78
Fig. 59. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec de nanopulberi.....	79
Fig. 60. Variațiile procentuale ale modulelor de elasticitate comparativ cu rășina epoxidică	81
Fig. 61. Modulele de elasticitate la întindere și încovoiere – materiale modificate cu pulberi vegetale	82
Fig. 62. Valorile modulelor de elasticitate – materiale modificate cu pudre vegetale și amidon	82
Fig. 63. Valorile modulelor de elasticitate – materiale modificate cu pudre vegetale, amidon și argilă.....	83
Fig. 64. Modulele de elasticitate ale materialelor modificate cu 1g amestec de nanopulberi	83
Fig. 65. Modulele de elasticitate ale materialelor modificate cu 3g amestec de nanopulberi	84
Fig. 66. Modulele de elasticitate ale materialelor modificate cu 5g amestec de nanopulberi	84

Lista tabele

Tabelul 1. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu argile ...	33
Tabelul 2. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu argile	37
Tabelul 3. Conținutul de agenți fitochimici al pudrei liofilizate de kiwi	42
Tabelul 4. Conținutul de agenți fitochimici al pudrei liofilizate de rodie	44
Tabelul 5. Conținutul de agenți fitochimici al pudrei liofilizate de struguri	48
Tabelul 6. Numerotarea epruvetelor testate la tracțiune în funcție de momentul turnării	50
Tabelul 7. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (cătină)	51
Tabelul 8. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (kiwi).....	51
Tabelul 9. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (rodie)	52
Tabelul 10. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (strugure).....	53
Tabelul 11. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale.....	54
Tabelul 12. Numerotarea epruvetelor testate la încovoiere în trei puncte.....	55
Tabelul 13. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M10	56
Tabelul 14. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M11	57
Tabelul 15. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M12	57
Tabelul 16. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M13	58
Tabelul 17. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M14	58
Tabelul 18. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M15	58
Tabelul 19. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M16	59
Tabelul 20. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M17	59
Tabelul 21. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M18	59
Tabelul 22. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M19	60
Tabelul 23. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M20	60
Tabelul 24. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M21	60
Tabelul 25. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale.....	61
Tabelul 26. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M12+nano).....	66
Tabelul 27. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M12 și M12+nano.....	66
Tabelul 28. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M15+nano).....	67
Tabelul 29. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M15 și M15+nano.....	67
Tabelul 30. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M18+nano).....	68

Tabelul 31. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M18 și M18+nano.....	68
Tabelul 32. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M21+nano).....	69
Tabelul 33. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M21 și M21+nano.....	69
Tabelul 34. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec nano.....	71
Tabelul 35. Încărcările [N] și deplasările [mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M12+nano).....	72
Tabelul 36. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M12 și M12+nano.....	72
Tabelul 37. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M22	73
Tabelul 38. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M23	73
Tabelul 39. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M24	73
Tabelul 40. Încărcările [N] și deplasările [mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M15+nano).....	74
Tabelul 41. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M15 și M15+nano.....	74
Tabelul 42. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M25	74
Tabelul 43. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M26	74
Tabelul 44. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M27	74
Tabelul 45. Încărcările [N] și deplasările [mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M18+nano).....	75
Tabelul 46. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M18 și M18+nano.....	75
Tabelul 47. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M28	75
Tabelul 48. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M29	76
Tabelul 49. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M30	76
Tabelul 50. Încărcările [N] și deplasările [mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M21+nano).....	77
Tabelul 51. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M21 și M21+nano.....	77
Tabelul 52. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M31	77
Tabelul 53. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M32	77
Tabelul 54. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M33	77
Tabelul 55. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor modificate cu pulberi vegetale și amestec de nanopulberi.....	79

Introducere

Încă de la începutul său, secolul al XXI-lea a indicat semnele crizei de materii prime și energie (criză simțită încă din mileniul anterior) suprapusă crizei mediului (încălzirea globală). În acest context cercetările au evoluat accelerat în căutarea unor soluții ingineresti mai fiabile, mai economice și mai protective în ceea ce privește mediul. Trecerea, treptată, de la propulsia bazată pe motoarele cu combustie internă spre propulsia bazată pe motoare electrice (dar țintită către propulsia bazată pe hidrogen) a impus găsirea unor soluții tehnice (materiale ingineresti) cu performanțe speciale. Între acestea, compozitele se detașează în efortul cercetătorilor și în sumele investite în cercetare, dat fiind faptul că proprietățile lor pot fi proiectate pe baza utilizării ce urmează a li se da.

Astfel, rezultatele publicate ale cercetărilor în domeniul materialelor compozite acoperă o arie extrem de largă a aplicațiilor începând cu cele referitoare la confecționarea unor repere mai ușoare (industria auto, industria aerospațială, industria echipamentelor sportive) și mai rezistente decât cele realizate din materiale tradiționale, până la radioprotecție, în cazul teleterapiei cancerului.

Sunt multe surse de informații (scrise sau electronice) care dau ca exemplu de compozit celebrul (în România) chirpici. Material de construcție obținut din amestecul paielor (sau alte resturi vegetale) cu pământ ud și gunoi de grajd fermentat provenit de la bovine (care conține fibre rezistente) alături de alte componente organice care măresc maleabilitatea amestecului (înainte de uscare) și asigură o mai bună legătură (acum am spune interfață) între amestecul de substanță umedă și paie. Apoi, un alt exemplu des utilizat, este betonul armat – material care a generat o revoluție în domeniul construcțiilor permițând construirea zgârie-norilor. Cercetările, în ceea ce privește betoanele, sunt și ele de mare interes în lumea secolului al XXI-lea dată fiind nevoia de locuire și, mai ales, nevoile de transport și de producție.

În acord cu majoritatea clasificărilor actuale ale materialelor compozite acestea pot fi incluse în trei mari grupuri. Criteriul de clasificare este natura matricei materialului compozit – compozite cu matrice metalice (MMC), compozite cu matrice ceramice (CMC) și compozite cu matrice polimerice (PMC).

Materialele compozite au apărut la mijlocul secolului XX, ca o clasă promițătoare de materiale de inginerie, care ne oferă perspective noi pentru tehnologia modernă. Deci, ideea de a combina mai multe componente a fost folosită de om mii de ani, pentru a produce un material cu proprietăți care nu este posibil să se realizeze cu componentele individuale. Compozitele, pot fi tratate ca materiale naturale care au apărut ca urmare a unui proces de evoluție prelungită.

Avantajele și proprietățile acestor materiale unice au fost înțelese rapid, fiind folosite pentru a obține un material prin îmbinarea a doi sau mai mulți constituenți cu caracteristici fizico-chimice diferite. Acestea, reprezintă un beneficiu pentru a crea un nivel de trai mai bun și pentru avansarea vieții umane.

Compozitele polimerice se evidențiază datorită proprietăților lor excelente, cum ar fi rezistență la coroziune, rigiditate ridicată, proprietăți bune la oboseală, precum și proprietăți de impact bune, densitate scăzută, proprietăți de amortizare bune (toate acestea, în mod evident, depinzând de natura polimerului). Datorită aplicabilității în cele mai diferite domenii și a metodelor de procesare simple, aceste materiale devin mai atractive și susceptibile de a fi folosite și în alte domenii. Tehnologiile moderne necesită materiale compozite cu proprietăți speciale ce se pot obține prin alăturarea unor componente (faze) dintre cele mai diverse. Aceste materiale, solicitate de industrii ale căror produse sunt cerute în aplicații aerospațiale, de transport, de producere a energie electrice din surse regenerabile, trebuie să prezinte, în afara proprietăților extraordinare, o durată lungă de viață sau posibilitatea reparării ieftine și rapide.

O atenție deosebită este acordată, în ultimul deceniu, nanocompozitelor (indiferent de natura matricei) atât timp cât, de cele mai multe ori, nanofazele adăugate sau formate în matrice sunt materiale ceramice (cele mai multe dintre ele având temperaturi de topire superioare celor ale metalelor). Tehnicile de obținere ale nanofazelor (pulberi ale căror granule sunt de dimensiuni nanometrice) au evoluat, de asemenea, foarte mult și, ca o consecință, prețurile acestora au scăzut făcându-le accesibile unui număr din ce în ce mai mare de cercetători sau ingineri. Cel mai bun exemplu este cel al nanotuburilor de carbon sau cel al grafenelor.

Proprietățile intrinseci ale acestor nanofaze sunt cele ale materialului din care sunt alcătuite (ceramic, metal, polimer, biopolimer), dar proprietățile materialelor obținute prin dispersarea lor în diferite tipuri de matrice sunt sensibil diferite de cele ale matricelor respective. Principala caracteristică a nanofazelor este suprafața specifică foarte mare, ceea ce determină formarea unei interfaze (matrice – nanofază) de dimensiune foarte mare și, această interfață, mai bine spus fenomenele de transport ce au loc la nivelul ei, determină proprietățile nanocompozitului format, modificând răspunsurile matricei.

Studii, mai mult sau mai puțin recente, au arătat că este posibilă formarea nanofazelor – metalice sau ceramice - cu utilizări în biotehnologie, medicină și o varietate de alte industrii, pe baza utilizării unor extracte de plante. Aceste nanofaze au fost cercetate și din perspectiva utilizării lor ca alternative la agenții convenționali de biocontrol. În sinteza acestor nanostructuri extractele de plante funcționează ca agenți de reducere, stabilizare și acoperire.

Nanocompozitele polimerice pot fi utilizate într-o gamă largă de dispozitive electronice, inclusiv tranzistoare, celule solare, senzori, detectoare diverse, diode și diode laser, precum și pentru a realiza acoperiri anticorozive și antistatice. Avantajul considerabil al nanocompozitelor polimerice este dat de ușurința cu care se pot obține materiale care îmbină rezistența cu rigiditatea (polimerii) și proprietățile remarcabile pe care le induce prezența în matrice a nanostructurilor.

Nanostructurarea unei matrice polimerice este, într-o primă accepțiune, rezultatul dispersiei uniforme a unei nanofaze într-o matrice polimerică. Demersul nu este unul simplu, deoarece nanoparticulele tind să formeze aglomerări și acest fapt conduce la o structură neuniformă a materialului. Pentru obținerea unor dispersii uniforme a nanoparticulelor într-o matrice (în mod special matrice polimerică) au fost propuse strategii de ultrasonare a amestecurilor, de funcționalizare a nanoparticulelor (nanotuburi de carbon), utilizarea surfactanților fiecare dintre acestea conducând la rezultate mai mult sau mai puțin satisfăcătoare. În ultimii ani, la Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CCDCOMT) au fost testate metode de obținere a nanostructurilor direct într-o matrice epoxidică folosind soluții (în diverși solvenți organici) ale precursorilor nanostructurilor (substanțe anorganice).

Nanostructurile utilizate pentru formarea nanocompozitelor au, în general, structură cristalină și s-ar putea comporta ca germeni de cristalizare într-un prepolimer (lichid) determinând, în acest mod, o cristalizare locală a polimerului (în jurul granulei nanometrice) cu efecte evidente asupra comportamentului nanocompozitului. Astfel, un material nanocompozit este un amestec de amorf și cristalin, trecerea de la una la alta făcându-se prin intermediul interfazei. Evident, la concentrații mari ale nanofazei în matrice, se poate ajunge la obținerea unui material cu calități inferioare chiar celor ale polimerului (din punct de vedere mecanic), deoarece prezența fiecărei granule nanometrice înseamnă o discontinuitate a lanțurilor polimerice și, deci, un concentrator de efort.

Pe de altă parte, la concentrații mici ale nanofazei dispersate, efectul prezenței acesteia în matrice nu este suficient de intens și proprietățile proiectate (este vorba de proprietăți fizice – conductivitate electrică, conductivitate termică, permitivitate dielectrică, permeabilitate

magnetică) nu pot fi atinse, în ciuda predicțiilor teoretice bazate fie pe modele de amestec fie pe teoria percolațiilor.

Metodele actuale de nanostructurare, sunt metodele în care se folosesc pulberi cu dimensiuni nanometrice care sunt dispersate în polimer, cel mai bun exemplu este exemplul nanotuburilor dispersate în PMMA (polimetilenmetacrilat), procesul are loc în timpul extrudării și se obțin granule de PMMA modificat cu nanotuburi de carbon. Studiile teoretice, indică o creștere semnificativă a conductivității electrice a materialului nanocompozit, care nu este confirmată de determinările experimentale (o explicație fiind dată de conductivitatea electrică diferită a nanotuburilor de carbon – pe direcție axială și, respectiv pe direcție transversală, alături de orientarea complet aleatoare a acestora în matricea polimerică.

Într-un studiu realizat la CCDCOMT, a fost utilizat amidon pentru a crește vâscozitatea prepolimerului (rășină epoxidică) cu scopul de a limita tendința de agregare a nanotuburilor de carbon, iar rezultatul a fost obținerea unei matrice epoxidice modificate cu amidon și cu o concentrație de 5% (fracție masică) a nanotuburilor de carbon. Rezultatele testelor electrice nu au indicat creșteri semnificative ale conductivității electrice. În schimb, într-un alt studiu a fost obținut un material cu conductivitatea electrică ridicată utilizând negru de fum ca agent de modificare a polimerului (tot rășină epoxidică).

Alături de cele două crize amintite mai sus (cea a resurselor și cea energetică), mai există una la care trebuie să facem referire în contextul găsirii unor soluții sustenabile. Aceasta este criza deșeurilor rezultate din industria alimentară. Cele mai multe dintre acestea se pot transforma în compost, altele pot fi utilizate pentru producerea biogazului sau ale unor biocombustibili lichizi. Cercetările au arătat, însă, că mare parte din aceste deșeuri conțin substanțe cu adevărat valoroase – în cazul tomatelor roșii – licopen, în cazul strugurilor – polifenoli și lista poate continua cu alte exemple. Extracția acestor substanțe (valoroase) este un proces scump, dar utilizarea pulberilor obținute prin liofilizare (care păstrează cea mai mare parte a substanțelor valoroase) pare a constitui o cale pe care ar trebui să o urmăm. Există foarte multe studii referitoare la utilizarea unor pulberi obținute prin liofilizare pentru obținerea nanostructurilor. Sigur că separarea nanostructurilor din *supă* în care sunt produse reprezintă, iarăși, un demers care presupune cheltuieli foarte mari.

Cunoaștem, din diverse studii efectuate de cei care se ocupă cu utilizarea resurselor naturale că există posibilitatea obținerii nanostructurilor utilizând diferite plante, părți ale plantelor sau extracte de plante. Întrebarea este dacă în locul amidonului (amintit mai sus, în legătură cu formarea nanocompozitelor polimerice) am putea folosi un extract sau altul, dintr-o plantă, care să permită o dispersie oarecum uniformă a unor nanostructuri ce ar urma să fie plasate într-o matrice polimerică.

Aceasta înseamnă că ar trebui cunoscut, pe de o parte, care este efectul adăugării acestor extracte de plante în polimer și pe de altă parte ar trebui testată posibilitatea ca pe un polimer modificat cu asemenea pulberi de natură vegetală, să poată fi folosit pentru a dispersa nanostructuri care ar putea conduce la efecte interesante nu numai din punct de vedere mecanic, dar și din punct de vedere termic sau electric. Aceste nanostructuri ar putea fi ferite, carburi de diverse metale (carbură de siliciu sau wolfram, cu proprietăți extraordinare), argilele, pentru că fiind materiale ceramice, au permitivitate dielectrică foarte bună și pot fi folosite pentru obținerea condensatoarelor electrice.

În literatura de specialitate polimerii termorigizi (și, din nefericire, nu numai) sunt desemnați ca rășini – rășini epoxidice, rășini poliuretanică, rășini polifenolice etc. Pe de altă parte aceste rășini (solide) se obțin prin amestecul care conduce la polimerizare a două substanțe – una dintre ele (cea de bază) se numește rășină (*resin*), iar cealaltă (cea care declanșează reacția chimică de polimerizare) se numește întăritor (*hardener*), pentru majoritatea materialelor de uz comercial.

De la bun început, pentru a evita anumite ambiguități, trebuie specificat faptul că materialul polimeric care se obține este din o rășină, dar când facem amestecul, o componentă lichidă se cheamă rășină și cealaltă întăritor. Dezambiguitatea trebuie făcută de la început. Un material format este o rășină modificată, un polimer termorigid modificat cu diverși agenți organici și/sau anorganici.

Pulberile vegetale liofilizate, păstrează cele mai multe substanțe valoroase din punctul de vedere al acțiunii în organismul uman (dovadă stau cercetările efectuate la *Bioaliment*) și este natural să ne întrebăm dacă acestea ar putea interacționa cu substanțele chimice cuprinse în formularea unei rășini epoxidice (fie că vorbim de *rășină*, fie că vorbim de *întăritor*). Componenta fundamentală a formulării unei rășini epoxidice este diglicidesterul bisfenolului A (derivat prin esterificare din bisfenol), iar majoritatea resturilor vegetale rezultate în urma prelucrării strugurilor conțin fenoli. Este natural să ne întrebăm, care ar fi rezultatul adăugării unei pulberi (obținute prin liofilizare) din resturi ale prelucrării strugurilor într-o rășină epoxidică.

În aceste condiții, studiul a fost orientat către această direcție, aceea a dispersării pulberilor vegetale în matricea epoxidică pentru identificarea efectelor prezenței acestora asupra proprietăților mecanice ale materialului final, ca un prim demers. Cel de-al doilea a fost legat de dispersarea unor pulberi nanometrice în polimerul modificat cu pulberi vegetale pentru a analiza stabilitatea unor astfel de amestecuri, pe de o parte, și pentru a analiza calitatea dispersiei nanostructurilor într-un astfel de polimer modificat, pe de altă parte.

Domeniul materialelor compozite m-a fascinat încă de când studiam în ciclul I (studii universitare de licență) specialitatea *Ingineria Procesării Materialelor*. Atunci, pentru prima dată când am intrat în laborator, au fost prezentate materiale polimerice formate de alți studenți la centrul de excelență în cercetare CCDCOMT (Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide), care m-au impresionat foarte mult. Aceasta m-a determinat să fac prima mea cercetare în acest domeniu la lucrarea de licență, cu tema *Materiale compozite modificate cu proteine*.

În acea perioadă, doar cu diferența de o lună, am finisat și studiile de licență de la Universitatea Bogdan Petriceicu Hasdeu din Cahul, Republica Moldova, specialitatea *Contabilitate*, având tema *Contabilitatea impozitului pe venit*. Mi-a plăcut acest domeniu, dar am decis să-mi continui studiile aprofundate în domeniul *Științei Materialelor*.

Această etapă a vieții a fost foarte importantă, fiindcă pentru prima dată am lucrat într-un laborator de formare a materialelor polimerice, care au fost concepute de la zero și prin urmare am obținut un compozit cu matrice polimerică.

Am continuat studiile în ciclul II (studii universitare de masterat) la programul *Ingineria Materialelor Avansate*. Tema de disertație a fost intitulată *Influența modului de formare asupra proprietăților sistemelor epoxidice modificate cu gluten din grâu și gelatină*. În lucrare am analizat cum influențează agenții de modificare, în cantități diferite, precum și modul de formare a compozitelor, proprietățile sistemelor epoxidice modificate cu gluten din grâu și gelatină.

Conducător al studiilor din care au rezultat lucrarea de licență, lucrarea de disertație și prezenta lucrare a fost și este domnul profesor prof. dr. fiz. Adrian Cîrciumaru, care m-a îndrumat cu multă răbdare și m-a ajutat să înțeleg ce este rășina epoxidică, cum se lucrează cu acest material, toate regulile care trebuie cunoscute și respectate într-un laborator și în special la Centrul de Cercetare Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CCDCOMT).

1. Nanostructurarea matricilor polimerice

Nanotehnologia se referă la manipularea materiei la scară atomică sau moleculară, folosind materiale și structuri cu dimensiuni nano, de la 1 până la 100nm [1], [2], [3]. Datorită dimensiunilor mici, nanoparticulele prezintă proprietăți fizice și chimice unice, cum ar fi raporturile mari de suprafață pe volum sau reactivitate interfacială ridicată. Până în prezent, nanoparticulele (în plină dezvoltare) au dovedit că prezintă interacțiuni specifice cu contaminanții din ape, gaze și chiar soluri, iar astfel de proprietăți ce pot însemna, pentru viitor, noi tehnologii ecologice îmbunătățite [4], [5].

Prin urmare, dimensiunea mică a particulelor poate implica probleme legate de transportul de masă și scăderea excesivă a presiunii la aplicarea unei presiuni permanente sau orice alte sisteme de curgere, precum și anumite dificultăți în separare și reutilizare, precum și posibile afectări ale ecosistemului și sănătății umane, ce poate fi cauzată de eliberarea potențială a nanoparticulelor în mediu [6].

Nanocompozitul pe bază de polimeri păstrează proprietățile inerente ale nanoparticulelor, în timp ce materialele de susținere ale polimerilor oferă stabilitate, procesabilitate și unele îmbunătățiri interesante cauzate de interacțiunea nanoparticule-matrice [7].

Nanoparticulele utilizate în general includ oxizi metalici, biopolimeri și nanoparticule cu o singură enzimă. Aceste nanoparticule pot fi încărcate în rășini poroase, celuloză sau carboximetilceluloză, chitosan, alginat și altele [8].

Alegerea materialelor polimerice este de obicei ghidată de comportamentul mecanic și termic al acestora. Trebuie luate în considerare alte proprietăți, cum ar fi echilibrul hidrofob sau hidrofil, stabilitatea chimică, compatibilitatea, proprietățile optice sau electronice și funcționalitățile chimice, cum ar fi: solvatarea, umectabilitatea, efectul de modelare [9].

Nanotehnologia permite modificarea intenționată a proprietăților suprafețelor și dotarea acestora cu orice funcție dorită. Suprafețele, acoperirile și filmele nanostructurate au reprezentat progrese importante în controlul proprietăților de umectare, aderență, proprietăți mecanice, termice, magnetice, electrice și optice și capacitatea de a dirija comportamentul celulelor [10], [11].

O serie de abordări promițătoare pentru fabricarea suprafețelor, acoperirilor și filmelor nanostructurate funcționale au fost stimulate de oportunitățile de a îmbunătăți proprietățile suprafețelor și interfețelor prin combinația dintre structura suprafeței, morfologie și a proprietăților fizice și chimice a acestora [12].

Capacitatea de a combina la scară nanometrică (bio) componente organice și anorganice permite construirea de materiale naturale inteligente care au găsit un compromis între diferite proprietăți sau funcții (mecanică, densitate, permeabilitate, culoare, hidrofobie).

Un nivel atât de înalt de integrare asociază mai multe aspecte: miniaturizarea al cărei obiect este să găzduiască un maxim de funcții elementare într-un volum mic, hibridizarea între componentele anorganice și cele organice optimizând posibilitățile, funcțiile și ierarhia complementare.

În ceea ce privește materialele artificiale, posibilitatea de a combina proprietățile componentelor organice și anorganice pentru proiectarea și prelucrarea materialelor este o provocare foarte veche, care probabil a început încă din secole (cerneluri egiptene, corpuri verzi de ceramică din China, fresce preistorice) [13].

1.1. Metode de nanostructurare prin sinteză verde

Nanoparticulele de argint pot fi produse printr-un proces ușor și sigur numit sinteză verde și sunt considerate un agent antimicrobian eficient. Efectul antimicrobian al nanoparticulelor de argint sintetizate cu *Euphorbia tirucalli* (aveloz) este descris de Oliveira [14].

Extractele de frunze de ceai negru au fost folosite pentru a produce nanoparticule de argint având diferite forme, cum ar fi sfere, trapezoide, prisme și tije. Onitsuka S. și colab. au raportat că polifenolii și flavonoizii sunt responsabili pentru sinteza acestor nanoparticule [15].

Studii recente [16], [17], [18] au raportat că extract de *Gelidiella* ar putea fi utilizat ca agent reducător pentru a produce nanoparticule sferice de argint (22nm). Dispersia foarte stabilă a nanoparticulelor de argint cu dimensiunea de 16-40nm a fost formată prin tratarea soluției de sare de Ag cu extract de frunze din metal *Datura* (*Solanaceae*) [19].

De asemenea, zaharurile și flavonoidele reducătoare au fost responsabile pentru sinteza verde a nanoparticulelor de argint folosind extract de *platacadi Cacumen*. Prin urmare, temperatura ridicată (90°C) este responsabilă pentru formarea nanoparticulelor de argint (18,4±4,6nm) cu distribuție de dimensiuni mici [20].

Bouafia A., [21] a prezentat un studiu în care a realizat o tehnică rapidă pentru sinteza nanoparticulelor de argint utilizând taninul extras din tescovină de struguri. Taninul din tescovină de struguri este implicat în reducerea și acoperirea nanoparticulelor de argint și duce la formarea nanoparticulelor stabile de tanin [22].

Sinteza nanoparticulelor de fier a fost realizată prin menținerea temperaturii de reacție la 50-60°C. Extractele apoase de tărâțe de sorg au fost utilizate pentru a sintetiza biologic nanoparticulele de fier la temperatura camerei [23].

Nanoparticulele de paladiu au fost sintetizate folosind un extract prelevat din coaja de *Cinnamomum zeylanicum* (scorțișoară) [24]. Modificarea concentrației extractului de scorțișoară, a pH-ului reacției și a temperaturii în timpul procesului de sinteză s-a constatat că nu influențează dimensiunea particulelor (15-20nm) și morfologia.

Într-un alt studiu, a fost descrisă că nanoparticulele de paladiu extrem de catalitice ar putea fi produse prin bioreducerea folosind tulpini mutante de *Escherichia coli* [25]. Lloyd și colaboratorii săi au propus mai devreme că *Escherichia coli* ar putea fi utilizată pentru a produce nanoparticule de paladiu cu ajutorul hidrogenazelor prezente în bacterie [26].

1.2. Materiale compozite hibride

Materialele compozite hibride sunt formate într-o matrice tipică prin combinarea a mai mult de două tipuri diferite de umpluturi sau fibre. Ele oferă diverse caracteristici care nu pot fi atinse prin utilizarea armăturii singure. Alegerea materialelor de umplutură și a fibrelor poate reduce costul preparării compozitului. Proprietățile compozitelor depind de utilizarea armăturii în materialele compozite. Materialele de umplutură au fost utilizate adesea pentru reducerea cantităților de polimer utilizate sau pentru modificarea proprietăților generale ale polimerului, iar caracteristicile finale ale materialelor depind de densitatea, dimensiunea și forma materialelor de umplutură amestecate împreună cu polimerul și de calitatea interfeței polimer-material de umplutură. Umpluturile disponibile în mod natural sunt cele mai rentabile și, de asemenea, îmbunătățesc performanțele compozitului [27], [28].

1.3. Aplicații ale compozitelor hibride

Nanocompozitele pe bază de rășină epoxidică și argilă pot fi utilizate pentru armare, etanșare, aderență, izolație și rezistență la ardere. De exemplu, la Audi, Volkswagen și Chevrolet HHR, ventilația încălzitorului pentru picioare și respectiv consola centrală sunt realizate din laminate epoxi-argilă. În plus, datorită inflamabilității lor ridicate, anvelopele Pirelli sunt fabricate din nanocompozite epoxi-argilă. În ceea ce privește electronica și filmele subțiri,

sub denumirea comercială de Nanomer, Nanolokt și Durethan, nanocompozitele din argilă polimerică prezintă proprietăți considerabile legate de izolație și de capacitatea de barieră [29].

Cea mai frecvent utilizată matrice folosită ca bază pentru armarea argilei este matricea epoxidică, care este utilizată pe scară largă în industria auto. În acest fel, matricele epoxidice inovatoare pe bază de argilă sunt însoțite de fibre de înaltă rezistență, cum ar fi carbonul și fibra de sticlă, făcând un pas înainte spre aplicații comerciale în industriile de înaltă tehnologie auto și aviație. Acest lucru se datorează în principal existenței unei simbioze cu aspect de reducere a densității, costuri reduse și proprietăți mecanice remarcabile. Ca un alt exemplu, rezervoarele de stocare a heliului lichid realizate din nanocompozit epoxi-argilă constând din fibre de carbon ca micro-întăriri au prezentat o rată de scurgere de heliu de cinci ori mai mică decât cea a criotancurilor realizate fără argilă [30]. Mai mult, caracteristica anticorozivă a nanocompozitelor epoxi-argile le face candidații ideali pentru aeronave în care este necesară acoperirea anticorozivă [31].

În ciuda creșterii spectrului comercial larg de producție de filme biodegradabile, unele dificultăți, cum ar fi cunoașterea, costul și performanța acestor materiale în comparație cu cele ale rășinilor convenționale, necesită o abordare suplimentară. Filmele biodegradabile, în principal cele pe bază de amidon și piureuri de fructe, prezintă permeabilitate ridicată la vaporii de apă și proprietăți mecanice scăzute, făcând astfel necesară utilizarea plastifiantilor și a materialelor de întărire [32].

Cu toate acestea, multe dintre aceste materiale de armare au ca rezultat o aderență slabă la interfața cu alte componente ale matricei [33].

Amidonul este unul dintre cele mai prevalente componente ale biomasei naturale. Multe plante stochează amidonul ca sursă de energie, ca polimer natural, biocompatibil, regenerabil și biodegradabil. Amidonul este obținut din diferite clase de plante, cum ar fi cereale, rădăcini, tuberculi, leguminoase și fructe. Cerealele au cel mai mare procent de amidon [34].

Amidonul este un carbohidrat macromolecular biocompatibil format dintr-un număr mare de unități de glucoză care se leagă împreună prin legături glicozidice. Structura acestui polimer poate fi împărțită în două secțiuni de amiloză liniară elicoidă și amilopectină ramificată (monomeri α -D-glucoză), care conțin grupări hidroxil ($-OH$) [35], [36]. Aceste grupuri prezintă interacțiuni intermoleculare puternice, care dau, pe baza unui aranjament mai strâns, o cristalinitate crescută și temperaturi de topire ridicate. Prezența grupărilor hidroxil favorizează ruperea legăturilor de hidrogen, ceea ce provoacă dezintegrarea în fragmente mici.

Dintre diferitele clase de adezivi, adezivii sensibili la presiune sunt unul dintre cele mai răspândite tipuri și reprezintă o potențială aplicație care ar beneficia de utilizarea materialelor regenerabile. Benzile autoadezive, etichetele, ștampilele și notele adezive sunt prezente în viața de zi cu zi (industrie electronică, piese auto). Acestea aderă prin simpla aplicare a presiunii pe o mare varietate de materiale și adesea legătura este reversibilă.

Principalul avantaj al adezivilor sensibili la presiune în comparație cu alte tipuri de adezivi este ușurința utilizării. Nu există probleme de stocare, nu este necesară amestecarea sau activarea și nu implică perioade de așteptare. Adezivii sensibili la presiune sunt materiale vâscoelastice care combină un caracter disipator asemănător lichidului necesar pentru a forma contact molecular sub o presiune ușoară și un caracter asemănător solid pentru a rezista la stres macroscopic în timpul fazei de separare, proprietăți care pot fi atinse cu rețele de polimeri cu T_g scăzută ușor reticulate. Reglarea performanței adezivului rețelei se poate face și prin încorporarea grupurilor funcționale. Derivații de acizi grași sunt o resursă atractivă pentru dezvoltarea bioadezivilor datorită temperaturii lor inerente scăzute de tranziție sticloasă. Oleat de metil acrilat a fost utilizat în polimerizarea în emulsie apoasă, iar polimerul rezultat a prezentat proprietăți fizice comparabile cu polimerii pe bază de petrol și a prezentat proprietăți sensibile la presiune. Deși ambele tipuri de polimeri au aderență, rezistență la forfecare și elasticitate comparabile, desprinderea polimerilor pe bază de oleați a fost mai mică [37].

Sunt descrise acoperiri autoadezive cu proprietăți vâscoelastice controlate, care conțin grupări carboxil ca promotori de aderență. Aceste geluri adezive au fost compuse din poliesteri hidroxil-funcționali sintetizați prin policondensarea în volum a acizilor grași dimerici și a diolilor grași dimerici în combinație cu trigliceride maleate [38].

Stabilitatea termică și transparența optică sunt factori importanți pentru electronica flexibilă și aplicațiile termice ale adezivilor sensibili la presiune. Adezivii sensibili la presiune pe bază de ulei de soia sunt candidați deosebit de buni pentru aplicații în dispozitive electronice flexibile moderne, cum ar fi afișaje, semiconductori și celule solare, datorită proprietăților lor termice, și pentru benzi transparente de etichetare și ambalare datorită transparenței lor ridicate. Au fost dezvoltate adezivi sensibili la presiune din sisteme de ulei de soia epoxidat/ulei de soia dihidroxil, prin echilibrarea raportului de rășini a grupelor lipicioase și a gradului de reticulare [39].

În plus, alte proprietăți, inclusiv rezistența chimică și la căldură, precum și proprietăți mecanice ridicate, cum ar fi rezistența la impact, rezistența și duritatea ridicate și alte proprietăți funcționale aplicabile, inclusiv potențialul ridicat de aderență la diferite substraturi și proprietățile de izolare electrică sunt atribuite pentru acest tip de material [40], [41], [42], [43]. Aceste proprietăți menționate mai sus în rășinile epoxidice pot fi manipulate pentru a atinge scopurile dorite prin încorporarea diferitelor nanoparticule care sunt așa-numitele *agenți de întărire/întăritori* [44], [45], [46], [47], [48].

Prin urmare, materialele armate cu acești aditivi de ranforsare pot găsi o largă aplicație în diverse domenii, inclusiv în industria aerospațială, de apărare și auto.

În principiu, s-a demonstrat că producția de uleiuri regenerabile și monomeri este fezabilă din punct de vedere tehnologic și capabilă să înlocuiască materii prime petrochimice. Aproape de la începutul renașterii începută la sfârșitul secolului trecut, uleiurile regenerabile au fost propuse și ca matrice compozite, iar această tendință este în continuă creștere cu rezultate promițătoare. Câțiva dintre biopolimerii și precursorii pe bază de ulei vegetal sunt în prezent disponibili comercial și există companii care oferă derivați polimerici pe bază de bio (precursori epoxidici, alchidici și poliuretanic fiind cei mai obișnuiți) pentru aplicații specifice. În unele cazuri, termorigidele pe bază de ulei natural deschid noi posibilități în anumite domenii specifice, cum ar fi aplicațiile biomedicale, care nu au fost luate în considerare pentru materialele pe bază de petrol.

1.4. Concluzii parțiale

Așadar, spre deosebire de orice altă clasă de materiale, materialele plastice durabile, cu o combinație atractivă de costuri reduse și performanțe ridicate, sunt necesare pentru a răspunde nevoilor unei populații mondiale în creștere în ceea ce privește sănătatea, locuințele, îmbrăcăminte, comunicarea, mobilitatea, mâncarea și energia. Materialele plastice joacă un rol cheie în dezvoltarea durabilă. Dezvoltarea de noi produse industriale sau procese comerciale este scopul cercetării continue atât în interesul public, cât și în cel privat.

Producția mare de materiale plastice la nivel mondial mărește eliminarea acestor materiale și duce la acumulare mare de deșeuri nedegradabile, ceea ce are ca rezultat un uriaș impact asupra mediului. Producția de materiale plastice comerciale îndeplinește cerințele de chimie ecologică pentru o producție slabă și curată prin utilizarea unor procese fără solvenți, cu utilizarea eficientă a resurselor, fără instruire cu privire la produse secundare, gestionarea deșeurilor și chiar utilizarea resurselor regenerabile.

Materialele hibride organic-anorganice nu reprezintă doar o alternativă creativă pentru proiectarea de noi materiale și compuși pentru cercetarea academică, dar caracteristicile lor îmbunătățite sau neobișnuite permit dezvoltarea unor aplicații industriale inovatoare.

2. Obiectivele cercetării

Bazat pe cercetarea bibliografică prezentată anterior și de comun acord cu conducătorul de doctorat și cu membrii comisiei de îndrumare, pentru a continua activitatea de cercetare începută cu studiile universitare de licență și cu studiile universitare de masterat, am decis ca pentru această cercetare să lărgesc orizontul agenților de modificare a proprietăților unei rășini epoxidice (Epiphen RE4020-DE4020) cu scopul valorificării experienței anterioare, din punct de vedere personal, dar și pentru a contribui la dezvoltarea bazei de date privind rezultatele modificării (prin utilizarea diverselor pulberi) proprietăților rășinii menționate dezvoltată la CCDCOMT de-a lungul a aproape douăzeci de ani de activitate.

Pentru că extractele pulverulente de resturi vegetale au fost dovedite ca fiind foarte utile în obținerea nanostructurilor, cercetarea propusă vizează utilizarea unora dintre aceste extracte pentru a uniformiza distribuția unor nanoparticule anorganice în rășina epoxidică, bazat pe faptul că nanostructurile ar putea interacționa cu pulberile vegetale, acestea din urmă asigurând flotabilitatea primelor în amestecul pre-polimeric. Cu alte cuvinte, testarea realizării unui coloid (în pre-polimer) care în urma polimerizării să asigure distribuția uniformă a nanoparticulelor.

În urmă cu un deceniu a existat o tendință mondială de studiu a polimerilor modificați cu argile (așa cum am arătat în Capitolul anterior). În plus, la CCDCOMT a existat un precedent al studiului compozitelor realizate cu matrice epoxidică (sistemul epoxidic deja menționat mai sus) și modificate cu argile pentru obținerea unor materiale cu răspunsuri tribologice superioare celor ale rășinii epoxidice. Există un avantaj al utilizării argilelor (cele de uz cosmetic) pentru modificarea proprietăților rășinilor epoxidice (și a polimerilor, în general) datorită faptului că acestea sunt compuși organic-anorganici. Astfel, componentele organice (diferite de la o argilă la alta) ar putea interacționa cu matrice epoxidică (organică) facilitând realizarea unui oarecare echilibru al componentei anorganice (în general silicați).

În acest context și plecând de la ipoteza conform căreia ar fi posibilă o interacțiune chimică între pulberile de resturi vegetale și componenta organică a argilei, ar exista mari șanse ca un polimer modificat și cu pulberi vegetale și cu argilă să permită obținerea unor rezultate mai bune în ceea ce privește distribuția nanostructurilor.

Nanostructurile utilizate pentru modificarea proprietăților rășinii epoxidice au fost cu atenție alese cunoscându-se proprietățile lor intrinseci – nano-grafit, nano-argint, nano ferită stronțică și nano carbură de wolfram. Fiecare dintre acești agenți a fost ales în urma analizei proprietăților (și a disponibilității) astfel, nano-grafitul este un material cu conductivitate electrică mare (și cu conductivitate termică mare), nano-argintul este un agent antioxidant care ar putea stabiliza amestecul de compuși organici, ferita stronțică este un material cu proprietăți magnetice remarcabile. Succesul unui astfel de compozit ar însemna obținerea unui material multifuncțional, mai ales dacă își păstrează proprietățile adezive ale rășinii epoxidice.

Scopul principal al acestei cercetări a fost, de la bun început, acela de a identifica modificările proprietăților unei rășini epoxidice (foarte studiată la CCDCOMT) în prezența pulberilor vegetale obținute prin liofilizare utilizate ca agenți care să împiedice agregarea nanoparticulelor.

O primă parte a studiului a vizat obținerea de informații referitoare la modificarea rășinii epoxidice cu argile (trei argile de uz cosmetic) și în fracții masice diferite ale acestora în compozitul final. Au fost proiectate compozite epoxi-argilă pentru trei valori ale fracției masice a argilei și a fost stabilit faptul că maniera de formare cea mai avantajoasă este aceea de a obține probe cilindrice folosind matrițe cilindrice din polipropilenă (metodă pusă la punct la CCDCOMT și pe care am utilizat-o și în studiile anterioare).

Etapele intermediare, pentru atingerea acestui prim obiectiv, au fost:

- stabilirea maselor exacte de polimer și de argilă (pentru fiecare tip de argilă și pentru fiecare fracție masică a argilei) pentru obținerea unui număr suficient de epruvete cilindrice;

Obiectivele cercetării

- stabilirea strategiei realizării amestecurilor prepolimerice pentru a evita spumarea amestecului, pe de o parte, și pentru a evita aglomerarea particulelor de argilă, pe de altă parte;
- formarea efectivă a materialelor compozite epoxi/argilă;
- consolidarea, prin tratament termic, a materialelor formate;
- extragerea epruvetelor necesare pentru testele de tracțiune (întindere), încovoiere în trei puncte (încovoiere), tribologice și fizice (absorbția de apă);
- realizarea testelor menționate mai sus, prelucrarea și interpretarea rezultatelor obținute;
- formularea concluziilor și alegerea argilei ce urmează să fie folosită în următoarele materiale.

Al doilea obiectiv a fost acela de a identifica modificările induse în ceea ce privește proprietățile materialelor de prezența pulberilor vegetale. Și acest obiectiv a fost realizat prin parcurgerea unor etape:

- stabilirea cantităților de pulberi vegetale adăugate la amestecul prepolimeric;
- formarea efectivă a materialelor, de această dată atât în forma cilindrică (amintită mai sus) cât și în forma unor plăci cu grosimea de 1mm;
- consolidarea materialelor (tratament termic) și extragerea epruvetelor necesare testelor amintite și în cazul compozitelor argilă/epoxi la care s-au adăugat teste pentru determinarea permitivității dielectrice;
- analiza statistică a rezultatelor testelor și interpretarea acestora;
- formularea concluziilor parțiale.

După cum se va arăta în Capitolul dedicat materialelor utilizate și metodelor de analiză, adăugarea pulberilor vegetale a avut (în unele cazuri) efecte neașteptate – reducerea vâscozității amestecului prepolimeric cu consecințe directe asupra decantării pulberilor adăugate. Din acest motiv, în cadrul acestui al doilea obiectiv, au mai fost formate două categorii de materiale modificate cu amidon și, respectiv, amidon și argilă, pe lângă pulberile vegetale, cu scopul de a mări vâscozitatea amestecului prepolimeric în vederea reducerii decantării. Ca și în cazurile mai sus menționate, obiectivul a fost atins prin parcurgerea următoarelor etape:

- stabilirea strategiei de dispersare a pulberilor în amestecul prepolimeric (ordinea adăugării pentru a asigura condițiile limitării decantării);
- formarea probelor (cilindrice și plane);
- extragerea epruvetelor, după consolidarea prin tratament termic;
- realizarea testelor (enumerată și mai sus);
- analiza statistică a rezultatelor obținute în urma testelor și interpretarea acestora;
- formularea concluziilor parțiale.

Etapele parcurse pentru atingerea acestui obiectiv au fost:

- stabilirea cantităților necesare de material pentru a asigura formarea numărului impus de epruvete necesare testelor prevăzute;
- realizarea amestecului de nanostructuri (mecanic);
- stabilirea strategiei de dispersie a nanostructurilor;
- formarea materialelor (cilindri și plăci) și consolidarea acestora;
- extragerea epruvetelor.

2.1. Concluzii parțiale

Începutul cercetării pornește de la stabilirea corectă a obiectivelor, care este o primă etapă și foarte importantă. Obiectivele clare și bine stabilite duc la o cercetare calitativă și cu rezultate pe măsura așteptărilor. La fel, o etapă foarte importantă este documentarea și studierea a cât mai multor articole și lucrări din domeniu.

3. Formarea materialelor compozite polimerice

3.1. Observații generale

Rășinile epoxidice au rezistență superioară, sunt foarte aderente și prezintă contracție scăzută la formare. Cu toate acestea, peste 90% din producția de rășini epoxidice la nivel mondial o reprezintă rășinile epoxidice cu polimerizare prin reacții de condensare care implică bisfenol A (BPA), care este considerat a fi un material toxic și dăunător pentru mediu [49]. Având în vedere acest lucru, cercetătorii au depus multe eforturi pentru sintetizarea rășinilor epoxidice din alternative pe bază de biocomponente, mai degrabă decât BPA. În consecință, prepolimerii epoxidici au fost sintetizați din alte materii prime, cum ar fi cardanol epoxidat [50], izosorbid [51], acid galic [52], taninuri [53] și uleiuri vegetale (în special uleiul de soia) [54], [55].

3.2. Etapele de formare a polimerilor

Pentru realizarea acestui studiu polimerul utilizat a fost rășina epoxidică – sistemul epoxidic bi-component – Epiphen RE4020-DE4020 (așa după cum menționam, încă din introducere, RE4020 este baza sau *rășina* și DE4020 este *întăritorul*). Amestecul acestor două substanțe lichide (în rata masică sau volumică recomandată de producător) are un timp de gel de aproximativ patruzecișicinci de minute) constituie amestecul prepolimeric, în volumul căruia se desfășoară reacții chimice ce conduc la polimerizare (producătorul declară un timp de polimerizare completă de aproximativ douăzecișipatru de minute). După cele patruzecișicinci de minute (timpul de gel) amestecul este foarte vâscos și nu mai poate fi manevrat pentru turnare sau alte operațiuni.

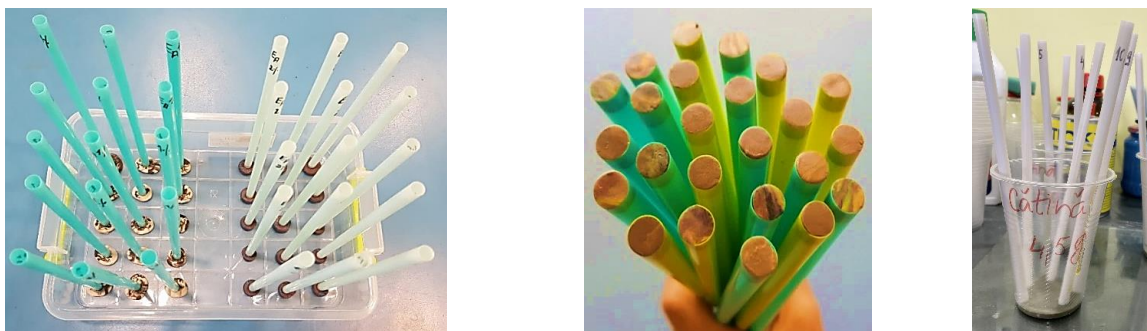


Fig. 1. Matrițe din tuburi din polipropilenă cu dopuri de plastilină

După închiderea acestora (la un capăt), tuburile au fost fixate cu plastilină pe un recipient în care a fost turnată ceară topită printre acestea.



Fig. 2. Matrițe din foi de sticlă și cauciuc

După douăzeci și patru de ore, materialele compozite au fost extrase din tuburile de polipropilenă, precum și din matrițele din foi de sticlă și au fost supuse unui tratament termic de consolidare. Acesta constă în introducerea materialelor polimerizate în etuva BINDER (cu aer

circulant) și aplicarea unui program termic controlat, constând din încălzirea incintei etuvei până la temperatura de 60°C, menținerea timp de opt ore, creșterea temperaturii până la 80°C, cu menținerea temperaturii două ore și în final ultima etapă a constat din încălzirea până la temperatura de 90°C, timp de o oră.

3.3. Materiale polimerice modificate

În vederea formării materialelor modificate cu trei tipuri de argilă s-au parcurs etapele descrise anterior. Rășina epoxidică E a fost modificată cu trei tipuri de argilă (argilă neagră, argilă albă și argilă roșie) în proporție de 5%, 10% și 15% (fracții masice).

Argila folosită este de uz cosmetic, dar cu proveniență diferită: argila neagră este colectată de la Marea Moartă, argila vulcanică roșie din Maroc și argila albă din Iordania.

Pentru a identifica corect materialele polimerice modificate și nemodificate, după extragerea din matriță, acestea au fost codificate. Materialul polimeric nemodificat, adică martorul este M00. Materialele polimerice modificate cu argilă neagră: 5% (M01), 10% (M02) și 15% (M03). După care, urmează materialele polimerice modificate cu argilă roșie, la fel în ordinea specificată mai sus: M04, M05, M06. Și în final polimerii modificați cu argilă albă: M07, M08, M09.

Materialele polimerice modificate cu argile (neagră, roșie, albă) au fost supuse la mai multe încercări, mecanice (tracțiune, încovoiere, compresiune), tribologice și termice. În continuare, în polimerii modificați cu alți aditivi am folosit argila neagră. Urmează să analizăm ce proprietăți ale materialului polimeric s-au modificat, dar în primul rând s-a folosit argila ca să împiedice aglomerările în materialul polimeric format.

După același principiu de lucru, dar cu alți modificatori am format un set nou de materiale, în care am adăugat pulberi vegetale (rodie, strugure, cătină, kiwi), amidon și argila neagră (de la Marea Moartă) la rășina epoxidică nemodificată.

Materialele polimerice modificate cu pulberi vegetale au fost codificate de la M10 până la M21. Prin urmare, M10 este rășina epoxidică modificată cu pulbere din cătină, M11 este rășina epoxidică modificată cu pulbere de cătină și amidon, după care M12 reprezintă rășina epoxidică modificată cu pulbere de cătină, amidon și argilă neagră.

Cu M13, M14, M15 am notat rășina epoxidică modificată cu pulbere de kiwi, apoi kiwi și amidon, după care kiwi, amidon și argilă. În continuare, M16-M18 reprezintă rășina epoxidică modificată cu pulbere de rodie și de la M19-M21, reprezintă rășina epoxidică modificată cu pulbere de strugure, conform procedurii de mai sus.

3.4. Concluzii parțiale

Astfel, începutul cercetării de față a pornit de la ideea modificării rășinii epoxidice (Epiphen RE4020-DE4020) cu un component organic-anorganic de trei tipuri, și anume argila neagră, roșie și albă (de uz cosmetic). Aceasta a fost adăugată în componenta A în cantități diferite și anume 5%, 10% și 15%.

În a doua etapă, am format materiale cu pulberi vegetale (cătină, kiwi, rodie, strugure,) la care am adăugat argila neagră și amidon de cartof. Rolul amidonului fiind împiedicarea depunerii pulberii adăugate în momentul turnării materialului.

În a treia etapă de formare a materialelor, am adăugat argila neagră, amidon, pulberi vegetale și un amestec nano (argint, carbură de wolfram, ferită stronțică, grafit).

Introducerea acestor modificatori a avut ca scop modificarea proprietăților materialului polimeric obținut la final. Urmărirea acestor modificări se va face prin testarea epruvetelor din fiecare material la teste mecanice (tracțiune, încovoiere), analiza structurală a acestora, absorbția de apă, ca în final să realizez o imagine în ansamblu despre cum au influențat agenții modificatori față de referință.

4. Materiale polimerice modificate cu argile

4.1. Observații generale

Există o diversitate de încercări mecanice, acestea urmăresc determinarea comportării materialelor la: compresiune, tracțiune, încovoiere, răsucire, forfecare, uzură sau presiune de contact. Acestea se pot realiza în condiții statice sau dinamice, la temperatura mediului, la temperaturi ridicate sau temperaturi scăzute, precum și în medii corozive.

4.2. Analiza structurală

În cazul polimerilor este cunoscut faptul că există trei tipuri de răspunsuri mecanice – comportament rigid (fragil) ce corespunde polimerilor termorigizi, comportament elastic ce corespunde elastomerilor (tot polimeri termorigizi) și comportamentul caracteristic polimerilor termoplastici, un comportament elasto-plastic care este asemănător comportamentului metalelor.

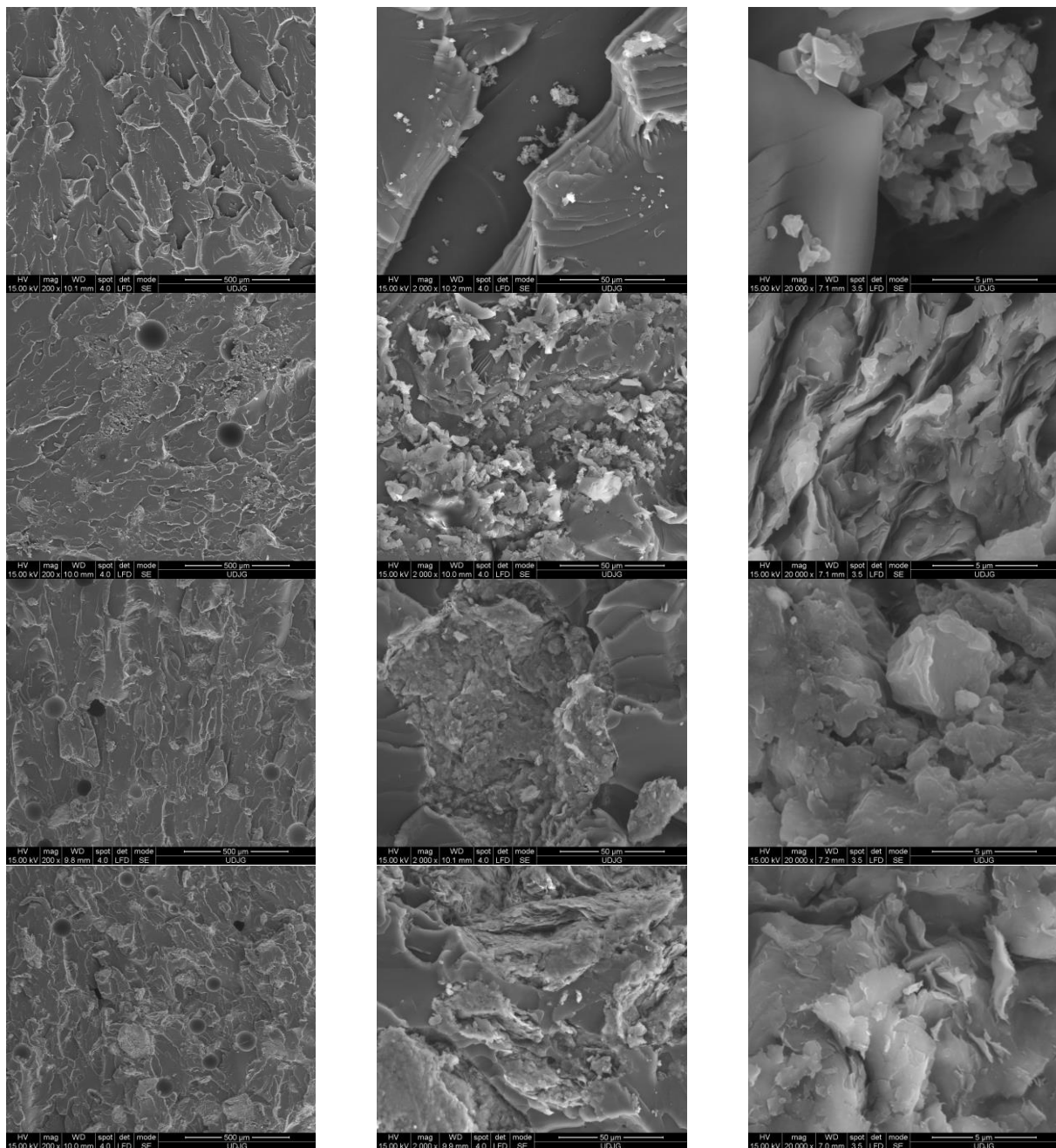


Fig. 3. Analiza structurală a materialelor M00-M03

În fig. 3 sunt redată micrografiile SEM ale materialelor modificate cu argilă neagră (la cele trei concentrații menționate în Capitolul anterior).

În fig. 4., păstrând șablonul stabilit anterior (adică micrografiile SEM ale rășinii epoxidice pe prima linie) sunt prezentate micrografiile materialelor modificate cu argilă roșie – așa după cum am precizat în Capitolul anterior este vorba de aceleași valori ale concentrației argilei.

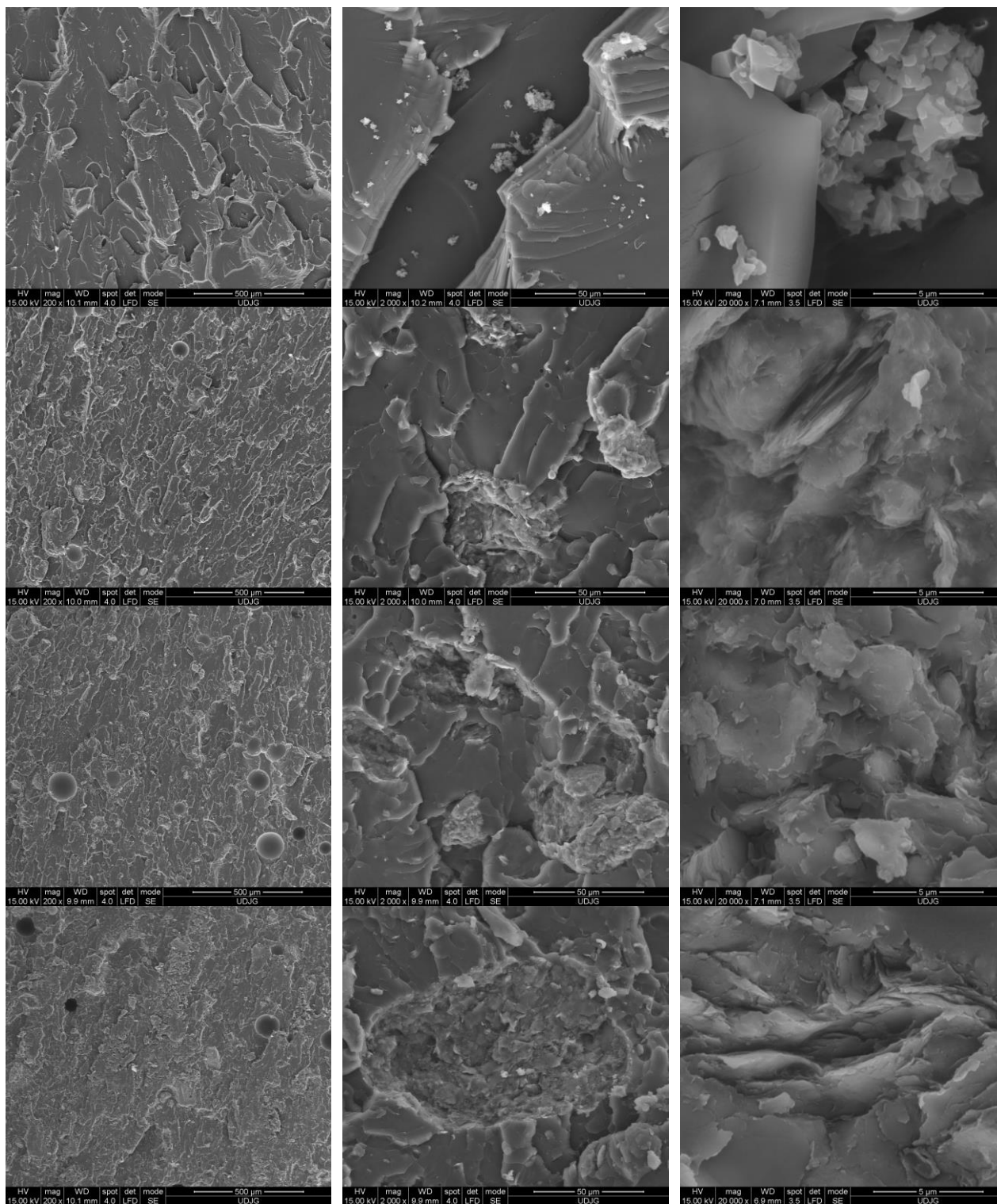


Fig. 4. Analiza structurală a materialelor M00, M04-M06

La o primă analiză, se poate observa aspectul diferit al aglomerărilor de argilă (comparativ cu cazul argilei negre – fig. 3.). În cazul imaginilor cu cea mai mică mărire (coloana din stânga) pot fi observate fragmentări mai fine ale insulelor polimerice (tot comparativ cu

compozitele obținute cu argilă neagră), ceea ce înseamnă, sau o mai bună dispersie a argilei, sau alt tip de reacții chimice ale fazei organice a argilei cu matricea polimerică.

În fig. 5. este redată analiza structurală a materialelor polimerice modificate cu argilă albă (M07-M09). Micrografiile SEM sunt prezentate pentru aceleași mărimi ca și în cazul materialelor formate cu celelalte două tipuri de argilă și pe prima linie este păstrată secvența de micrografii SEM a rășinii epoxidice.

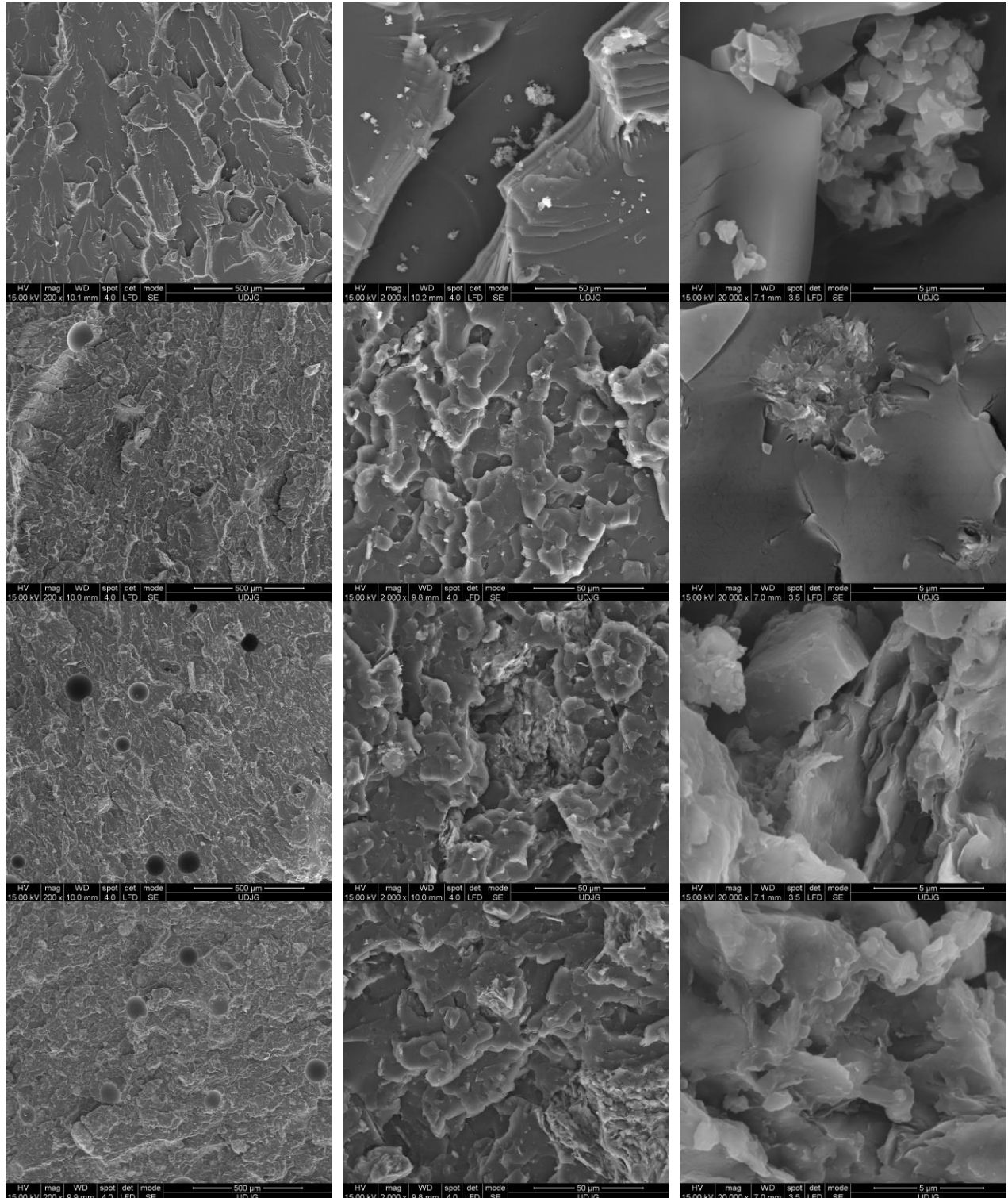


Fig. 5. Analiza structurală a materialelor M00, M07-M09

4.3. Concluzii parțiale – analiza structurală

- pentru analiza SEM au fost selectate epruvete fracturate în urma încovoierii în trei puncte care să aibă suprafața de fracturare cât mai plană, pentru a permite identificarea diferențelor morfologice;
- fractura apare, cu siguranță, în vecinătatea planului care include direcția încărcării și depinde de numărul *defectelor* din planul sau din vecinătatea planului respectiv;
- analiza relevă diferențe morfologice ale matricei polimerice asemănătoare ca aspect, dar diferite ca dimensiuni în funcție de tipul de argilă utilizat pentru modificarea proprietăților rășinii epoxidice;
- nu a existat un control al alegerii epruvetei din care să fie obținute probele pentru analiza SEM (de exemplu aceeași epruvetă din lot pentru toate materialele), pentru că acest control ar fi însemnat renunțarea la apropierea de planeitate a suprafeței analizate;
- o alegere de tipul celei prezentate mai sus, ar fi permis și o analiză a morfologiei suprafețelor în funcție de momentul turnării probei (am realizat acest tip de analiză în cazul rezultatelor testelor mecanice);
- analizele prezentate mai sus, nu reprezintă nici pe departe o analiză exactă a materialelor formate, ci doar oferă o imagine statistică – o singură probă dintr-o epruvetă oarecare a unui material și în condițiile în care aria suprafeței investigate este mult mai mică decât aria secțiunii transversale a epruvetei.

4.4. Analiza proprietăților mecanice ale materialelor polimerice modificate cu argile

4.4.1. Teste de tracțiune

Rezistența la tracțiune poate fi definită ca tensiunea (efortul) maximă pe care o poate tolera un obiect înainte de rupere. În obiectele fragile, valoarea maximă a rezistenței la tracțiune este aproape de punctul de curgere, însă valoarea este mai mare la materialele ductile.

În fig. 6. sunt redată curbele efort-deformație pentru fiecare epruvetă de rășină epoxidică testată și, de asemenea, curba medie a comportamentului rășinii epoxidice. Ceea ce este foarte important de menționat, este faptul că pe prima parte a curbei toate epruvetele au același răspuns, diferențele apărând abia după încheierea regimului liniar.

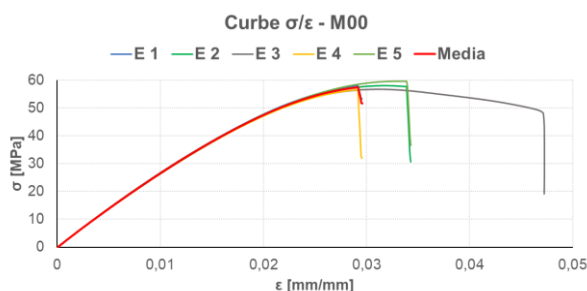


Fig. 6. Curbe σ/ϵ - material polimeric nemodificat

Cum poate fi observat (pentru epruveta 3) apare și un semnificativ pasaj de descreștere a modulului de elasticitate înainte de rupere. Epruvetele 1, 2 și 5 se rup la aceeași deformație, în timp ce epruveta 4 cedează la cea mai mică valoare a deformației. Aceste diferențe – care nu afectează răspunsul elastic, se pot datora eventualelor neomogenități ale epruvetelor (intruziuni gazoase, insuficientă polimerizare, mici variații ale dimensiunilor epruvetelor – tuburile de polipropilenă fiind destul de deformabile). Ce este cel mai important, este faptul că în regimul de răspuns elastic toate epruvetele răspund identic și valoarea maximă a efortului este în jurul valorii de 60MPa și corespunde unei alungiri de 3mm a epruvetelor.

În fig. 7. sunt redată curbele individuale ale testelor efectuate pe epruvetele realizate din compozitele modificate cu argilă neagră. Am păstrat aceeași scară (în ceea ce privește tensiunea) pentru a facilita comparația cu răspunsul rășinii epoxidice. În ceea ce privește

deformația, scara este modificată pentru că aceste materiale sunt mai rigide.

Ca și în cazul testelor pe epruvete de rășină epoxidică, se poate observa (pentru toate cele trei materiale) răspunsul identic al epruvetelor în zona regimului elastic (cu o mică dispersie în cazul materialului M01). Și, de această dată, deformațiile la care apar rupele sunt diferite (nu în mod esențial) cu excepția materialului M03 la care epruveta 5 prezintă o alungire semnificativ mai mare. Ceea ce este interesant, este faptul că pentru materialele cu 5% și 10% argilă neagră tensiunea maximă este de aproximativ 30MPa, în timp ce, pentru materialul cu 15% argilă neagră valoarea acestui parametru este de aproximativ 40MPa.

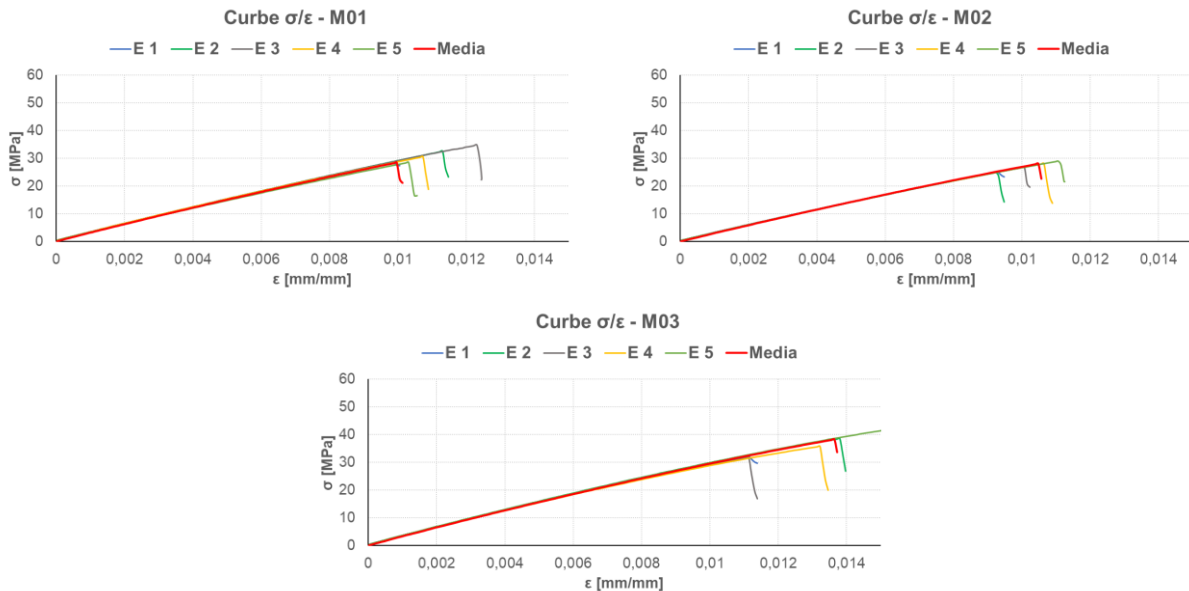


Fig. 7. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu argilă neagră 5%, 10%, 15%

În fig. 8. sunt prezentate (în sistemul utilizat mai sus) curbele tensiune-deformare individuale ale epruvetelor din materialele M04-M06, adică materialele modificate cu argilă roșie. Și în acest caz, dispersia datelor experimentale este foarte mică (mai ales în regimul elastic), diferențele de comportament apărând în ceea ce privește ruperea (deformația sau alungirea la rupere). Ca și în cazul materialelor modificate cu argilă neagră, deformațiile sunt mai mici decât în cazul rășinii epoxidice.

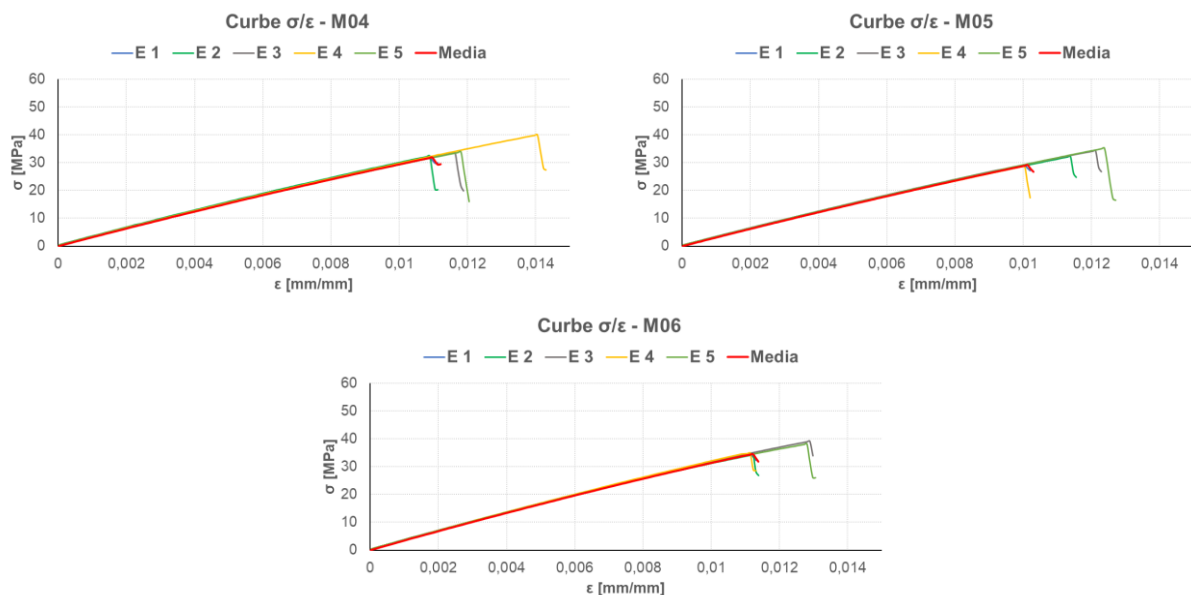


Fig. 8. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu argilă roșie 5%, 10%, 15%

În fig. 9. sunt redată comportările individuale ale epruvetelor testate la întindere ale materialelor modificate cu argilă albă. Așa, după cum precizăm în cadrul secțiunii dedicate analizei structurale, în cazul acestei argile apar cele mai importante modificări morfologice ale polimerului. Se poate observa faptul că, spre deosebire de celelalte două categorii de materiale analizate, în acest caz, răspunsurile pentru concentrațiile mici sunt diferite, valoarea cea mai mică a tensiunii medii fiind înregistrată pentru materialul cu 10% argilă albă (și cea mai mică valoare înregistrată pentru materialele analizate).

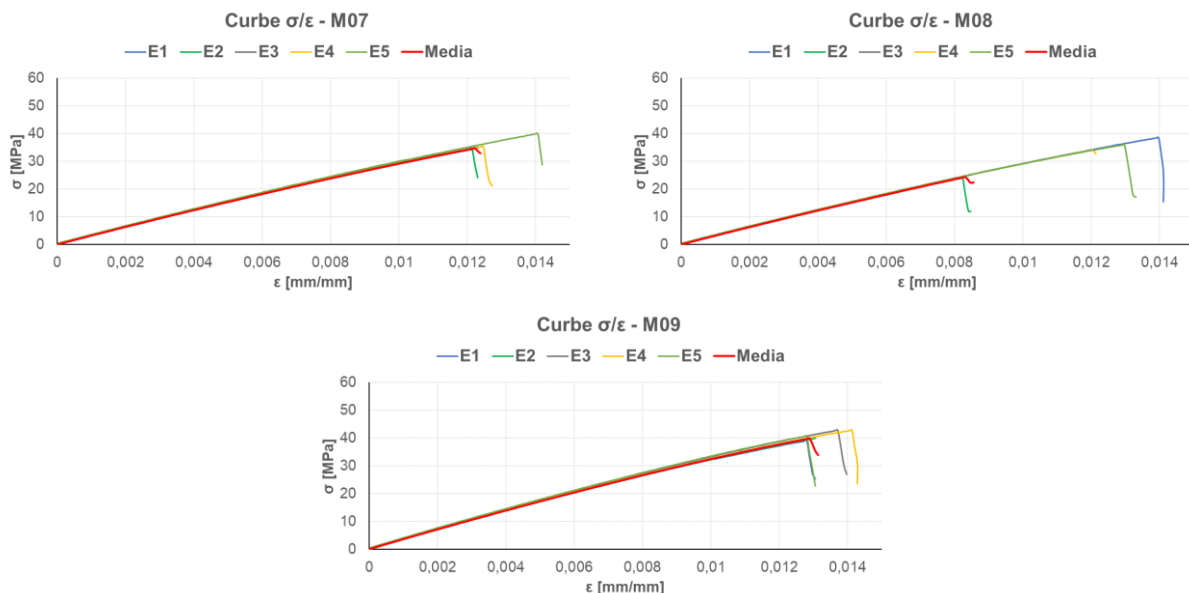


Fig. 9. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu argilă albă 5%, 10%, 15%

Analizând datele din fig. 10. se poate constata faptul că, între materialele modificate cu argilă, răspunsurile cele mai bune corespund concentrației celei mai mari a agentului de modificare, în toate cele trei cazuri.

Analizând datele prezentate în fig. 7. – fig. 9. este evident faptul că epruvetele testate s-au rupt la momente diferite și pe un lot de cinci epruvete nu se poate realiza o analiză statistică exhaustivă.

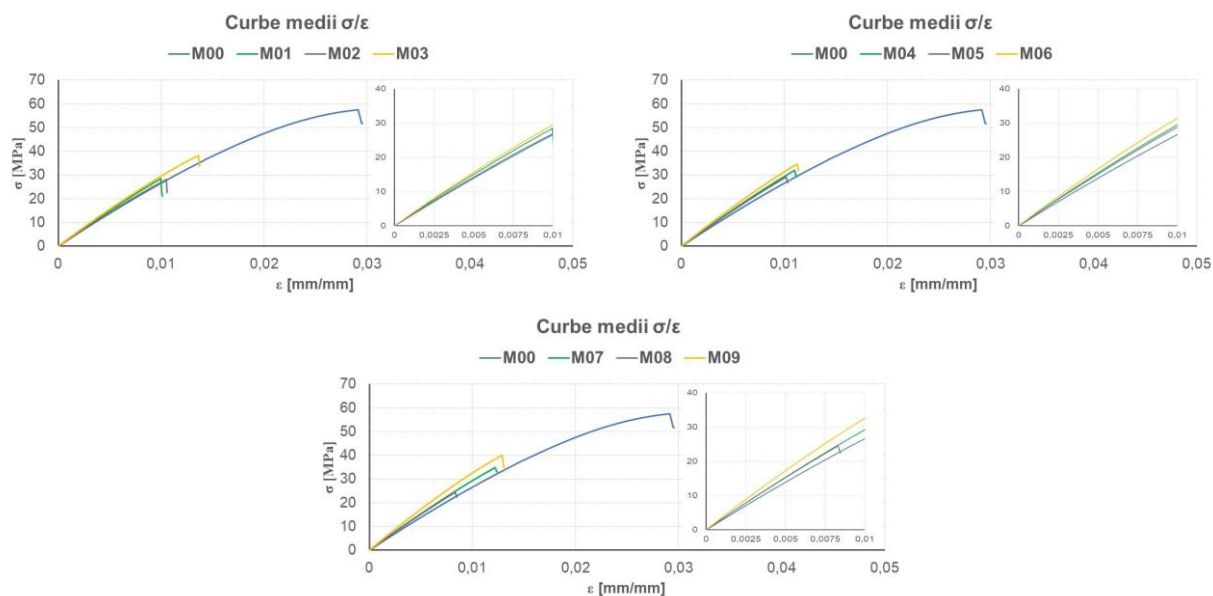
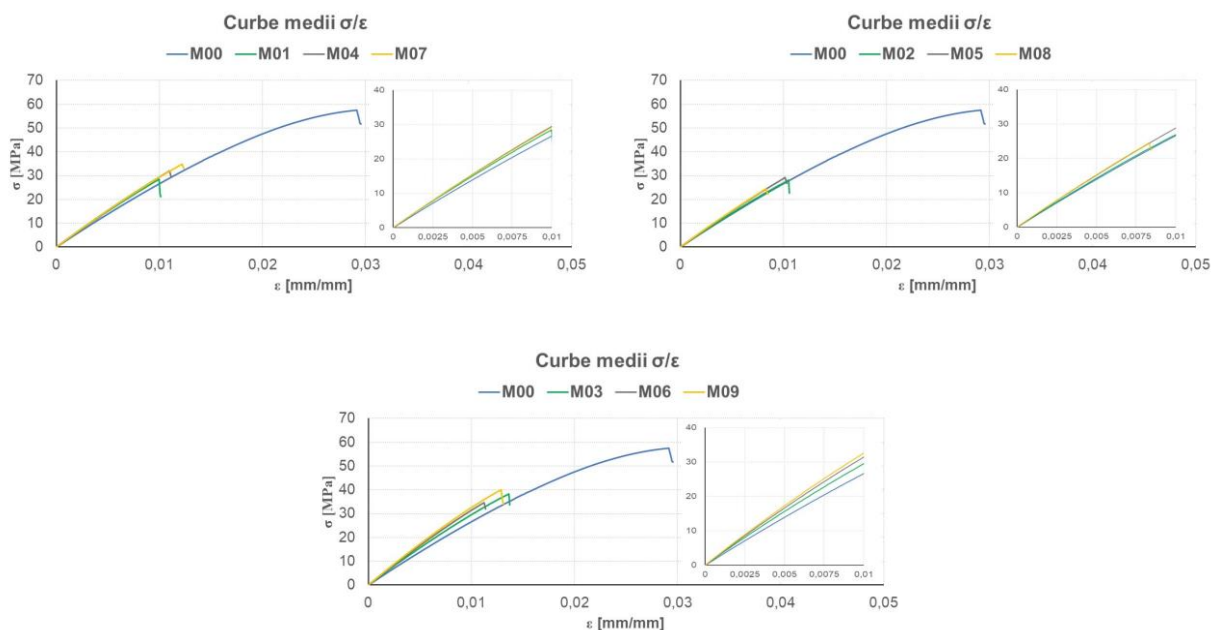


Fig. 10. Curbe medii σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu argile

Tabelul 1. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu argile

	M00	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
E[GPa]	2,76	3,07	2,89	3,18	3,14	3,07	3,39	3,13	3,10	3,52
E[%]	100	111,23	104,71	115,21	113,76	111,23	122,82	113,40	112,31	127,53

Pentru a continua analiza – în fig. 11. – sunt redate curbele tensiune/deformație medii pentru materialele formate și testate dar, de această dată criteriul este concentrația agentului de modificare – 5% pentru materialele M01, M04, M07; 10% pentru materialele M02, M05, M08; 15% pentru materialele M03, M06 și M09.

**Fig. 11.** Curbe medii σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu argile

Comparativ cu materialul matricei, toate materialele modificate cu argile se rup *mai devreme* – acestea din urmă se rup atunci când deformația ϵ este de aproximativ 0,01 sau ușor mai mare, în timp ce, rășina epoxidică are o deformație de aproximativ 0,03. În termeni de alungire, pentru materialele modificate valoarea acesteia la rupere (medie) este de aproximativ 1mm, în timp ce, pentru rășina epoxidică valoarea alungirii la rupere (medie) este de 3mm. Cu siguranță, deci, materialele modificate sunt mai rigide.

4.4.1.1. Concluzii – teste de tracțiune

- materialele modificate cu argile (compozite) au un comportament elastic, în general, mai bun decât cel al rășinii epoxidice, în condițiile în care domeniul alungirilor este redus semnificativ, chiar dacă rășina epoxidică are un comportament elasto-plastic (după regiunea elastică);
- cele mai bune răspunsuri elastice ale materialelor modificate cu argile (mai bune și decât răspunsul rășinii epoxidice) se obțin în cazul concentrației maxime a agentului de modificare (argilă) și indiferent de natura acesteia – așa după cum se poate observa și din fig. 12.;
- valorile modulului de elasticitate date de aplicația software sunt ușor mai mari, deoarece aceste valori sunt determinate pentru fiecare epruvetă pe tot domeniul (până la rupere) și acest mod de calcul conduce la o dispersie mai mare a datelor mediate;
- valorile modulului de elasticitate al materialelor modificate cu 15% argilă sunt mai mari decât valorile modulelor de elasticitate ale tuturor celorlalte materiale – peste 15% pentru argila

neagră, peste 22% pentru argila roșie și peste 27% pentru argila albă (toate acestea fiind evaluate în raport cu modulul de elasticitate al rășinii epoxidice);

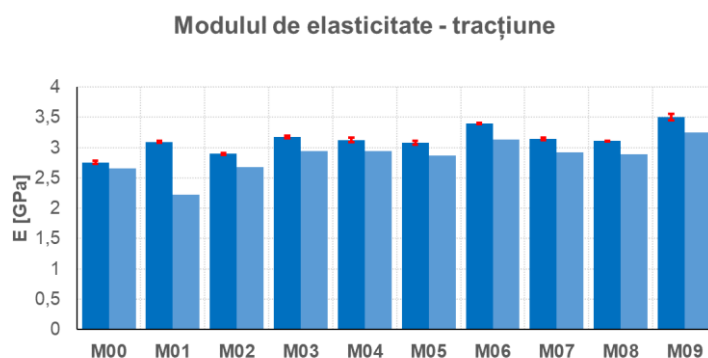


Fig. 12. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu argile

- faptul că valorile modulelor de elasticitate sunt mari, deși concentrația argilei este mare (în materialele menționate mai sus), ceea ce înseamnă o densitate mai mare a defectelor (particulele de argilă) poate fi asociat unei interfaze matrice/argilă de mai bună calitate datorate unor eventuale reacții chimice dintre faza organică a argilei și matricea epoxidică.

4.4.2. Teste de încovoiere

Modulul de încovoiere este calculat ca tendința unui material de a rezista la încovoiere [56]. Modulul de încovoiere este obținut din panta graficului încărcare/deplasare produs de un test de încovoiere și este măsurat ca o consecință a modificărilor tensiunii în raport cu deformarea. În general, modulul de încovoiere sau modulul de elasticitate este echivalent cu modulul de tracțiune sau modulul Young, dar aceste valori pot fi diferite în cazul materialelor polimerice. Rezistența la încovoiere este definită ca fiind capacitatea unui material de a rezista forțelor de încovoiere, care sunt aplicate perpendicular pe axa longitudinală [57].

Fiecare material polimeric nemodificat și modificat cu argile, testat la încovoiere, va fi analizat mai detaliat în continuare. În fig. 13. sunt redate curbele corespunzătoare celor cinci epruvete testate pentru materialul M00 (rășina epoxidică). Se poate observa că pentru toate epruvetele testate curbele încărcare/deplasare prezintă o zonă liniară (regimul elastic) urmată de o zonă asemănătoare unui comportament elasto-plastic. O singură epruvetă (E3) se rupe în regimul elastic. Încărcarea maximă la încovoiere este de 350N, cu o deplasare maximă până la 7mm, la epruvetele E4 și E5. Însă, deplasarea medie înregistrată dintre cele cinci epruvete testate este de 3mm, iar încărcarea medie este de 250N. Ca și în cazul testelor de întindere (tracțiune) media este calculată în raport cu prima rupere a unei epruvete.

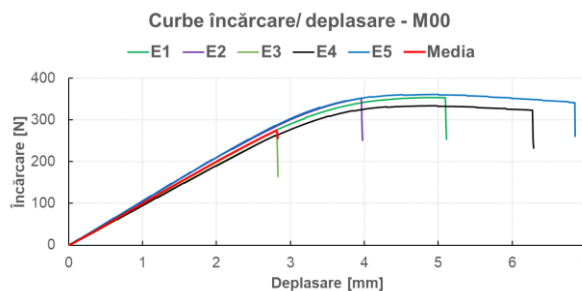


Fig. 13. Curbe încărcare/deplasare - material polimeric nemodificat M00

Nici rășina epoxidică nu este lipsită de defecte (după cum am arătat în secțiunea dedicată analizei structurale) – pot apărea structuri cristaline, fie datorită cristalizării naturale, fie preexistenței unor impurități în vasele de amestec.

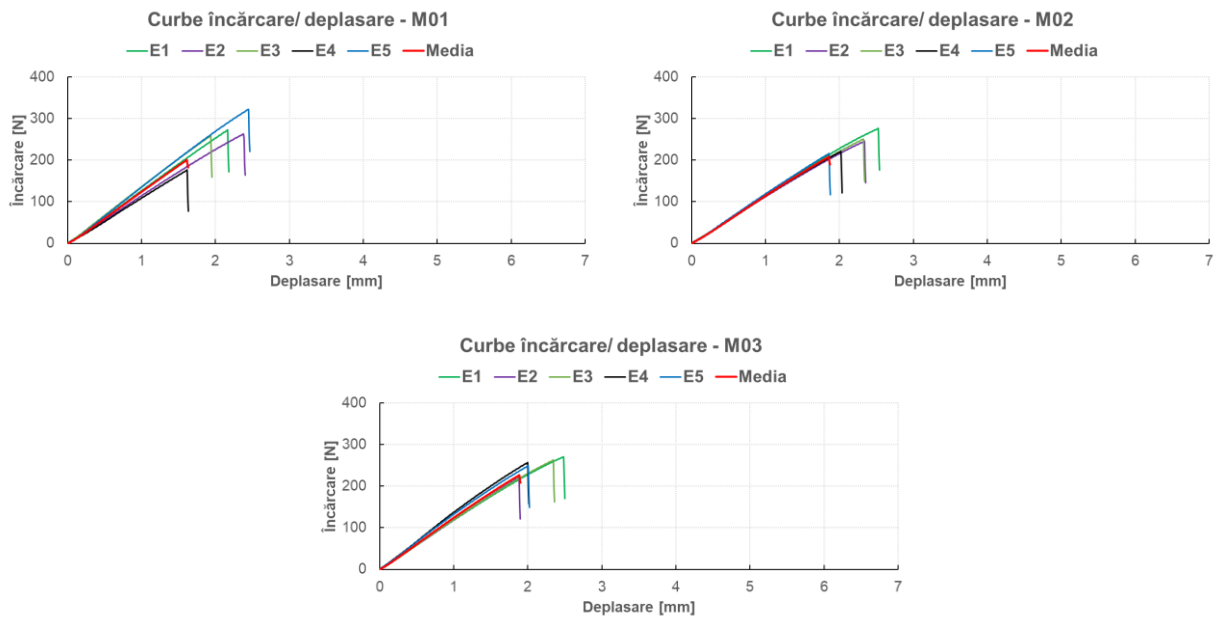


Fig. 14. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argilă neagră 5%, 10%, 15%

În fig. 14. sunt prezentate curbele individuale (încărcare/deplasare) și curbele medii ale epruvetelor testate la încovoiere în trei puncte ale materialelor modificate cu argilă neagră. O primă observație este legată de faptul că (aidoma rășinii epoxidice) există o dispersie mai mare a datelor experimentale în domeniul elastic.

În ceea ce privește materialele modificate cu argilă roșie – fig. 15. – situația este diferită deoarece cea mai mare dispersie a datelor experimentale (pentru încovoiere) este evidentă în cazul concentrației de 15% și cea mai mică dispersie a datelor corespunde concentrației de 10%.

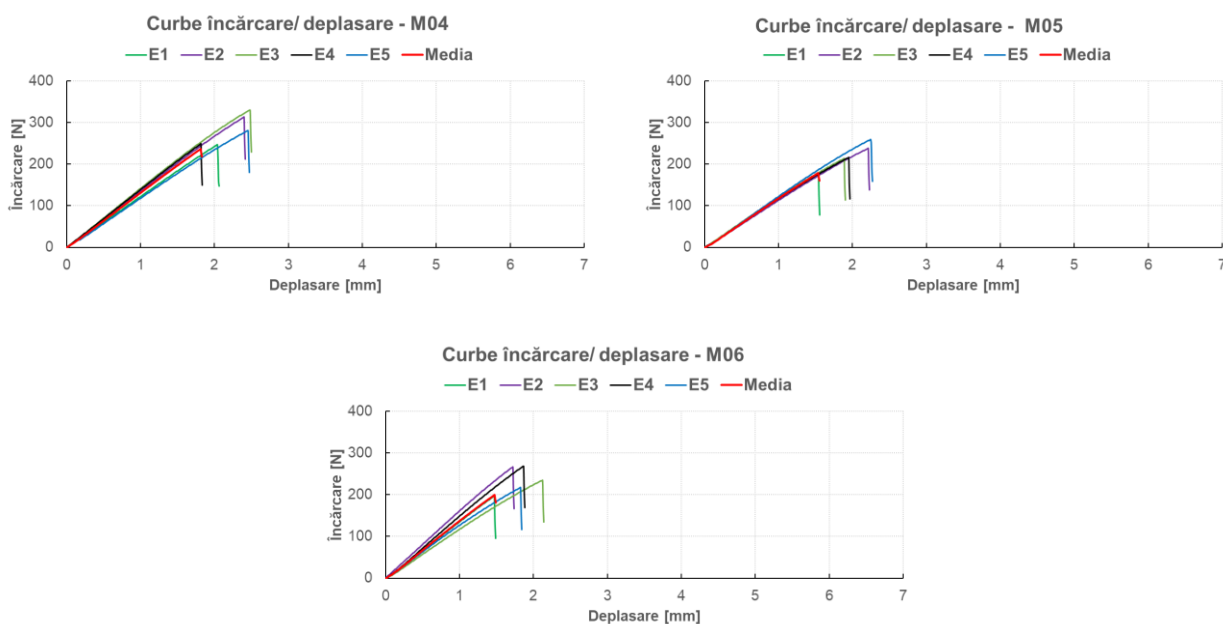


Fig. 15. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argilă roșie 5%, 10%, 15%

În cazul materialelor modificate cu argilă albă (fig. 16.) dispersia datelor este mai mică și se reduce odată cu creșterea concentrației agentului de modificare. Se poate observa o reducere a încărcării la care apare prima rupere a unei epruvete odată cu creșterea concentrației argilei. Această observație este valabilă și pentru materialele modificate cu argilă roșie. În cazul materialelor modificate cu argilă neagră încărcarea corespunzătoare primei ruperi crește cu creșterea concentrației agentului de modificare.

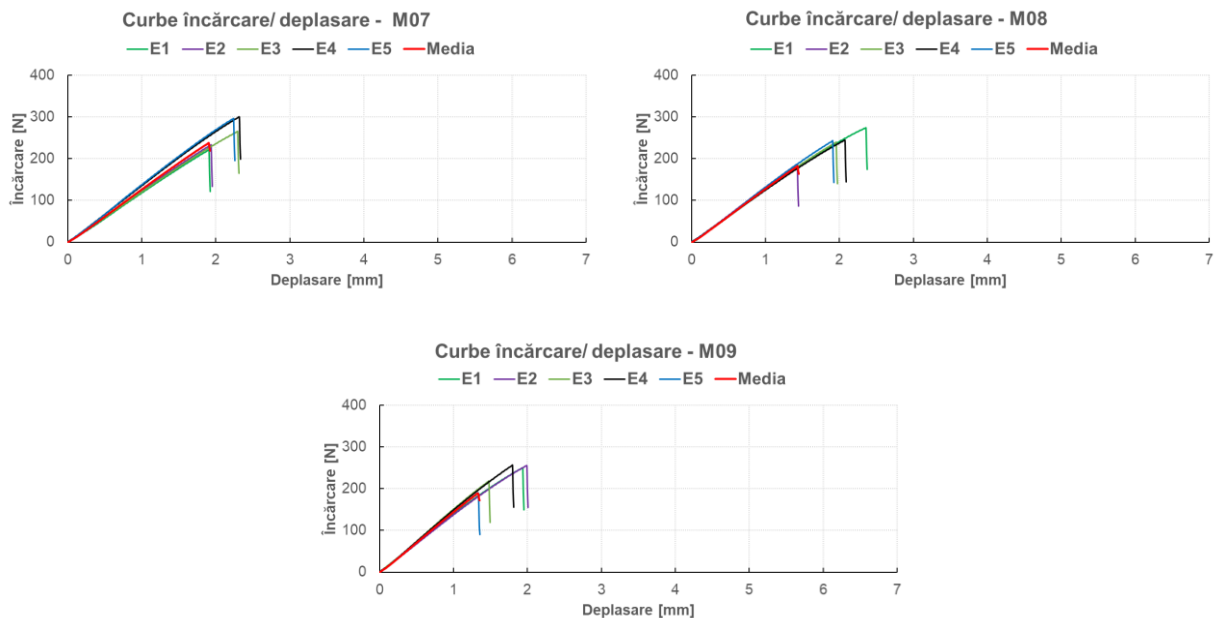


Fig. 16. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argilă albă 5%, 10%, 15%

Ca și în cazul testelor de tracțiune, pentru a avea o imagine de ansamblu al rezultatelor testelor de încovoiere în trei puncte, o analiză a comportamentului mediu la încovoiere pentru materialele studiate este prezentată în fig. 17. O astfel de analiză permite identificarea efectului concentrației agentului de modificare în rețeaua polimerului.

Se poate observa o reducere a flexibilității probelor odată cu creșterea concentrației argilei (indiferent de natura ei) măsurabilă prin deplasarea la care se produce prima rupere.

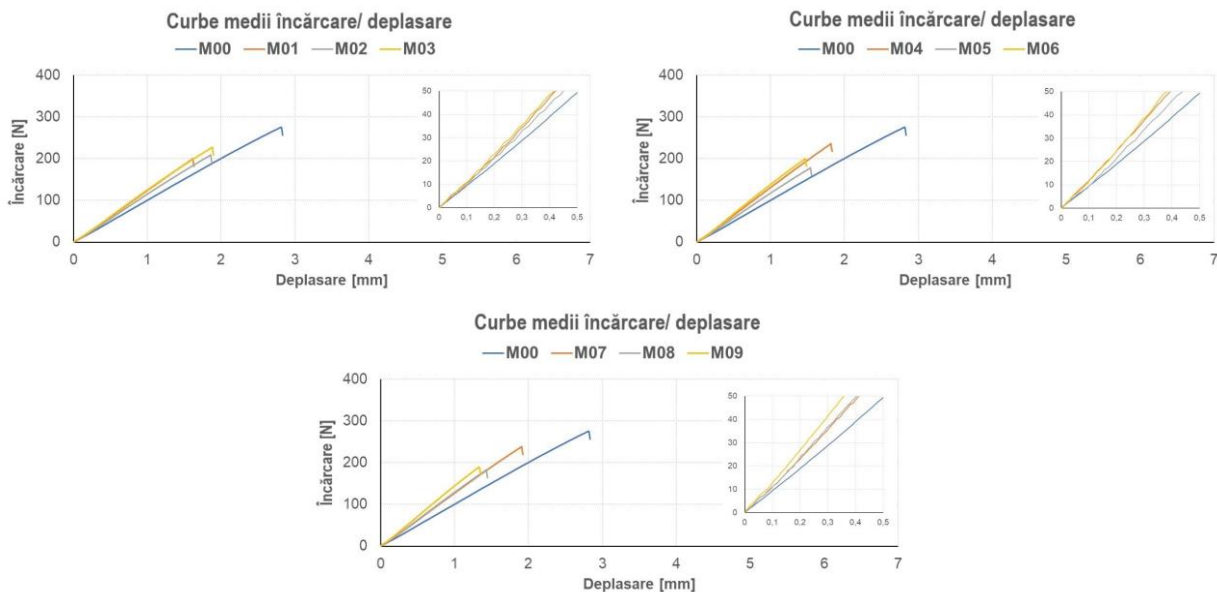


Fig. 17. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argile

În tabelul 2. sunt prezentate modulele de elasticitate aparente la încovoiere ale materialelor modificate cu argile și, prin comparație, creșterile procentuale ale acestui parametru comparativ cu valoarea sa pentru rășina epoxidică.

Tabelul 2. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu argile

	M00	M01	M02	M03	M04	M05	M06	M07	M08	M09
E[GPa]	2,77	3,49	3,22	3,53	3,63	3,28	3,30	3,56	3,58	4,02
E[%]	100	125,99	116,25	127,44	131,05	118,41	119,13	128,52	129,24	145,13

Se poate observa, că cea mai mare creștere a modului de elasticitate la încovoiere este înregistrată pentru materialul M09 (modificat cu 15% argilă albă). Reducerea deplasării poansonului (în fapt, deformarea epruvetei) odată cu creșterea concentrației agentului de modificare semnalizează materiale mai rigide.

În fig. 18. este realizată analiza comparativă a comportamentelor medii ale materialelor modificate cu argile. De această dată, criteriul de comparație este concentrația agentului de modificare (argilei). Se poate observa faptul că materialele modificate cu argilă albă au cele mai bune răspunsuri elastice.

Materialele modificate cu argilă neagră dau cele mai bune rezultate medii pentru concentrațiile de 10% și 15%, atât în ceea ce privește încărcarea (la prima rupere) și deformarea (la prima rupere). În ceea ce privește constanta elastică (amintită mai sus pentru analogie), argila albă produce materialele cu cel mai bun răspuns, indiferent de concentrație.

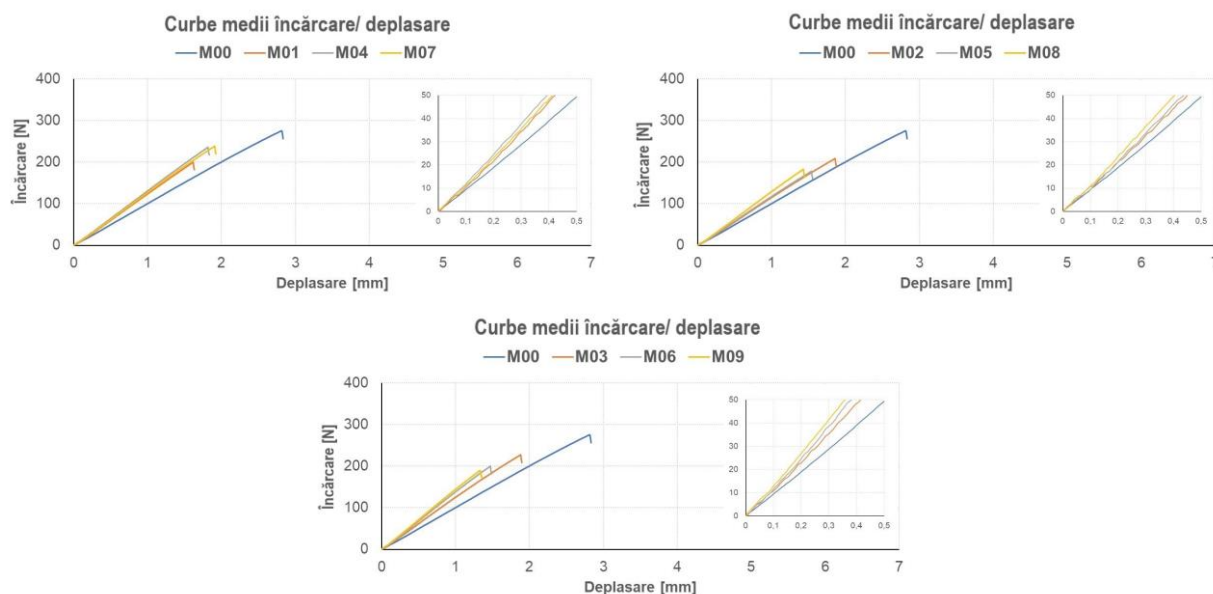


Fig. 18. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu argile

4.4.2.1. Concluzii parțiale – încovoiere în trei puncte

- ca și în cazul testelor de tracțiune, testele de încovoiere în trei puncte, indică o creștere a rigidității materialelor formate prin modificarea rășinii epoxidice cu cele trei tipuri de argile și cele trei concentrații ale argilei;
- materialele sunt mai fragile, dar pe zonele liniare valorile modulelor aparente de elasticitate la încovoiere sunt mai mari decât valoarea aceluiași modul corespunzătoare rășinii epoxidice, așa după cum se poate observa în fig. 19.;
- în cazul testelor de încovoiere, cele mai mari valori ale modului de elasticitate corespund valorilor celor mai mari ale concentrației agentului de modificare (argilă);

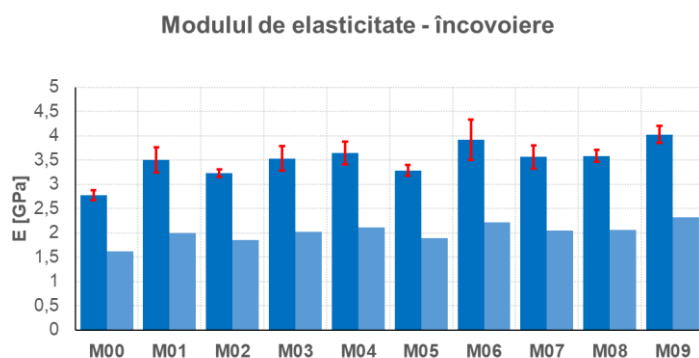


Fig. 19. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu argile

- ca și în cazul rezultatelor obținute pentru testele de tracțiune, valorile modulelor de elasticitate la încovoiere determinate în mod automat de aplicația soft-ware care controlează mașina de teste, sunt mai mari decât valorile modulelor de elasticitate determinate pe curbele medii corespunzătoare fiecărui material testat (cu albastru mai deschis în fig. 19.);
- cea mai importantă creștere a acestui parametru (cu peste 45% față de rășina epoxidică) se obține în cazul materialului M09 (15% fracție masică de argilă albă).

4.5. Concluzii – materiale modificate cu argile

- prezența argilelor în matricea polimerică produce modificări morfologice observabile în micrografiile SEM realizate în secțiunile de rupere ale epruvetelor testate la încovoiere în trei puncte;
- aceste modificări morfologice au două cauze principale – prezența granulelor fazei anorganice a argilei, care poate determina o polimerizare orientată (semicristalizare) cu consecințe asupra creșterii rigidității materialului și, pe de altă parte, eventualele interacțiuni chimice dintre faza organică a oricăreia dintre cele trei argile cu amestecul prepolimeric, care poate conduce la o interfață de mai bună calitate între polimer și agentul de modificare;
- din punct de vedere mecanic – polimerul are o structură amorfă și, din acest punct de vedere, ar fi un material omogen și izotrop, adăugarea agenților de modificare este echivalentă cu plasarea unui număr foarte mare de defecte în acel material omogen și izotrop cu consecințe evidente asupra reducerii performanței mecanice a acestuia;
- rezultatele obținute, atât în ceea ce privește testele de întindere, cât și în ceea ce privește testele de încovoiere, arată că cele mai bune răspunsuri coincid cu utilizarea celei mai mari concentrații de agent de modificare (argilă), adică 15% fracție masică, indiferent de tipul de argilă utilizat;
- rezultatele cele mai slabe se obțin în cazul utilizării concentrației de 10% fracție masică (din nou, indiferent de tipul de argilă utilizată);
- distribuția agentului de modificare în matricea polimerică este una aleatorie (chiar dacă am folosit aceleași tehnici de pregătire ale amestecurilor prepolimerice), care depinde și de condițiile atmosferice din laborator (care au fost ușor diferite în zilele în care au avut loc turnările materialelor), dar și de momentul în care a fost turnat amestecul pre-polimeric în matriță (datorită faptului că vâscozitatea amestecului crește în timp);
- acestea sunt câteva motive pentru care valorile concentrațiilor menționate la realizarea și testarea materialelor sunt doar aproximative, sau valabile pe lotul format, am constatat, de altfel, că după fiecare turnare a unui set de zece epruvete, în partea inferioară a vasului în care a fost realizat amestecul pre-polimeric, au rămas cantități semnificative de agent de modificare;
- o soluție pentru rezolvarea acestei probleme ar fi fost aceea de a mixa în mod permanent amestecul (tehnice imposibil) care, pe de altă parte, ar fi condus la o aerare permanentă a acestuia.

5. Materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale

5.1. Observații generale

În ultima perioadă, compozitele armate cu fibre naturale în matricea polimerică au găsit aplicații pe scară largă în construcții civile, industria auto, și industria navală [58]. Utilizarea fibrelor naturale ca armătură în compozitul pe bază de polimer a câștigat o atenție sporită datorită caracteristicilor atractive ale fibrelor naturale, cum ar fi natura regenerabilă, proprietăți mecanice mai bune, suprafață specifică mare – comparativ cu fibrele utilizate tradițional pentru armarea polimerilor care conduce la o suprafață foarte mare a interfeței (polimer/fibre) și, implicit, la creșterea rigidității materialelor [59].

Fructele și legumele sunt bogate în micronutrienți, inclusiv vitaminele C și K, minerale, fibre și substanțe fitochimice. Aceste produse sunt considerate perisabile deoarece se ofilesc, se strâng și se descompun în timp, reducându-le viabilitatea comercială și preferința consumatorilor. Prin urmare, au o perioadă de valabilitate limitată, ceea ce duce la o cantitate mare de deșeuri alimentare. În fiecare an, aproximativ jumătate din toate produsele fabricate sunt aruncate. Deșeurile de fructe și legume sunt abundente, constând în principal din coji și alte părți necomestibile ale produselor, reprezentând aproximativ 25–30% din totalul deșeurilor [60].

Materialele de umplutură fosilă sunt încă mai des înlocuite cu materiale de umplutură naturale în domeniul materialelor compozite. Particulele naturale sub formă de pulbere a reziduurilor de fructe servesc pentru scăderea costurilor și pentru o optimizare a unor caracteristici mecanice în domeniul materialelor compozite [61]. Astfel, apar sistemele care sunt capabile să concureze sau să depășească proprietățile materialelor utilizate în mod convențional în multe direcții.

5.2. Analiza structurală

Cercetarea prezentată în continuare a pornit de la ideea folosirii unor pulberi vegetale (reziduuri ale industriei alimentare) ale unor fructe extrem de populare mai ales datorită proprietăților lor antioxidante. Aceste fructe, cu o excepție, sunt recomandate pentru consumul ca atare sau pentru consumul sucurilor produse din ele (ceea ce conduce la apariția reziduurilor) în industria alimentară.

După cum am prezentat în Capitolul 3, am utilizat fructe de cătină, kiwi, rodie și strugure (roșu) din care a fost extras, la rece, prin presare, sucul. Ceea ce a rămas – coajă, sâmburi, pulpă – adică reziduurile au fost supuse liofilizării. Vreau să mulțumesc, încă o dată, doamnei Prof. dr. ing. Nicoleta Stănciuc pentru sprijinul acordat în această etapă a cercetării.

Calea de nanostructurare a polimerilor folosită la CCDCOMT a fost aceea a dispersiei unor pulberi în amestecul pre-polimeric (amestecul dintre rășină și întăritor). Studiile realizate, de-a lungul anilor [62], [63], [64], au arătat că, datorită vâscozității amestecului pre-polimeric majoritatea agenților nanometrici formează agregate de mari dimensiuni în rețeaua polimerului solid.

În fig. 20. sunt prezentate micrografiile SEM (la aceleași mărimi) ale rășinii epoxidice și ale rășinii epoxidice modificate cu pulbere de cătină. Modificările morfologice sunt evidente – dacă analizăm imaginile din stânga – prezența unor intruziuni gazoase (în număr mai mic decât în cazul probelor modificate cu argile și prezentate în Capitolul anterior) și fragmentarea puternică a polimerului.

În fig. 21. am realizat o analiză SEM comparativă între rășina epoxidică, rășina epoxidică modificată cu cătină și rășina epoxidică modificată cu amidon și cătină. Diferențele morfologice sunt evidente pentru M11 în comparație cu celelalte două. Se constată o mai bună uniformitate a matricei deși numărul intruziunilor gazoase este, aparent, mai mare.

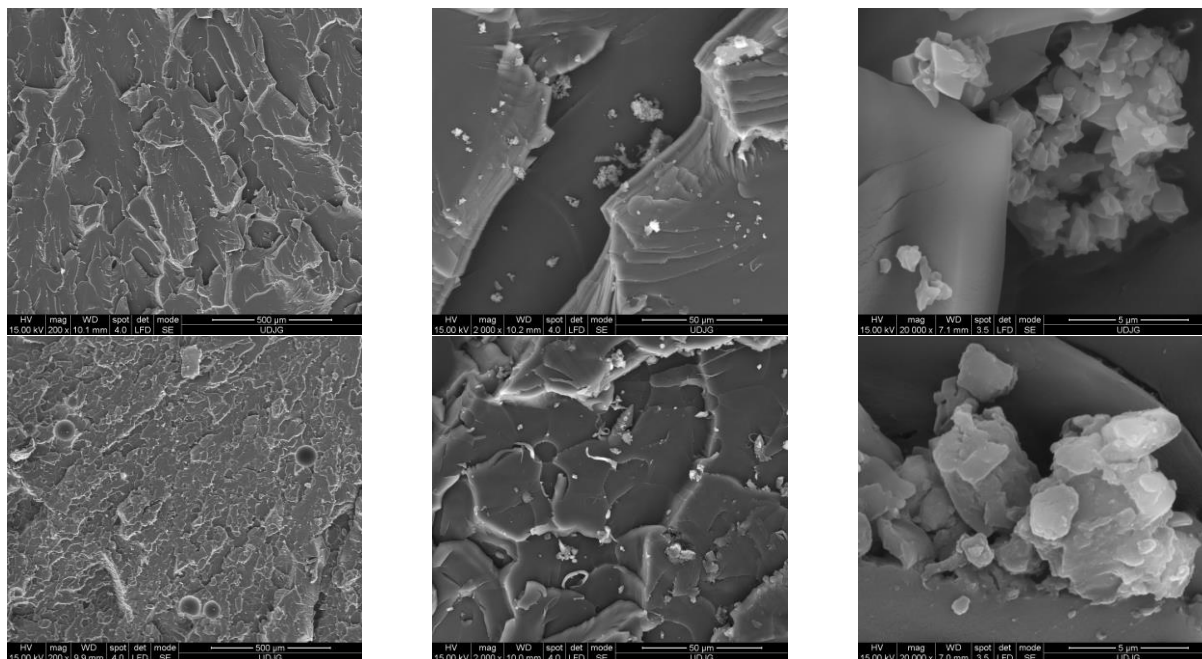


Fig. 20. Analiza structurală a materialelor M00, M10

La formarea probelor am constatat că precipitarea agregatelor pulberii vegetale era destul de rapidă și, din acest motiv, am ales să măresc vâscozitatea amestecului pre-polimeric folosind amidon (o tehnică descrisă de V. Bria în teza de doctorat) [330].

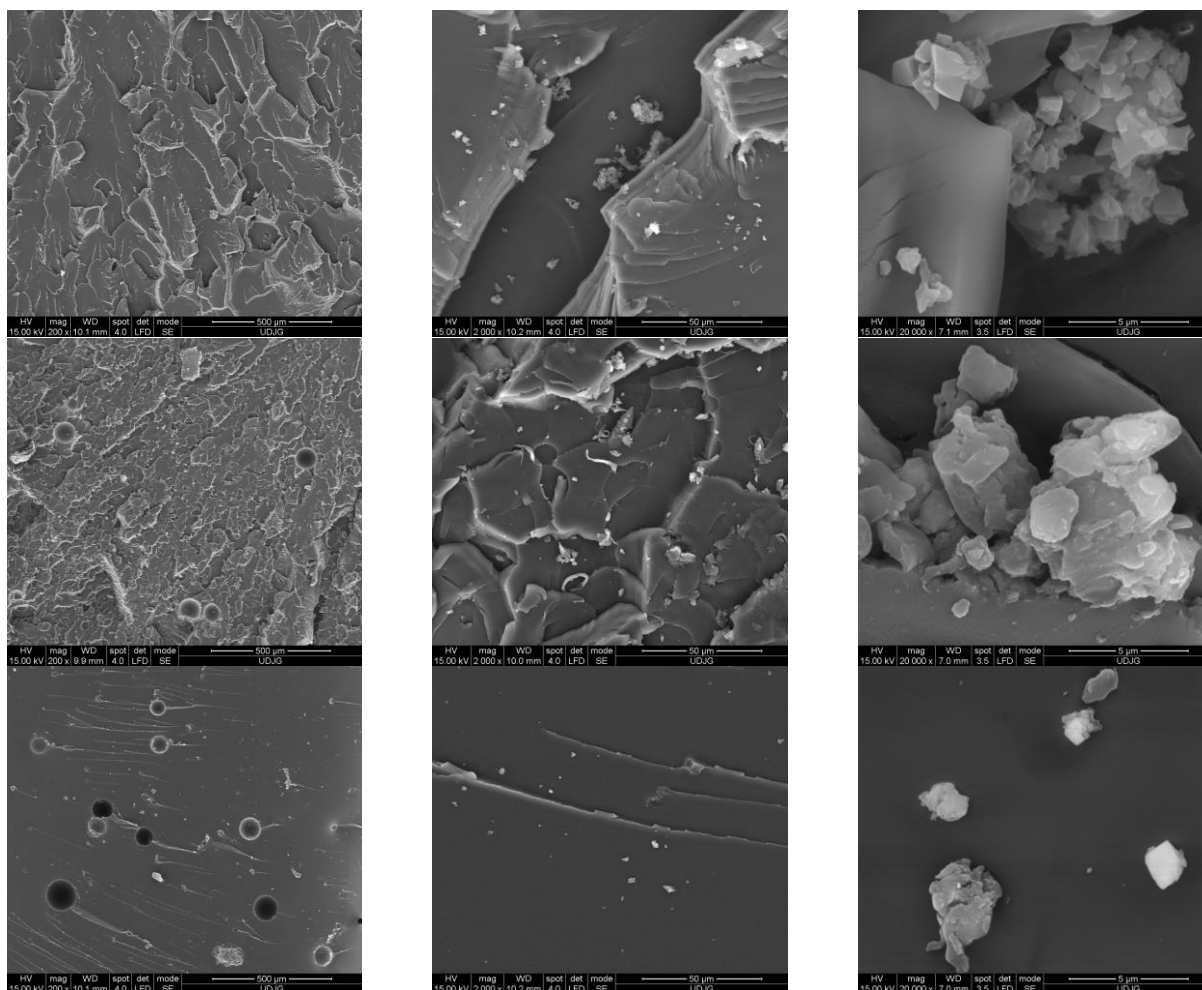


Fig. 21. Analiza structurală a materialelor M00, M10, M11

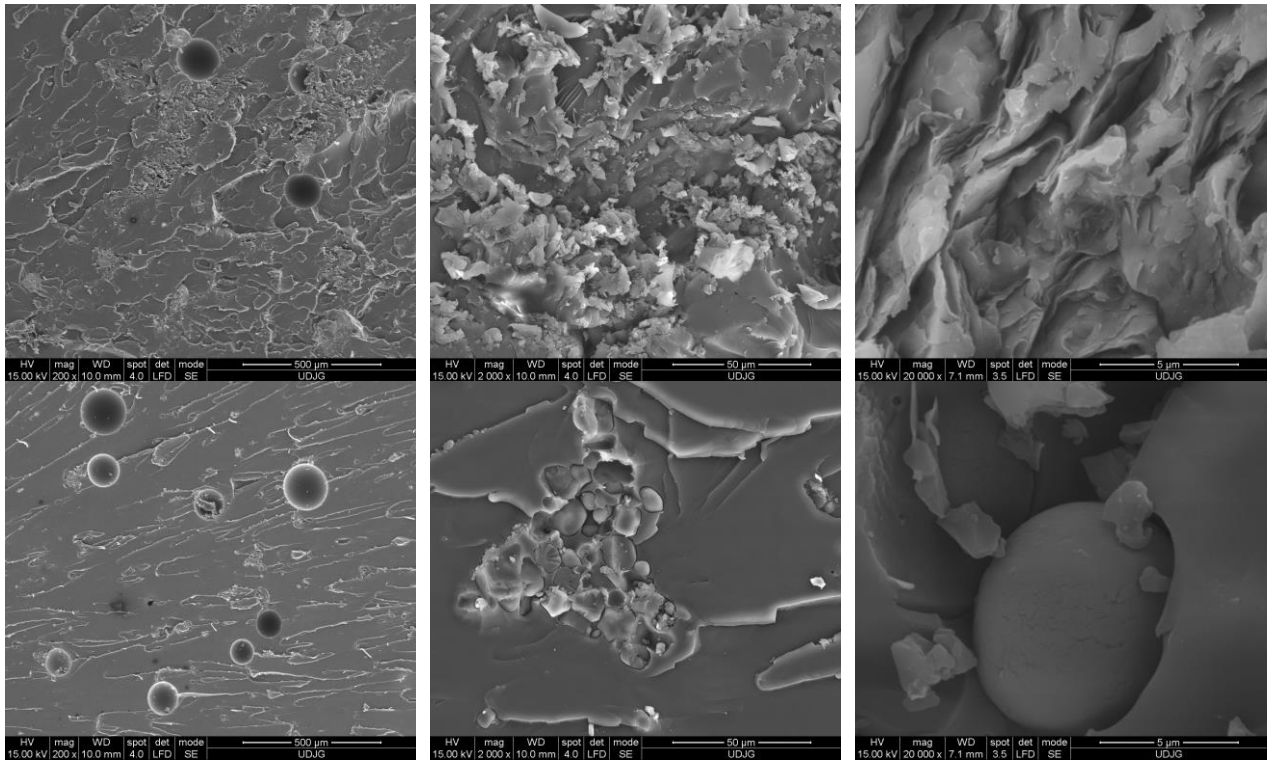


Fig. 22. Analiza structurală a materialelor M01, M12

Următoarea clasă de materiale este cea a materialelor modificate cu pulbere de kiwi și, în fig. 23. este prezentată analiza SEM comparativă între rășina epoxidică și rășina epoxidică modificată cu pulbere de kiwi. Putem vorbi, de această dată de o reducere a fragmentării rășinii epoxidice, dar și de prezența unor aglomerări ale componentelor pulberii liofilizate de kiwi.

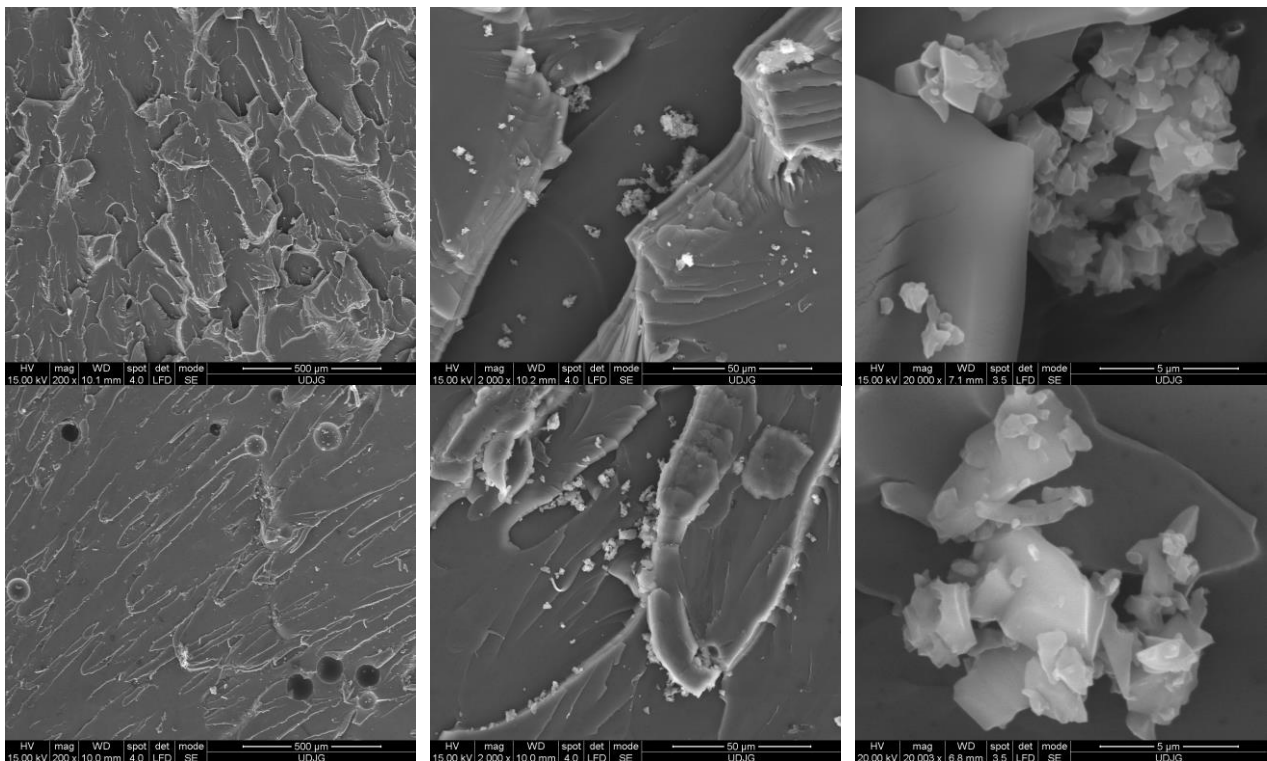


Fig. 23. Analiza structurală a materialelor M00, M13

În cazul materialului realizat cu pulbere de kiwi și amidon (decizia adăugării amidonului a fost prezentată anterior) – fig. 24. se poate constata faptul că adăugarea amidonului reduce dimensiunile aglomerărilor resturilor vegetale cu o creștere a fragmentării structurii rășinii epoxidice comparativ cu materialul M13 (modificat cu pulbere de kiwi).

Ca și în cazul cătinei, a fost realizată o analiză a conținutului de agenți fitochimici ai pulberii de kiwi și rezultatele sunt prezentate în tabelul 3., în care SU reprezintă Substanță Uscată.

Tabelul 3. Conținutul de agenți fitochimici al pudrei liofilizate de kiwi

Flavonoide totale, mg echivalenți catehină/g SU pudră liofilizată	0,64±0,02
Polifenoli totali, mg echivalenți acid galic/g SU pudră liofilizată	7,37±0,17
Clorofile totale, µg/g SU pudră liofilizată	186,31±6,16
Carotenoide totale, mg/g SU pudră liofilizată	510,59±21,20
Activitate antioxidantă, mMol Trolox/g SU pudră liofilizată	2,67±0,01

Ca și în cazul materialelor modificate cu pulbere liofilizată de cătină, un al treilea material a fost realizat prin adăugarea la rețeta materialului M14 a două grame de argilă neagră. Materialul obținut, M15, este comparat – în fig. 25. – cu materialul modificat cu 5% argilă neagră (M01). Este posibilă identificarea unor modificări morfologice (în imaginile analizate), în mod deosebit la mărirea intermediară (coloana centrală) de la foițele de montmorilonit (M01) la formațiune organică specifică pulberii de kiwi (M15).

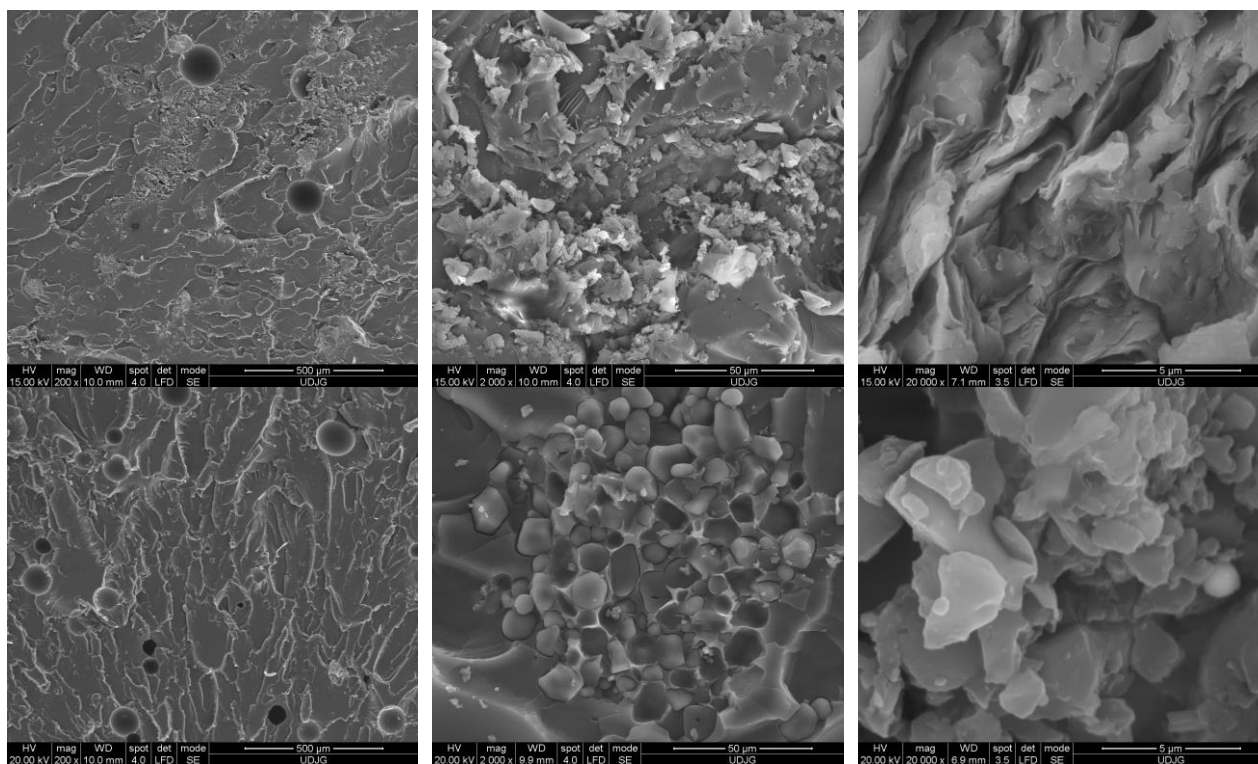


Fig. 24. Analiza structurală a materialelor M01, M15

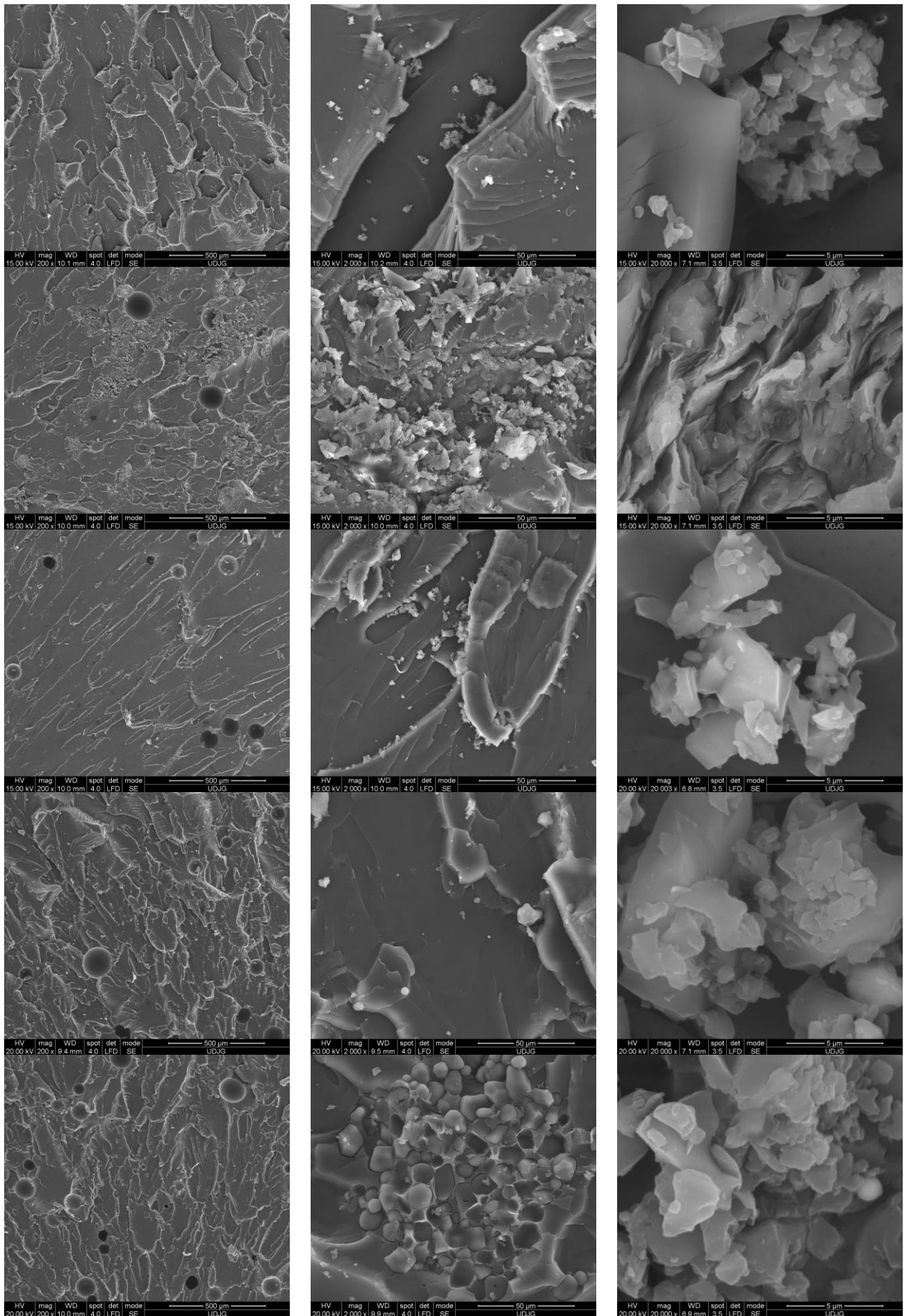


Fig. 25. Analiza structurală a materialelor M00, M01, M13, M14, M15

În fig. 26., este prezentată analiza structurală comparativă a materialului modificat cu pudră liofilizată de rodie în raport cu rășina epoxidică. Se poate observa fragmentarea mai mare a matricei, în cazul materialului M16, ceea ce înseamnă o reducere a numărului legăturilor chimice specifice polimerului.

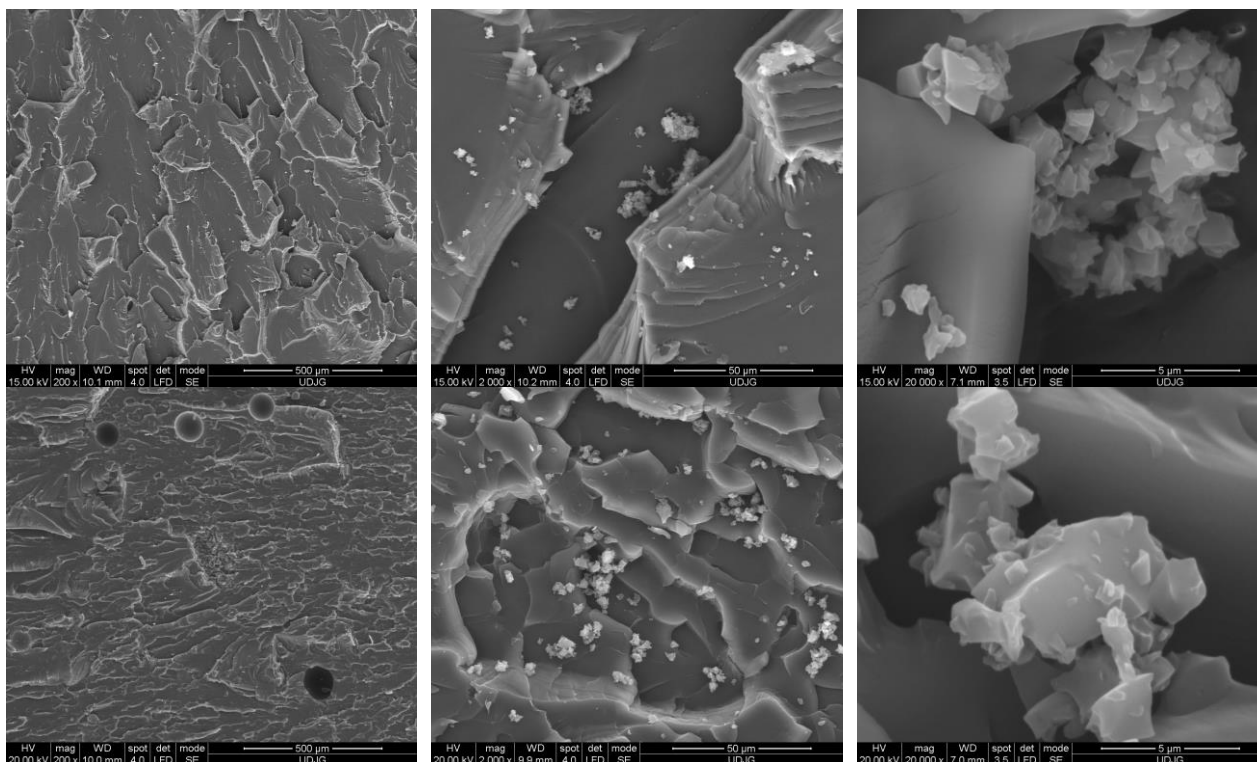


Fig. 26. Analiza structurală a materialelor M00, M16

În tabelul 4. este prezentat conținutul de agenți fitochimici ai pudrei liofilizate de rodie. Fluidizarea amestecului pre-polimeric trebuie să fie o consecință a existenței acestor agenți (analizați în extractul lichid cu un solvent) sau prezenței unor agenți ce nu pot fi separați și care există în substanța organică (resturi de pereți celulari, uleiuri din semințe). La manevrarea pulberilor, aspectul cel mai *uleios* l-a avut pudra de kiwi, dar la materialele analizate anterior nu au fost observate creșteri ale fluidității amestecului.

Tabelul 4. Conținutul de agenți fitochimici al pudrei liofilizate de rodie

Antociani monomerici totali, mg echivalenți cianidin glucozid/g SU pudră liofilizată	0,07±0,008
Flavonoide totale, mg echivalenți catehină/g SU pudră liofilizată	0,62±0,09
Polifenoli totali, mg echivalenți acid galic/g SU pudră liofilizată	41,61±1,92
Activitate antioxidantă, mMol Trolox/g SU pudră liofilizată	24,30±0,12

În materialul modificat cu pudră de rodie și amidon (M17) – fig. 27. – se pot observa structurile organice la pudra de rodie, dar se poate observa și faptul că matricea este mai fragmentată. În timpul formării am constatat faptul că adăugarea amidonului a condus la reducerea fluidității și, deci, la reducerea pierderilor de material. Spre deosebire de pudra liofilizată de kiwi, în acest caz cantitatea de precipitat a fost mai redusă.

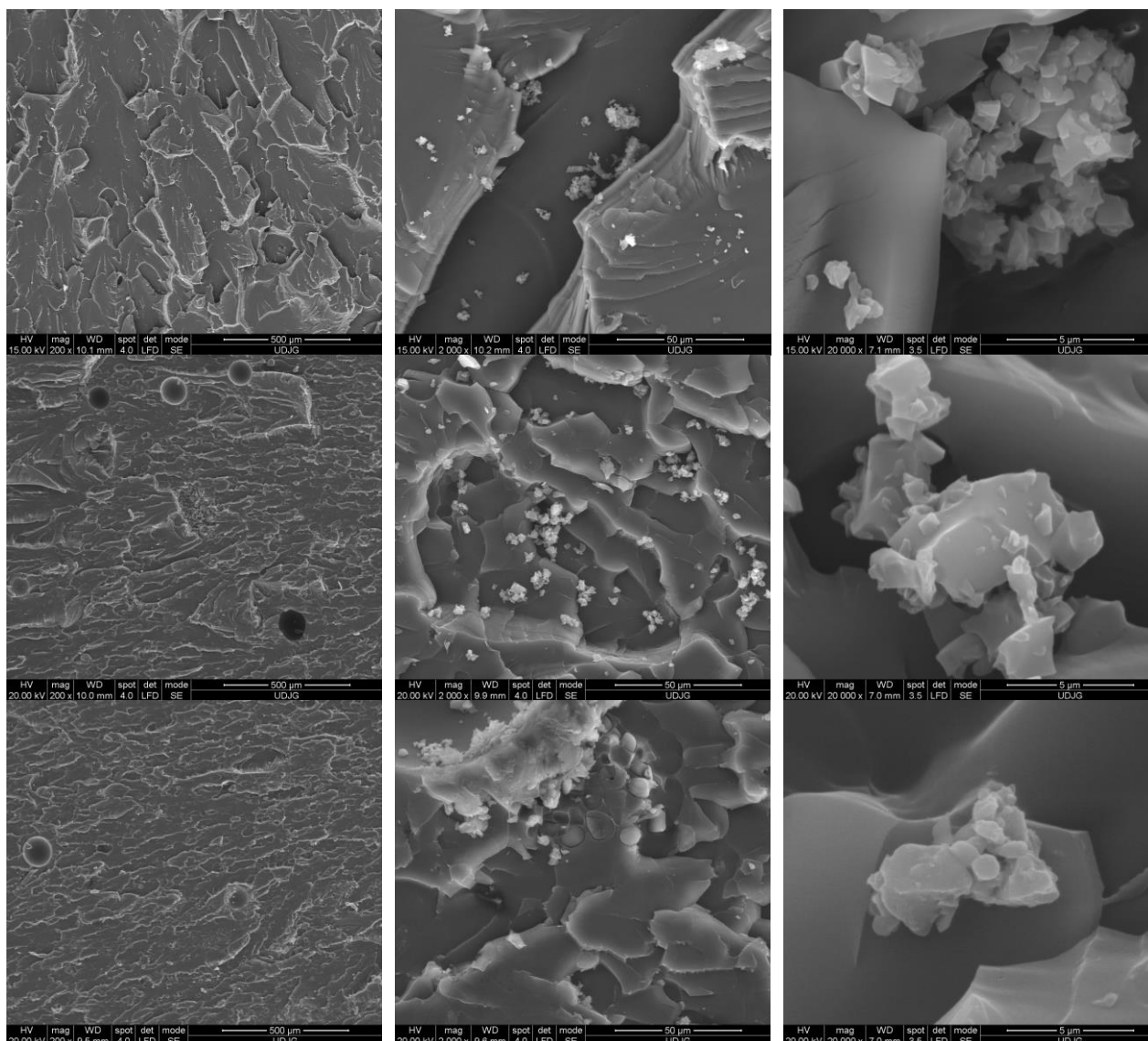


Fig. 27. Analiza structurală a materialelor M00, M16, M17

Pentru materialul M18, în amestecul pre-polimeric au fost adăugate pudră de rodie, amidon și argilă neagră și ar fi fost de așteptat ca fluiditatea amestecului să fie și mai mult redusă. În timpul turnării, însă, am observat faptul că, de fapt, adăugarea argilei a condus la o creștere a fluidității comparativ cu materialul M16 (modificat cu pudră liofilizată de rodie și amidon) și, drept consecință au crescut pierderile de material, mai ales pentru probele în formă de plăci.

În fig. 28. este prezentată analiza structurală comparativă între materialul M01 (modificat cu 5% argilă neagră) și materialul M18 (modificat cu pulbere liofilizată de rodie, amidon și argilă neagră).

Cum în materialul M18 nu mai sunt observabile aglomerările foitelor de montmorilonit s-ar putea spune că în pudra de rodie există componente care produc separarea acestora – așa cum am descris în Capitolul 3 (materiale utilizate). Această separare poate conduce la o mai bună dispersie a argilei în matricea polimerică ceea ce are efecte asupra proprietăților mecanice ale compozitului format.

Spre deosebire de materialul M01, în materialul M18 sunt vizibile mai multe intruziuni gazoase (adăugarea a trei pulberi în amestecul pre-polimeric înseamnă și adăugarea unei cantități mai mari de aer). Mai devreme vorbeam despre fluiditatea ridicată a amestecului pre-polimeric al materialului M16. Se poate observa faptul că în cazul M16 există mai puține intruziuni gazoase, dar numărul acestora este și mai mic în cazul M17.

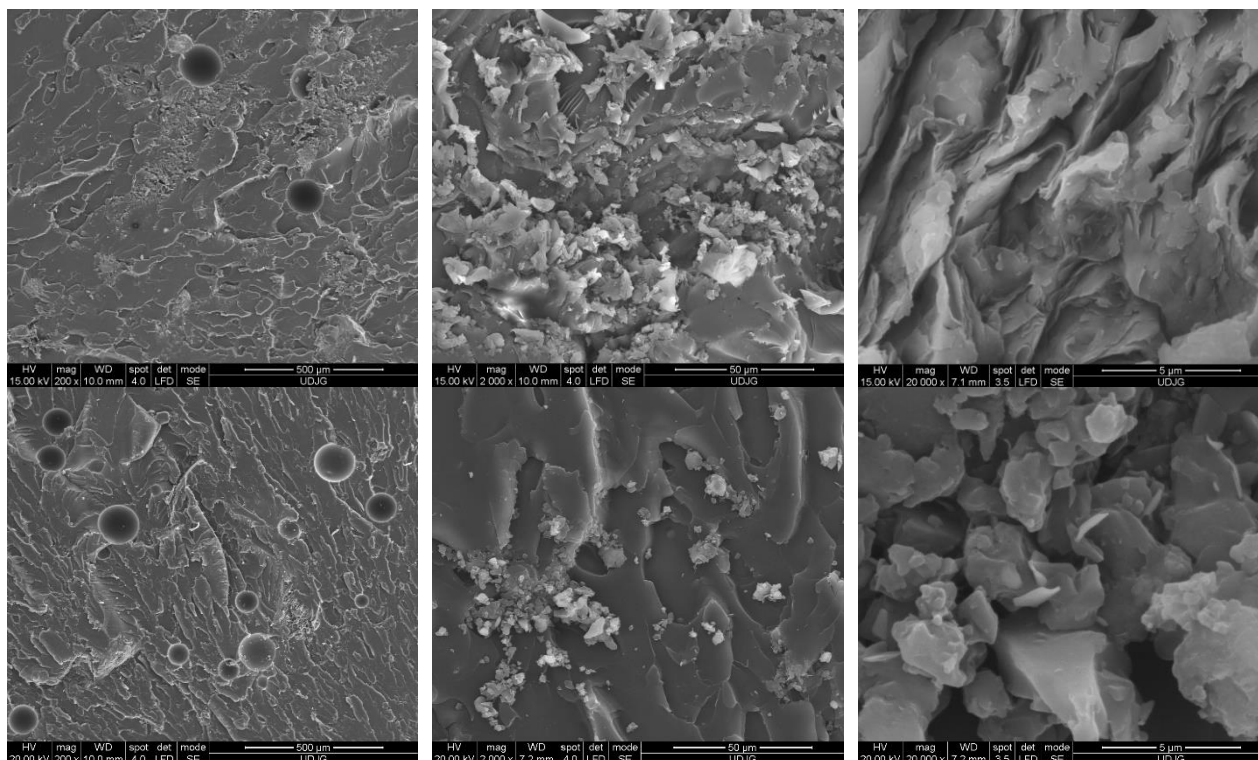


Fig. 28. Analiza structurală a materialelor M01, M18

În fig. 29. este prezentată analiza comparativă completă a materialelor modificate cu pudră liofilizată de rodie, pentru a facilita observarea diferențelor structurale induse de fiecare componentă adăugată polimerului.

Datorită faptului că pudra de rodie este materialul cu cele mai multe utilizări, este de așteptat ca materialele obținute cu acest tip de agent de modificare să fie materiale valoroase. Am vorbit despre creșterea fluidității amestecului lichid, dacă dăm la o parte dezavantajul pierderilor de material, trebuie să vedem și mai departe un eventual avantaj. Fluiditatea ridicată și pătrunderea lichidului în spații foarte mici poate conduce la o mai intimă legătură între matricea polimerică și agregatele specifice fiecărui agent de modificare utilizat.

Asta înseamnă obținerea unei interfațe de bună calitate care permite transmiterea eficientă a eforturilor între matrice și constituenții agenților de modificare și, pe cale de consecință, materiale cu proprietăți mecanice mai bune.

Oricum scopul realizării și caracterizării acestor materiale este acela de a observa modificările induse de ele în perspectiva obținerii unor materiale cu faze nanometrice.

Numai pe criteriul alfabetic, ultimul agent de modificare a rășinii epoxidice este pudra liofilizată de strugure. Trecând de beneficiile bahice ale produsului fermentat din sucul de struguri negri, este cunoscut faptul că uleiul extras din sămburii de struguri pătrunde din ce în ce mai mult în gastronomie. Astfel că, reziduurile industriei de vinificație devin o sursă importantă de materie primă pentru alte industrii.

Și extractele de struguri – după cum am arătat în Capitolul 2 – și-au găsit diverse aplicații în obținerea nanostructurilor, astfel că, pare interesant demersul de a încerca și pudra liofilizată de struguri pentru evitarea aglomerării nanostructurilor atunci când nanostructurarea polimerului se face prin dispersia unor pulberi nanometrice.

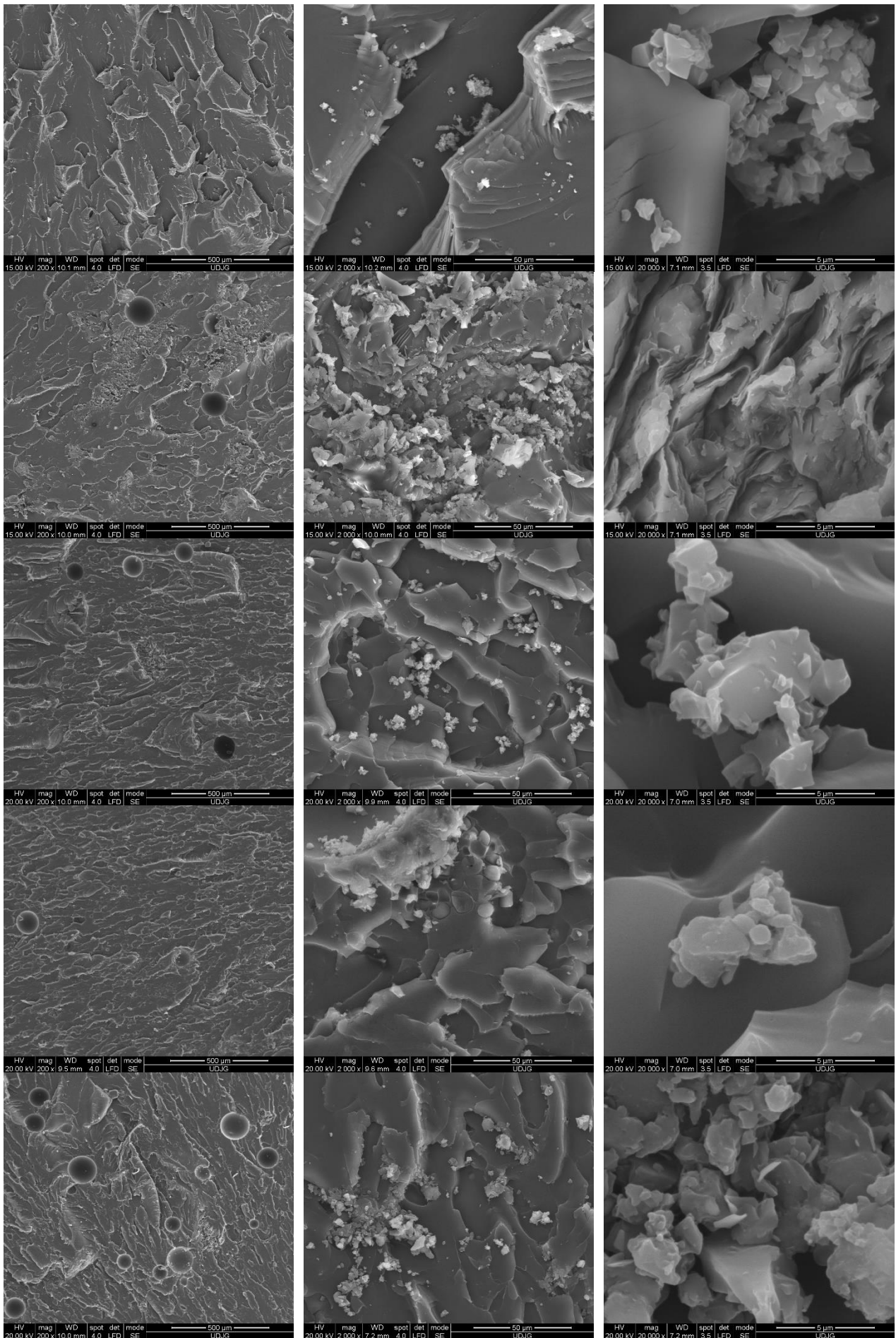


Fig. 29. Analiza structurală a materialelor M00, M01, M16, M17, M18

Tabelul 5. Conținutul de agenți fitochimici al pudrei liofilizate de struguri

Antociani monomerici totali, mg echivalent cianidin glucozid/g SU pudră liofilizată	327,85±3,50
Flavonoide totale, mg echivalent catehină/g SU pudră liofilizată	136,79±2,49
Polifenoli totali, mg echivalent acid galic/g SU pudră liofilizată	345,45±11,29
Activitate antioxidantă, mMol Trolox/g SU pudră liofilizată	58,95±4,12

O analiză a datelor expuse în tabelul 5. relevă faptul că pudra de struguri conține cele mai mari cantități (dintre pudrele analizate) de flavonoide și polifenoli, adică substanțe susceptibile de a interacționa chimic cu cele două formulări chimice lichide ce constituie sistemul epoxidic utilizat în studiu.

În fig. 30. este realizat studiul structural comparativ al celor două materiale de mai sus și al materialului care este modificat în plus cu amidon – M20.

Adăugarea amidonului pare a conduce la o revenire la aspectul fragmentării rășinii epoxidice, deși în cazul acesteia insulele prezintă margini mai complexe decât marginile insulelor din cazul materialului M20. Am folosit adesea, în descrierea rezultatelor, doi termeni: fragmentare și insule. Primul termen a fost adoptat prin opoziție cu imaginea absolut netedă a unei suprafețe și este justificat prin aceea că această fragmentare apare în urma rușii unei epruvete. Pentru foarte multe dintre imaginile prezentate pe coloanele din stânga poate fi identificată direcția încărcării, aceasta fiind coincidentă cu direcția predominantă a dimensiunilor dominante ale insulelor.

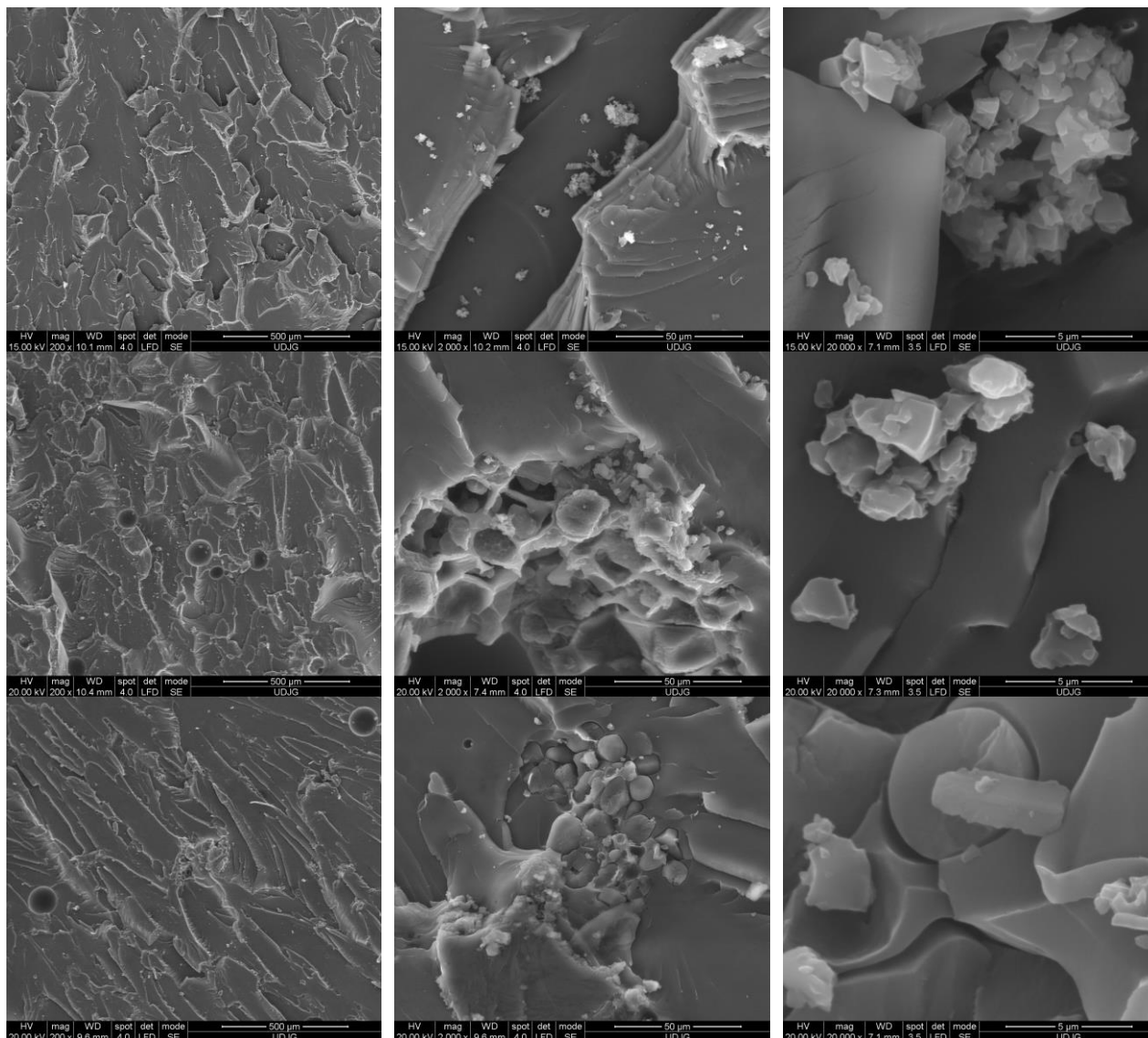


Fig. 30. Analiza structurală a materialelor M00, M19, M20

În fig. 31 – ca și pentru celelalte materiale analizate – este prezentat tabloul complet al analizelor structurale pentru materialele modificate cu pudră liofilizată de strugure, pentru a oferi o imagine globală a modificărilor induse de fiecare componentă adăugată în matricea polimerică.

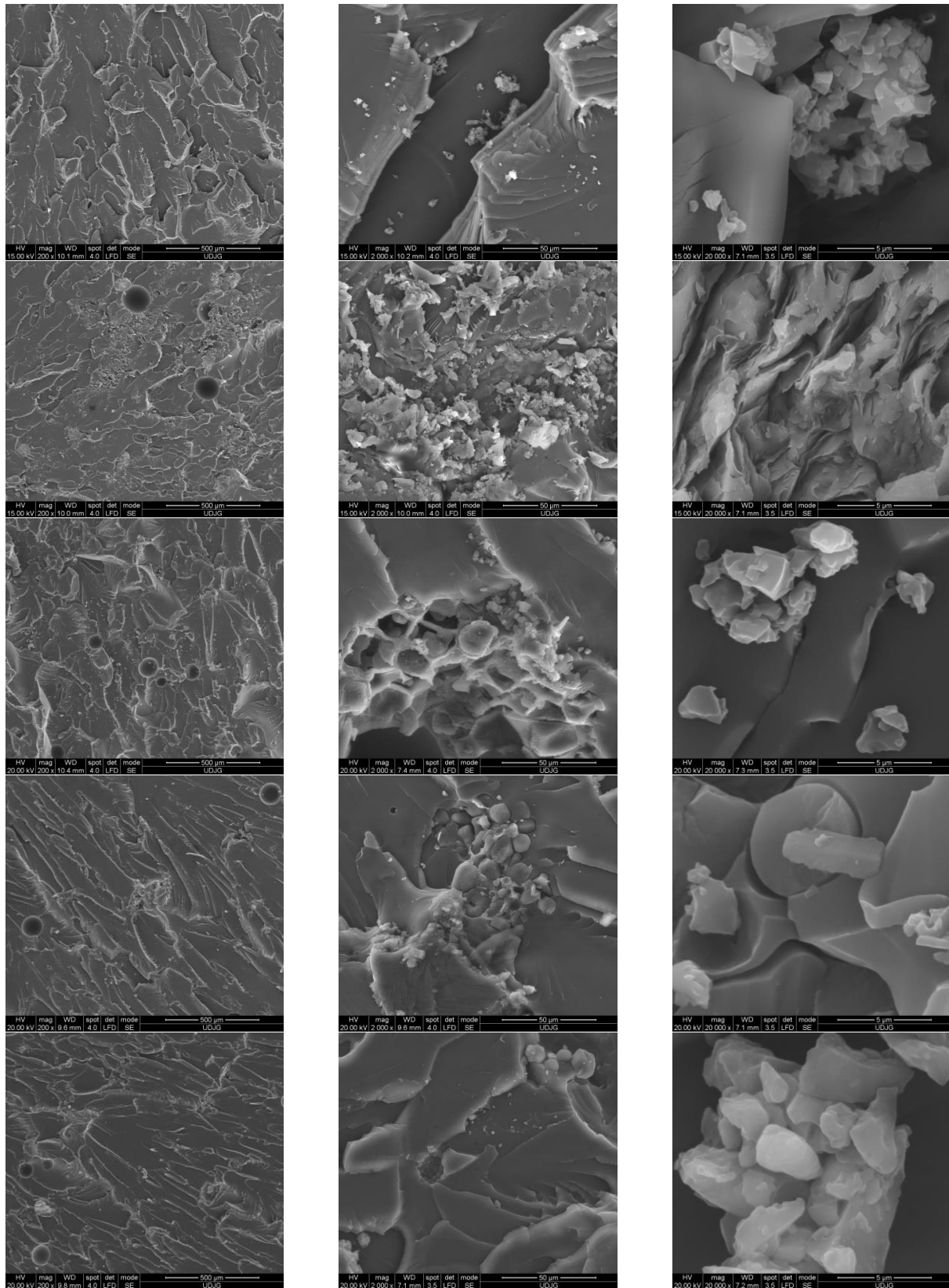


Fig. 31. Analiza structurală a materialelor M00, M01, M19, M20, M21

5.2.1. Concluzii parțiale – analiza morfologică a materialelor modificate cu pudre vegetale

- prezența agenților fitochimici în pudrele liofilizate de cătină, kiwi, rodie, strugure induce modificări morfologice semnificative ale matricei polimerice analizate prin mijloacele microscopiei electronice (SEM) în suprafața rezultată în urma ruperii prin încovoiere a unei probe din fiecare material analizat;
- deși nu este suficientă pentru o analiză completă, această analiză parțială oferă câteva informații cu privire la modificările induse (cele mai multe rezultate în urma interacțiunii cu matricea epoxidică și cu faza anorganică a argilei);
- în timpul studiilor de masterat, tot sub coordonarea domnului Adrian Cîrciumaru, am analizat proprietățile aceleiași rășini epoxidice modificată cu gelatină și, respectiv, gluten – utilizarea acestor agenți nu a condus la rezultate spectaculoase și, de aceea, am preferat să utilizez amidonul, pe baza cercetării menționate anterior [62];
- în funcție de tipul de pudră utilizată se pot constata diferențe între morfologiile suprafețelor rezultate în urma fracturării, dar așa cum am arătat anterior, la alegerea suprafețelor pentru analiza microscopică criteriul a fost acela de apropiere de planeitate a suprafeței și, din păcate, nu pot face legătura dintre proba analizată SEM și rezultatele obținute pentru epruveta respectivă la testul de încovoiere în trei puncte;
- pudrele vegetale liofilizate au fost folosite, deoarece au capacitatea (demonstrată în alte studii) de a izola nanostructuri din alte materiale astfel încât, la dispersia lor în polimer, acestea să nu mai producă aglomerări.

5.3. Analiza proprietăților mecanice ale materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale

5.3.1. Teste de tracțiune

Pentru materialele descrise în subcapitolul 5.2. analiza proprietăților mecanice a vizat decelarea modificărilor induse de utilizarea agenților de modificare prin măsurarea modulului de elasticitate la întindere (teste de tracțiune). Utilizând mașina de teste *Instron* de la CCDCOMT pe epruvete cilindrice cu lungimea de 200mm (lungimea zonei de angajare 100mm) și diametru de 8mm am obținut curbele tensiune/deformație (sau efort/deformație σ/ϵ) care au fost ulterior analizate.

După cum am arătat în Capitolul 3, am respectat un anumit regim de mixare, același pentru fiecare material turnat. Din această perspectivă am încercat să înlătur variabilitatea proprietăților mecanice ale epruvetelor datorată variabilității condițiilor experimentale.

Pentru toate testele de tracțiune efectuate (zece epruvete din fiecare material) cele zece epruvete au fost alese (pentru toate materialele) conform datelor prezentate în tabelul 6. Acest management al probelor permite identificarea unor diferențe între rezultatele obținute pentru epruvetele turnate la diferite momente. Sigur, acest sistem nu poate lua în considerare altfel de defecte existente – intruziuni gazoase, mici abateri de la forma cilindrică etc.

Tabelul 6. Numerotarea epruvetelor testate la tracțiune în funcție de momentul turnării

E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
1	2	4	5	7	9	11	12	14	15

În fig. 32. sunt redată curbele tensiune/deformație individuale pentru toate materialele modificate cu pudră liofilizată de cătină (M10, M11, M12). După cum se poate constata cu ușurință, există o mică dispersie a datelor experimentale pe domeniile elastice ale materialelor și o dispersie semnificativă a *momentelor* ruperilor.

Micile abateri din domeniul elastic sunt date de distribuția defectelor în lungul direcției de angajare (direcția înălțimii cilindrului), în timp ce, dispersia momentelor ruperilor este dată de

concentrarea defectelor într-o secțiune transversală a cilindrului (cea în care are loc ruperea). Adăugarea amidonului în material reduce dispersia momentelor ruperilor, pe când, adăugarea argilei negre crește dispersia momentelor ruperilor (raportat la materialul modificat cu pudră de cătină și amidon).

În tabelul 7. sunt prezentate câteva date numerice care relevă faptul că, în general, epruvetele formate spre finalul turnării au răspunsuri mai bune decât cele formate la începutul turnării.

Tabelul 7. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (cătină)

material	M10			M11			M12		
epruvetă	E3 (4)	E5 (7)	E6 (9)	E2 (2)	E6 (9)	E7 (11)	E3 (4)	E9 (14)	E10 (15)
σ	60	67	67	45	50	45	43	41	41
ϵ	0,045	0,057	0,07	0,034	0,035	0,033	0,029	0,031	0,029

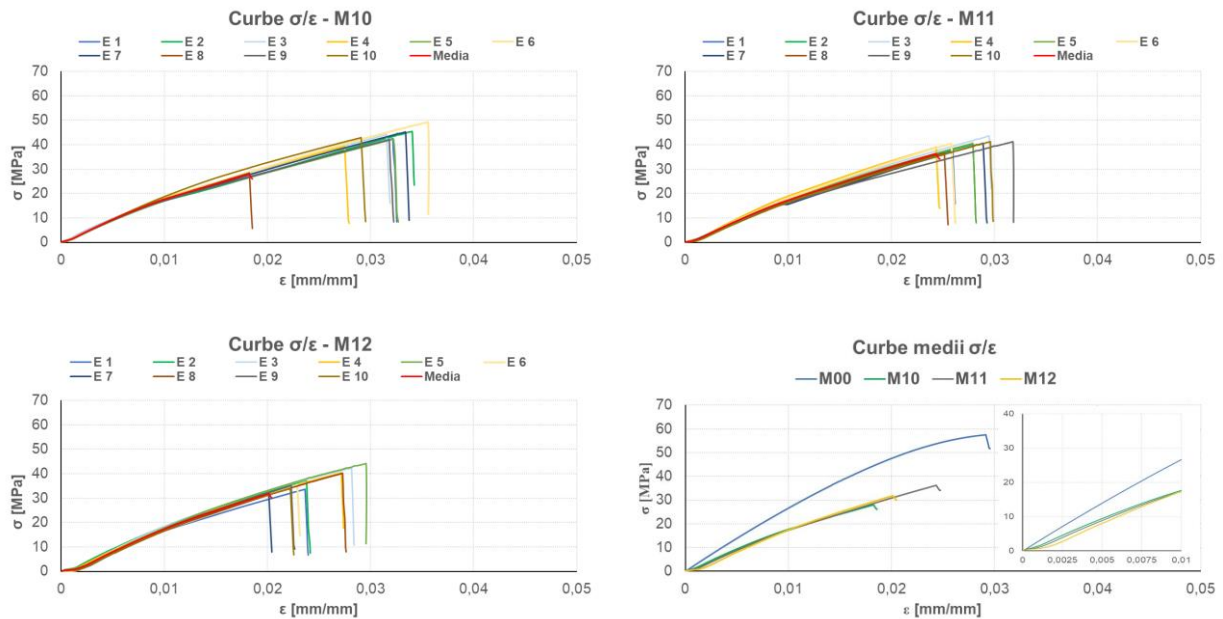


Fig. 32. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu pulbere de cătină

În ultimul grafic din fig. 32. sunt prezentate curbele medii ale materialelor modificate cu pudră liofilizată de cătină și curba medie a rășinii epoxidice. Este evident faptul că toate materialele menționate au răspunsuri elastice inferioare rășinii epoxidice. În detaliul pentru deformațiile mici se poate observa, de asemenea, o oarecare abatere de la liniaritate a materialelor analizate (răspunsul nu este pur elastic), ceea ce înseamnă o slăbire a legăturilor polimerice.

În tabelul 8. sunt redate valorile tensiunilor și deformațiilor maxime ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns pentru fiecare material analizat. Spre deosebire de cazul materialelor modificate cu pudră de cătină, în cazul materialelor modificate cu pudră de kiwi, epruvetele formate în prima parte a turnării par a avea comportamente mai bune. În plus, tensiunile maxime înregistrate pentru materialul modificat cu pudră liofilizată de cătină sunt mai mari decât corespondentele lor pentru materialul modificat cu pudră liofilizată de kiwi. Odată cu adăugarea amidonului și, respectiv, argilei negre, valorile tensiunilor maxime sunt comparabile.

Tabelul 8. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (kiwi)

material	M13			M14			M15		
epruvetă	E3 (4)	E5 (7)	E7 (11)	E3 (4)	E6 (9)	E7 (11)	E1 (1)	E2 (2)	E8 (12)
σ	45	43	42	45	46	45	40	45	45
ϵ	0,03	0,03	0,033	0,032	0,033	0,031	0,03	0,034	0,035

În fig. 33. sunt expuse curbele σ/ϵ individuale ale epruvetelor testate la tracțiune ale materialelor M14, M15 și M16 (modificate cu pudră liofilizată de kiwi, amidon și argilă neagră). Se poate observa profilul diferit (comparativ cu materialele modificate cu pulbere liofilizată de cătină) al curbelor și, pe cale de consecință, profilurile curbelor medii ale celor trei materiale.

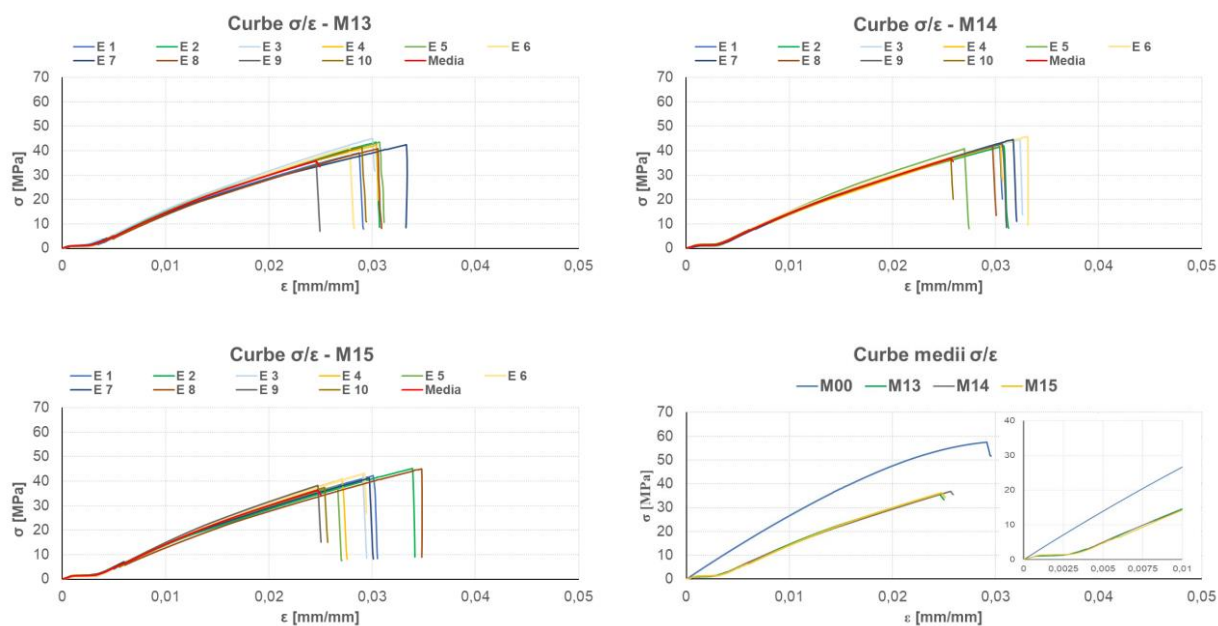


Fig. 33. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu pulbere de kiwi

În tabelul 9. sunt analizate, în același mod, cele mai bune răspunsuri ale materialelor modificate cu pudră liofilizată de rodie. Rezultatele, atât în ceea ce privește tensiunile maxime, cât și deformațiile maxime, sunt comparabile cu cele obținute pentru materialele modificate cu pudră de kiwi. În acest caz, totuși, pentru materialele fără argilă, se pare că rezultate mai bune se obțin pentru epruvetele formate în prima parte a turnării.

Din nou, este de remarcat faptul că adăugarea amidonului conduce la materiale al căror comportament este mai stabil.

Tabelul 9. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (rodie)

material	M16			M17			M18		
epruvetă	E1 (1)	E2 (2)	E4 (5)	E3 (4)	E4 (5)	E10 (15)	E4 (5)	E7 (11)	E10 (15)
σ	45	46	45	41	45	44	47	50	48
ϵ	0,033	0,033	0,031	0,03	0,033	0,03	0,035	0,036	0,033

În graficele prezentate în fig. 34. – curbele individuale σ/ϵ pentru epruvetele testate la tracțiune ale materialelor modificate pudră de rodie (M16, M17, M18), se poate observa existența palierelor de răspuns asemănătoare celor descrise și la materialele modificate cu pudră de kiwi. Pentru materialul modificat doar cu pudră de rodie este ușor de observat faptul că dispersia datelor este cea mai mare dintre cele analizate până acum – atât în ceea ce privește profilurile curbelor, cât și în ceea ce privește *momentele* ruperilor.

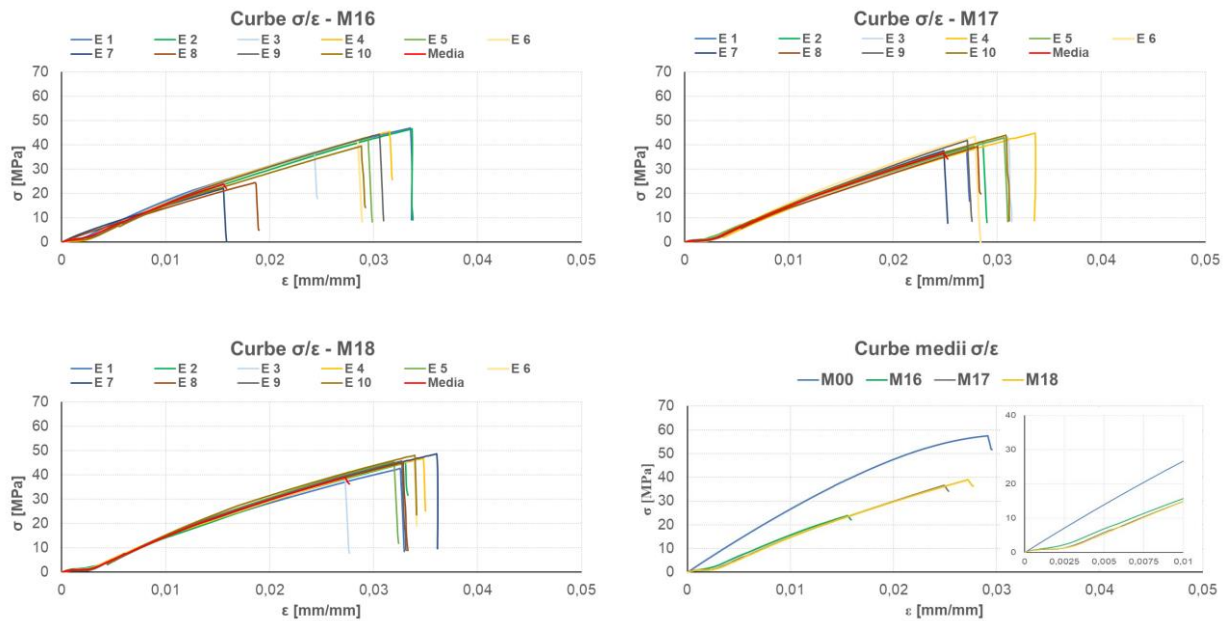


Fig. 34. Curbe σ/ϵ – materiale polimerice modificate cu pulbere de rodie

În tabelul 10. sunt prezentate cele mai bune rezultate la tracțiune pentru fiecare dintre materialele modificate cu pudră liofilizată de strugure. În acest caz, după cum se poate constata cu ușurință, epruvetele cu răspunsuri bune sunt cele formate în partea a doua a turnării.

Tabelul 10. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (strugure)

material	M19			M20			M21		
epruvetă	E8 (12)	E9 (14)	E10 (15)	E2 (2)	E9 (14)	E10 (15)	E6 (9)	E8 (12)	E10(15)
σ	50	46	48	48	46	50	50	52	53
ϵ	0,034	0,032	0,034	0,034	0,033	0,035	0,035	0,036	0,037

Fig. 35. cuprinde reprezentările grafice individuale ale materialelor modificate cu pulbere de strugure și, ca și în cazul materialelor modificate cu pudră de rodie, se poate constata o dispersie a datelor experimentale.

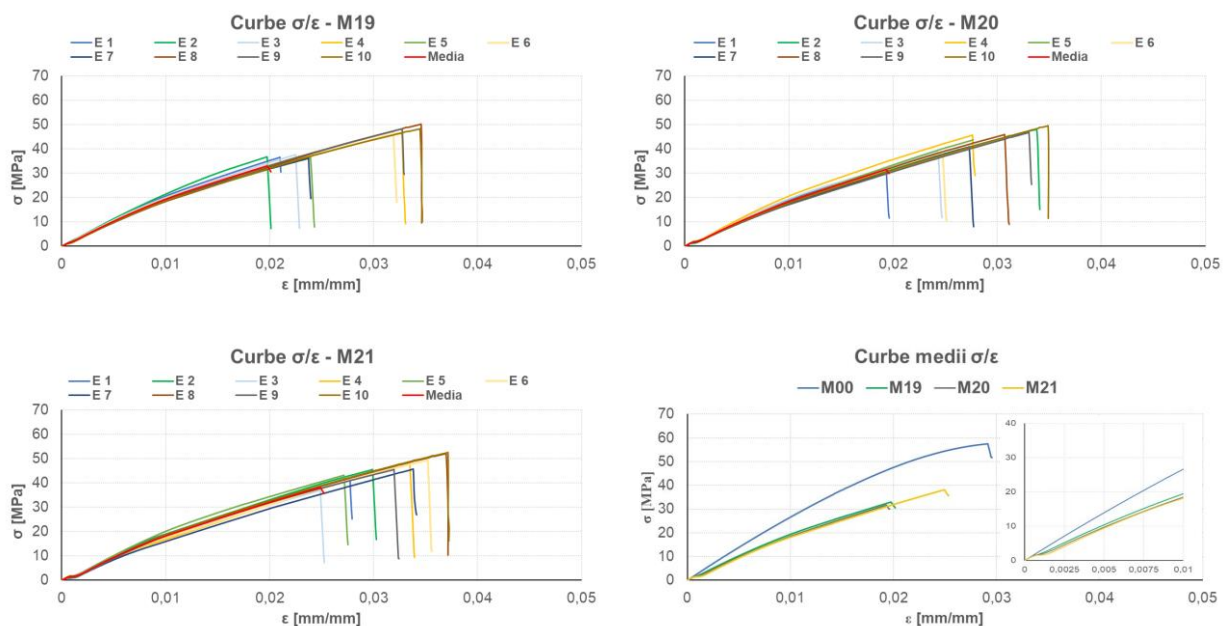


Fig. 35. Curbe σ/ϵ – materiale polimerice modificate cu pulbere de strugure

În fig. 36. este realizat un studiu comparativ al curbelor σ/ϵ medii ale materialelor formate și testate, relativ la curba medie a rășii epoxidice, în funcție de agentul de modificare utilizat. M10, M13, M16, M19 sunt materiale obținute prin adăugarea în amestecul pre-polimeric a pulberii vegetale liofilizate (cătină, kiwi, rodie, strugure). Toate aceste materiale au răspuns elastic (la întindere) inferior răspunsului elastic al rășinii epoxidice. Aceasta înseamnă că adăugarea pudrelor liofilizate nu favorizează *întărirea* legăturilor dintre constituenții polimerului ci, dimpotrivă, conduc la o slăbire a acestora. Materialele sunt mai moi decât rășina epoxidică – dovadă profilul curbei σ/ϵ – scurt palier liniar, pasaj orizontal, creștere cvasiliniară (explicat anterior) și, deși ar trebui să se rupă *mai târziu*, se rup *mai devreme* decât rășina epoxidică din pricina defectelor acumulate în secțiunea transversală în care se produce fractura.

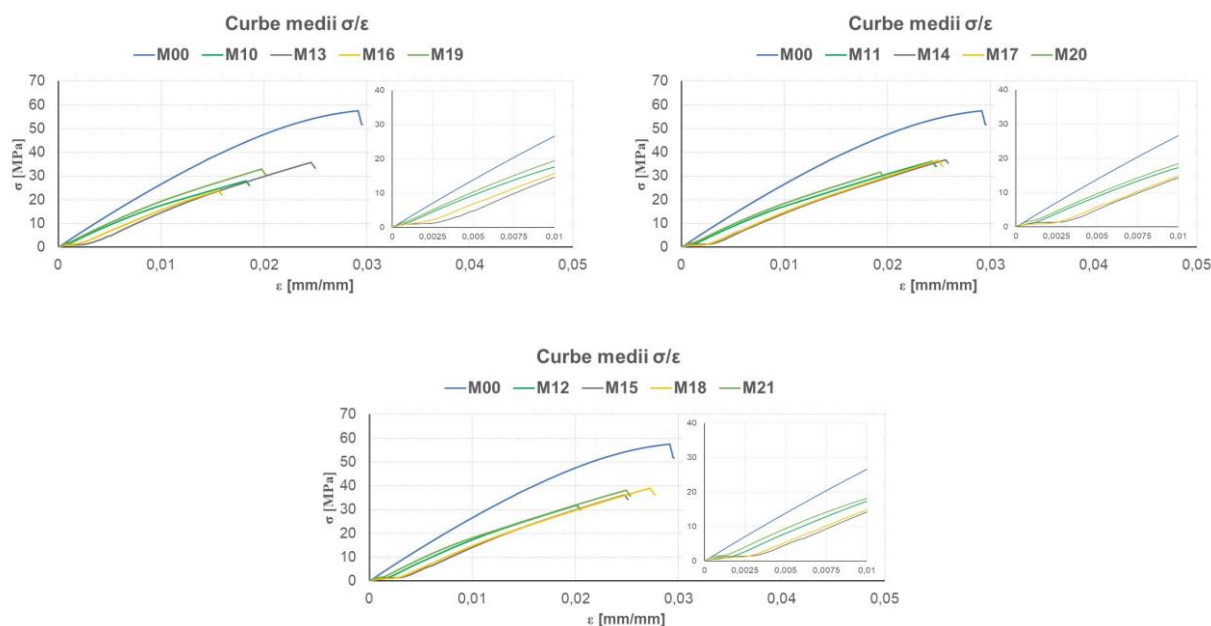


Fig. 36. Curbe medii σ/ϵ – materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale

În tabelul 11. sunt redate valorile modulelor de elasticitate la întindere ale materialelor modificate cu pudre vegetale liofilizate, amidon și argilă neagră (așa după cum acestea au fost prezentate mai sus).

Tabelul 11. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale

	M00	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21
E[GPa]	2,76	1,98	1,97	2,03	1,93	1,83	1,93	1,87	1,86	1,82	2,08	1,95	1,98
E[%]	100	71,74	71,38	73,55	69,93	66,30	69,93	67,75	67,39	65,94	75,36	70,65	71,74

5.3.1.1. Concluzii – materiale modificate cu pulberi vegetale – tracțiune

- cunoscând, din experiența anterioară, modul în care se comportă rășina epoxidică atunci când în amestecul pre-polimeric sunt adăugate diferite pulberi, m-aș fi așteptat să obțin materiale compozite mai rezistente (cu modul de elasticitate superior rășinii epoxidice);
- materialele formate – cu oricare dintre cele patru pudre liofilizate studiate – prezintă valori ale modulelor de elasticitate la tracțiune inferioare valorii corespunzătoare pentru rășina epoxidică;
- în fig. 37. sunt redate, în mod grafic, valorile modulelor de elasticitate la tracțiune pentru materialele analizate în acest capitol. Cele două coloane din dreptul fiecărui material reprezintă valoarea modulului de elasticitate determinată în mod automat de aplicația software a mașinii de testare (albastru mai închis) și valorile calculate strict pe domeniile liniare (în limita unor deformații foarte mici).

Primele valori sunt determinate (automat) ca medii ale valorilor obținute pentru fiecare epruvetă în parte (în cadrul unui material), în timp ce celelalte sunt determinate pe curba medie corespunzătoare fiecărui material;

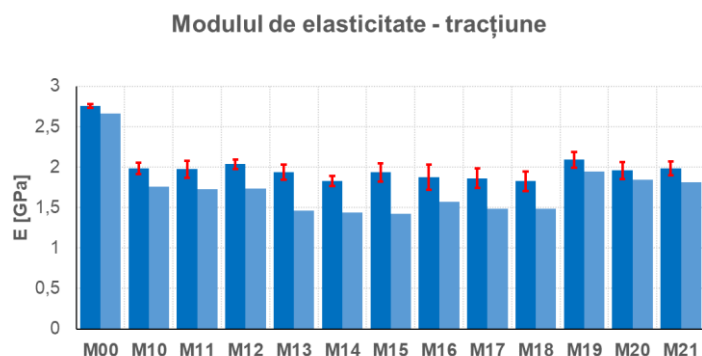


Fig. 37. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale

- reducerea rezistenței mecanice la tracțiune este o consecință a interacțiunii chimice dintre substanțele care alcătuiesc formulările chimice ale celor două componente ale sistemului epoxidic (rășina și întăritorul) și agenții fitochimici prezenți în pudrele vegetale liofilizate utilizate pentru modificarea polimerului;
- totuși, analizând tabelele 3-5 constatăm faptul că pudrele de kiwi, rodie și strugure conțin aceleași tipuri de agenți fitochimici (în cazul pulberii de strugure – cele mai mari concentrații) și rezultatele obținute sunt diferite;
- aceasta ar putea însemna că, de fapt, există și alte substanțe organice (care nu au fost ținta investigațiilor) care determină reacții chimice pe care nu le putem bănuși, sau că granulația pudrelor este responsabilă pentru diferitele efecte (aminteam în Capitolul 3 despre comportamentul pudrelor după măcinare);
- adăugarea amidonului și, respectiv, a amidonului și argilei negre nu produc îmbunătățiri ale situației create de prezența pudrelor liofilizate.

5.3.2. Teste de încovoiere

Analiza răspunsului la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale a fost realizată prin teste de încovoiere în trei puncte efectuate pe câte zece epruvete din fiecare material (în mod evident este vorba de materialele analizate în acest capitol). Așa după cum am precizat în cursul Capitolului 4, pentru aceste materiale am decis să avem un control mai riguros al epruvetelor testate (în funcție de momentul turnării amestecului pre-polimeric modificat în matriță). În plus, pentru a încerca să punem în evidență eventuala influență a precipitării agenților de modificare asupra răspunsurilor la încovoiere, am organizat extragerea epruvetelor pentru aceste teste ținând cont de care parte a materialului turnat a fost în partea de jos a matriței.

După cum am arătat, în Capitolul 3, eșantioanele cilindrice formate au fost menținute în poziție verticală pe durata polimerizării. La momentul extragerii materialelor din matrițele din polipropilenă, în afara marcării numărului epruvetei, am marcat și capetele acestora (s – sus, j – jos). Pentru a acoperi cât mai bine analiza privind eventuala influență a momentului turnării asupra proprietăților finale ale materialelor – eșantioanele alese pentru testele de încovoiere în trei puncte au fost alese conform tabelului 12.

Tabelul 12. Numerotarea epruvetelor testate la încovoiere în trei puncte

E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
3s	3j	6s	6j	8s	8j	10s	10j	13s	13j

Pentru materialele modificate cu pudră liofilizată de cătină (M10, M11, M12) – în fig. 38. sunt redate curbele individuale încărcare/deplasare corespunzătoare epruvetelor testate pentru fiecare dintre materialele menționate, dar și comparația (în detaliu) dintre comportamentul mediu al fiecărui material și comportamentul mediu al rășinii.

Pentru materialul modificat doar cu pudră liofilizată de cătină se poate observa comportamentul liniar al epruvetelor până la o deplasare de 2mm a poansonului, există o dispersie redusă a datelor (până la momentul ruperii primei epruvete). Analiza care vizează dependența proprietăților de eventuala precipitare a agentului de modificare relevă câteva aspecte cuprinse în tabelul 13. În care sunt menționate *momentele ruperilor* în funcție de deplasarea poansonului.

Tabelul 13. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M10

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	4,6	2,44	3,07	3,28	3,65	2,61	2,28	3,23	2,39	2,56

Ce se poate constata, este faptul că cele două jumătăți ale eșantionului 3 (epruvetele 1 și 2) se rup la o diferență de deplasare de 2,16mm. Acest lucru înseamnă că partea de sus a eșantionului (E1-3s) și partea de jos a acestuia (E2-3j) au proprietăți cu totul diferite. Amestecul pre-polimeric, la turnare, este fluid și favorizează precipitarea agregatelor mai mari ale agentului de modificare. Pentru eșantionul 6 (E3-6s și E4-6j) materialul pare a avea aceleași proprietăți în ambele jumătăți. Eșantionul format la mijlocul perioadei de turnare (E5-8s și E6-8j) are un comportament asemănător eșantionului 3. Din acest moment epruvetele corespunzătoare eșantioanelor 10 și 13 au, din nou comportament inversat. Pentru eșantionul 10 partea de sus este mai slabă decât cea de jos, în timp ce, pentru eșantionul 13 răspunsurile celor două epruvete sunt comparabile (vâscozitate mare – ceea ce reduce probabilitatea precipitării).

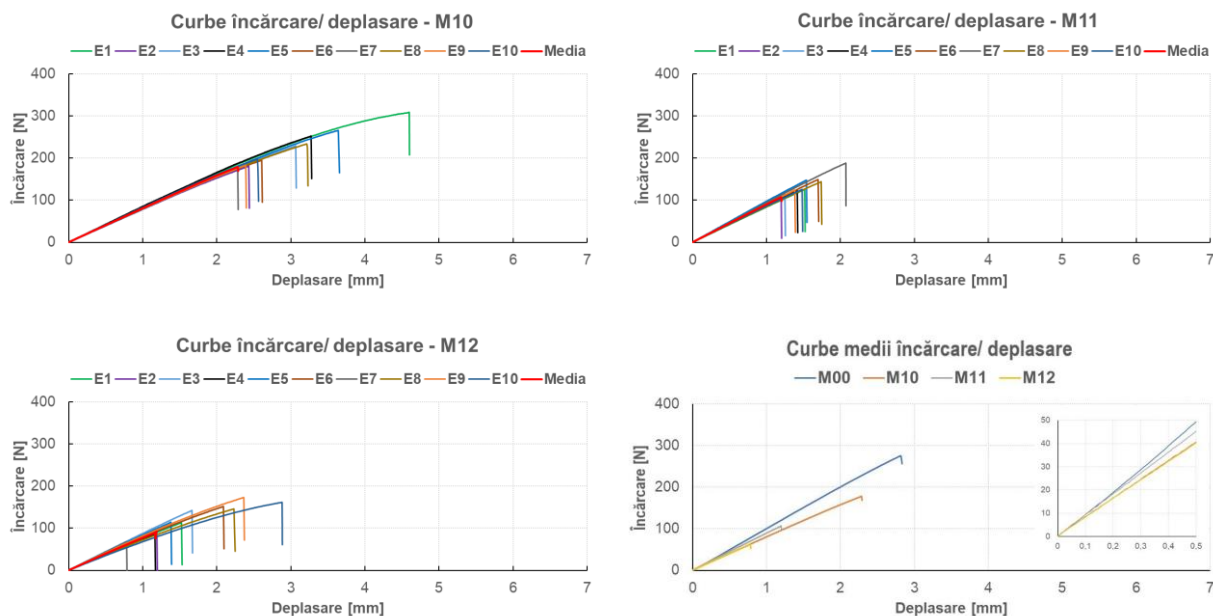


Fig. 38. Curbe încărcare/deplasare – materiale polimerice modificate cu cătină

Pentru materialul M11 – modificat cu pudră de cătină și amidon este ușor de observat efectul adăugării amidonului – probele sunt mai rigide (la încovoiere) – toate epruvetele au un răspuns elastic liniar și dispersia momentelor ruperii este mult mai mică decât cea corespunzătoare epruvetelor materialului M10, analizat mai sus – tabelul 14.

Tabelul 14. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M11**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,52	1,2	1,25	1,42	1,55	1,7	2,07	1,74	1,39	1,48

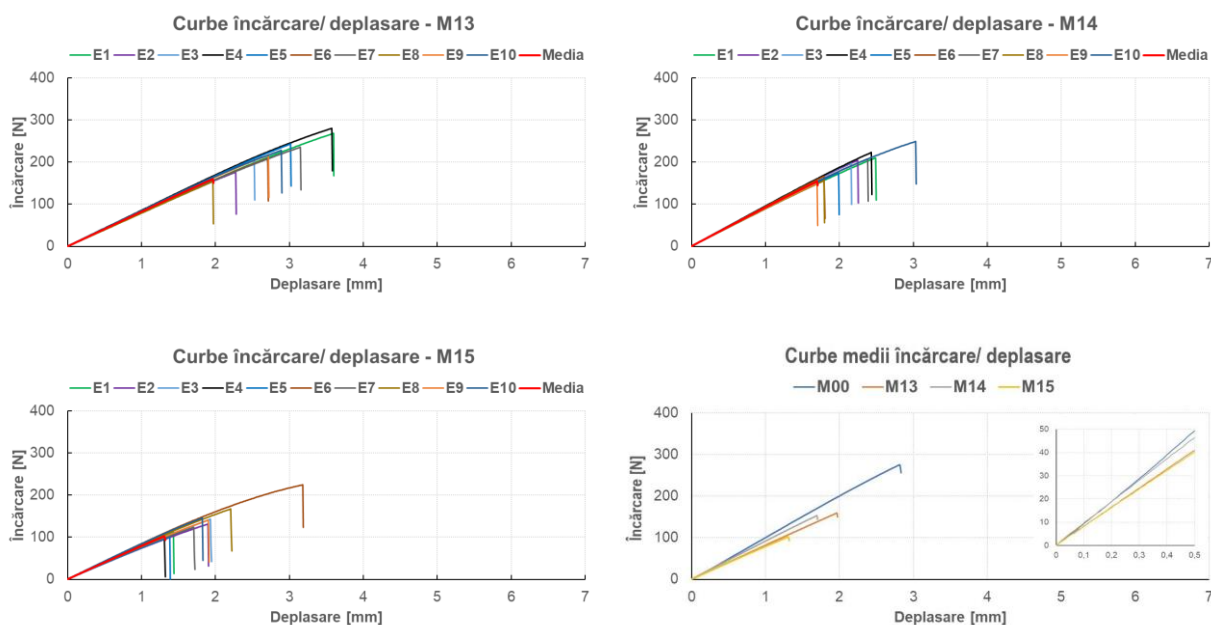
Aceste diferențe (mai mici) se datorează faptului că, de la început, prezența amidonului reduce fluiditatea amestecului pre-polimeric. În plus, trebuie să luăm în considerare și erorile inerente – abaterea de la cilindricitate a epruvetelor (indusă de deformarea tuburilor de polipropilenă ca efect al reacțiilor chimice exoenergetice de polimerizare), eventuale aglomerări locale ale agregatelor agenților de modificare – astfel că, pentru eşantioanele 8 și 13, micile diferențe dintre deplasări la momentul ruperii pot fi puse pe seama unor astfel de erori. În cazul materialului M10 eşantioanele aflate în această situație sunt 6 și 13.

Rezultatele testelor efectuate pe materialul M12 – modificat cu pudră de cătină, amidon și argilă neagră – indică o dispersie semnificativă a datelor experimentale atât în ceea ce privește abaterile de la comportamentul mediu, cât și în ceea ce privește *momentele* ruperilor epruvetelor. Analiza efectului eventualei precipitări a agregatelor agenților de modificare este redată în tabelul. 15.

Tabelul 15. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M12**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,53	1,19	1,67	1,16	1,38	2,09	0,78	2,24	2,37	2,88

Analiza comportamentului mediu al materialelor modificate cu pudră liofilizată de cătină (graficul din dreapta jos al fig. 39.) indică faptul că toate cele trei materiale au comportament la încovoiere inferior comportamentului la încovoiere al rășinii epoxidice. Adăugarea amidonului îmbunătățește acest răspuns, în timp ce, adăugarea – în plus – a argilei negre, conduce la un material mai rigid (rupere rapidă) dar, practic, cu același răspuns liniar ca și materialul modificat doar cu pudră liofilizată de cătină, așa după cum se poate observa din detaliul inserat.

**Fig. 39.** Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulbere de kiwi

Analiza graficului comportamentului mediu al acestor materiale în raport cu comportamentul mediu al rășinii epoxidice, indică din nou faptul că răspunsurile elastice ale materialelor analizate sunt inferioare răspunsului elastic al rășinii epoxidice. Ca și în cazul materialelor modificate cu cătină, la deplasări foarte mici ale poansonului (0,05mm),

răspunsurile elastice medii coincid, diferențe începând să apară după această valoare a deplasării. Materialul M14 (cu kiwi și amidon) are un răspuns foarte apropiat de răspunsul rășinii epoxidice, în timp ce, celelalte două materiale – (ca și în cazul analizei materialelor cu cătină) au un răspuns aproape identic, cu o rigiditate mai mare pentru M15 (kiwi, amidon, argilă).

Analiza momentelor ruperilor în funcție de deplasarea poansonului, pe perechi de epruvete, pentru fiecare material, indică, din nou, diferențe semnificative. Motivele apariției acestor diferențe au fost explicate deja.

Tabelul 16. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M13**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	3,6	2,28	2,53	3,58	3,02	2,71	3,15	1,97	2,72	2,89

Pentru materialul M13 – tabelul 16., numai în cazul eșantionului 13 (E9 și E10) se poate vorbi de un comportament asemănător (în limitele erorilor amintite la materialele M10-M12). În general, partea de sus a eșantionului este mai flexibilă (excepția este eșantionul 6).

Tabelul 17. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M14**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,49	2,25	2,16	2,43	1,99	1,8	2,38	1,79	1,7	3,03

În cazul materialului M14 (modificat cu pudră liofilizată de kiwi) – tabelul 17. – eșantioanele 10 și 13 au comportamente inversate și mult diferite de celelalte trei eșantioane. Faptul că situația de la eșantionul 10 este inversată la eșantionul 13 are legătură cu faptul că vâscozitatea nu crește liniar în timp.

Tabelul 18. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M15**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,43	1,9	1,94	1,32	1,38	3,18	1,72	2,22	1,91	1,83

Pentru materialul M15 (pudră liofilizată de kiwi și amidon) cea mai mare diferență este observată pentru eșantionul 8 și, din nou, comportament inversat la eșantioanele 10 și 13.

Pentru materialele formate cu pudră liofilizată de rodie (fig. 40.) aminteam, mai sus, de faptul că am observat o creștere semnificativă a fluidității amestecului pre-polimeric modificat.

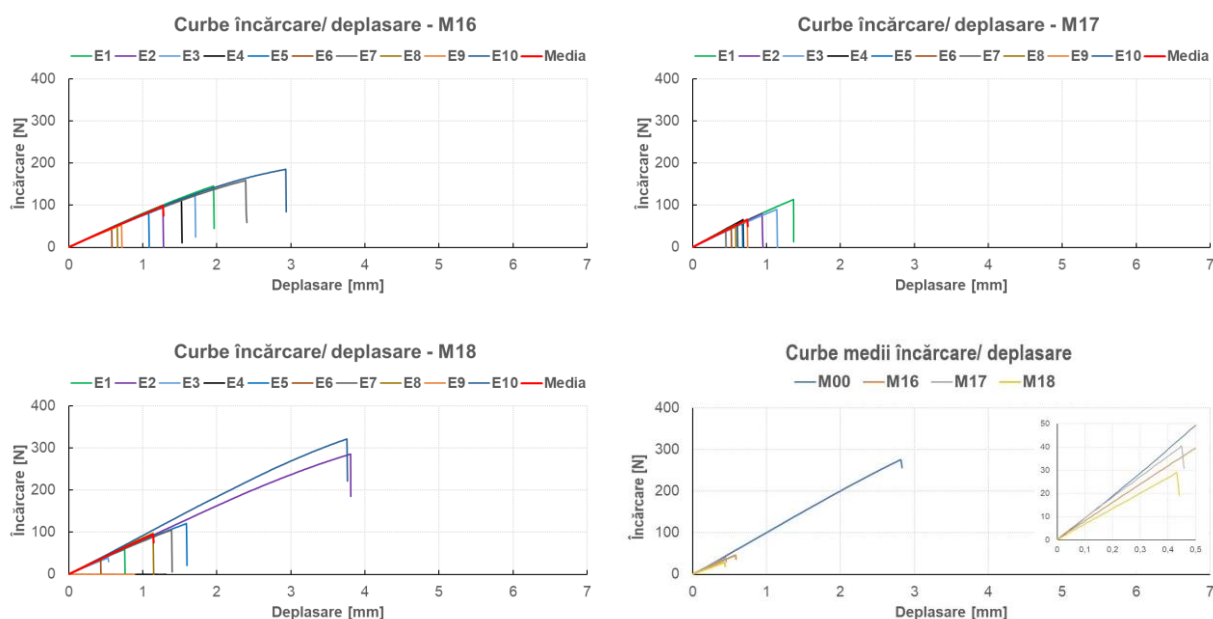


Fig. 40. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulbere de rodie

Din nou, adăugarea amidonului readuce elasticitatea materialului, dar prezența pudrei liofilizate de rodie are o influență mult mai puternică decât cele ale pudrei de cătină sau ale pudrei de kiwi.

Tabelul 19. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M16**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,96	1,28	1,71	1,53	1,08	0,58	2,4	0,66	0,72	2,93

Plaja deplasărilor poansonului la care au loc ruperile (tabelul 19.) evidențiază un material foarte neomogen și cu proprietăți elastice la încovoiere puternic dependente de momentul turnării.

Adăugarea amidonului (tabelul 20.) conduce la obținerea unui material mai omogen, dar prezența amidonului nu mai produce efecte la fel de importante ca în cazul pudrelor de cătină și, respectiv, kiwi.

Tabelul 20. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M17**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,36	0,95	1,14	0,69	0,68	0,53	0,45	0,59	0,74	0,61

În cazul eșantioanelor materialului M17 (rodie și amidon) comportamentul eșantioanelor 3 și 6 este asemănător (fluiditate mare a amestecului) în timp ce, de la eșantionul 8, aparent (în limita erorilor menționate anterior), nu mai există diferențe între răspunsurile elastice induse de momentul turnării eșantionului.

Pentru materialul M18 (modificat cu rodie, amidon și argilă neagră) – tabelul 21. – am făcut deja observația că două dintre epruvete se comportă aproape identic rășinii epoxidice.

Tabelul 21. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M18**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	0,76	3,8	0,53	1,31	1,59	0,43	1,39	1,14	0,88	3,76

Ultima parte a analizei se referă la materialele modificate cu pulbere liofilizată de strugure – M19, M20 și M21 – pentru care, curbele individuale încărcare/deplasare, precum și analiza comparativă a comportamentelor medii sunt redată în fig. 41.

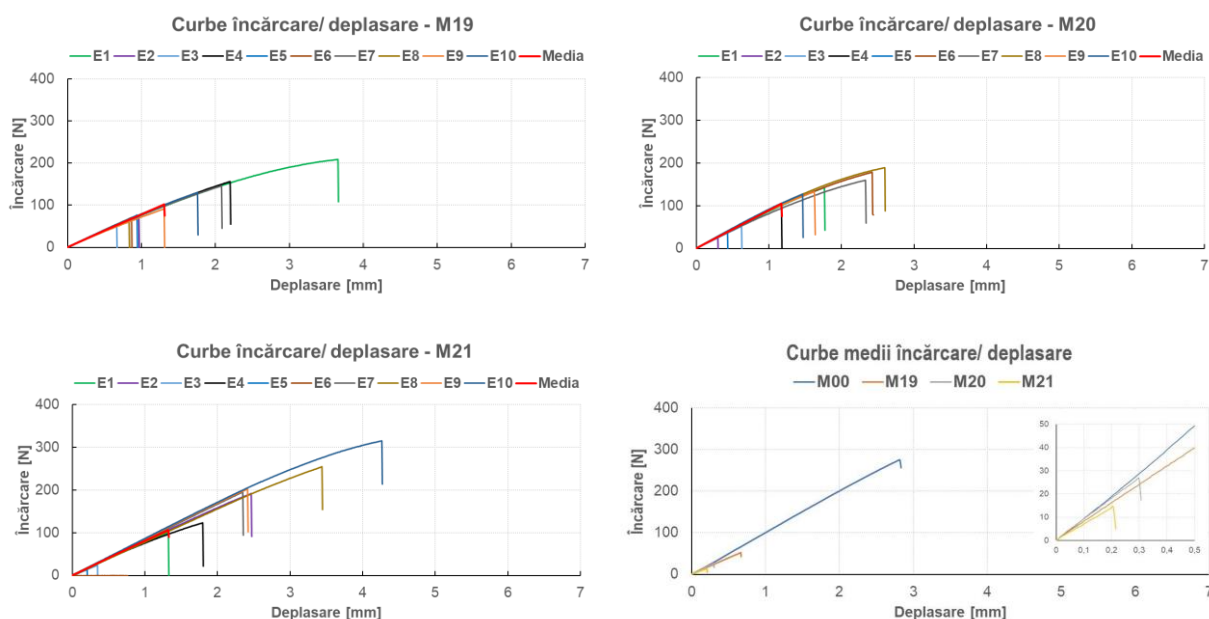


Fig. 41. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulbere de strugure

Ca și în cazurile anterioare, pudra vegetală liofilizată produce o reducere a răspunsului elastic al materialului (la încovoiere în trei puncte) și adăugarea amidonului ameliorează această situație. Adăugarea argilei (în amestecul de agenți de modificare) produce același efect pentru toate pudrele liofilizate. În cazul pulberii de strugure răspunsul elastic al materialelor este cel mai redus dintre toate răspunsurile materialelor analizate.

În ceea ce privește omogenitatea probelor (eșantioanelor), ca și în cazurile anterioare, am realizat analiza *momentelor* ruperilor epruvetelor în funcție de deplasarea poansonului. În tabelul 22. este redată această analiză pentru M19 (modificat cu pudră liofilizată de strugure).

Tabelul 22. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M19**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	3,66	0,97	0,67	2,2	0,94	0,87	2,08	0,83	1,31	1,76

Se poate observa că eșantionul 8 (E5 și E6) poate fi considerat omogen (în limita erorilor amintite deja) și, poate, eșantionul 13. Pentru toate celelalte probe neomogenitățile sunt evidente și, după cum spuneam, sunt induse de reacții chimice.

Tabelul 23. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M20**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,77	0,3	0,63	1,18	0,43	2,43	2,33	2,6	1,63	1,47

Probabil că, la fel ca în cazul materialelor modificate cu pudră de rodie, ar trebui luată în considerare o ipoteză mai complexă care să îmbine rezultatele reacțiilor chimice, precipitarea agregatelor agenților de modificare, variația vâscozității. O altă cale ar putea fi aceea de a realiza, în mod separat, materiale modificate numai cu agenți fitochimici ceea ce este, practic, imposibil.

Adăugarea argilei în amestecul de agenți de modificare produce – la materialul M21 – efecte asemănătoare celor obținute la materialul M18 (modificat cu rodie, amidon și argilă) – tabelul 24.

Tabelul 24. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M21**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,33	2,47	0,35	1,8	0,21	0,76	2,35	3,44	2,42	4,27

Niciunul dintre eșantioanele formate nu poate fi considerat omogen. Diferențele dintre cele două jumătăți nu pot fi explicate decât prin precipitarea agregatelor cu atât mai mult cu cât, în cazul acestui material se poate observa cu ușurință că partea de sus este mai slabă decât partea de jos (pentru fiecare eșantion în parte).

Adăugarea amidonului la rețeta de modificare (aceeași cantitate de amidon adăugată, respectiv, cantităților egale de pudre), la deplasări foarte mici ale poansonului, răspunsurile materialelor sunt asemănătoare, dar flexibilitățile sunt diferite – cel mai puțin flexibil materialul modificat cu pudră de strugure și amidon, cel mai flexibil materialul modificat cu pudră de kiwi și amidon.

Trebuie specificat faptul că pulberea de kiwi (așa cum am arătat deja, nu a putut fi obținută la aceeași granulație ca și celelalte pudre, în aceste condiții este foarte posibil ca mare parte din agregatele acesteia să fi precipitat contribuind mai puțin la modificarea proprietăților polimerului). În același timp pudra de kiwi conține cele mai mici cantități de flavonoide și polifenoli, deci o probabilitate mai mică de interacțiune cu amestecul pre-polimeric.

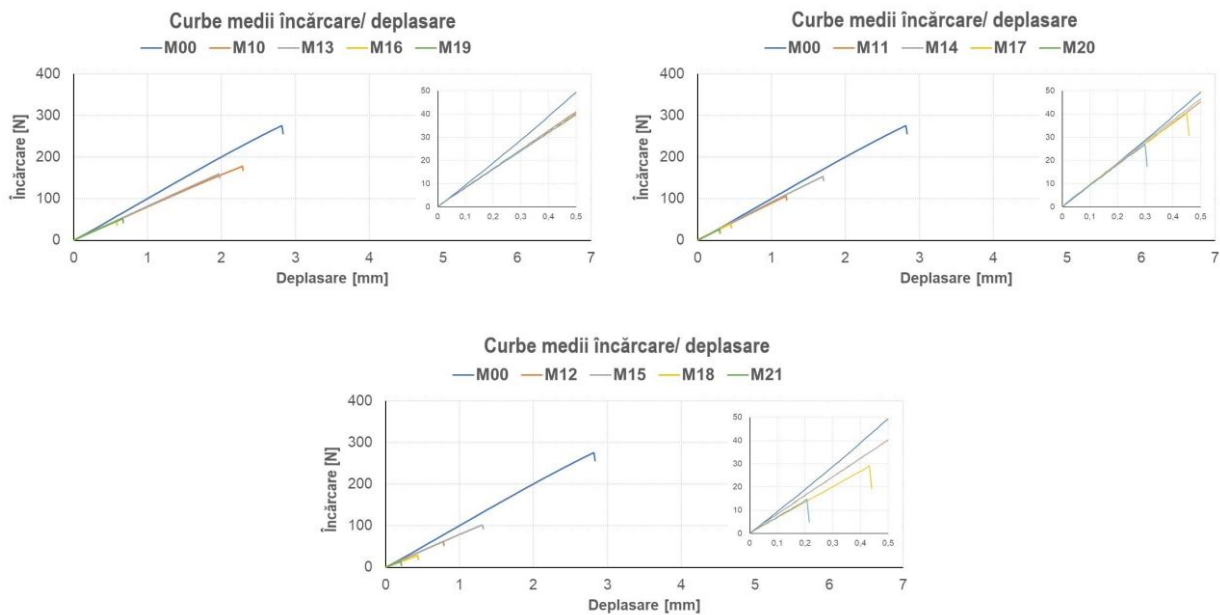


Fig. 42. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale

Adăugarea argilei (aceeași cantitate pentru toate materialele formate, pe lângă pudrele liofilizate și amidon) conduce la formarea unor materiale cu comportament elastic la încovoiere mai îndepărtat de comportamentul rășinii epoxidice, ordinea flexibilității în funcție de pudra liofilizată utilizată rămânând cea din cazul modificării cu pudră vegetală și amidon – kiwi, cătină, rodie, strugure.

În tabelul 25. sunt prezentate valorile modulelor de elasticitate la încovoiere ale materialelor analizate în acest capitol, și se poate observa cu lejeritate că toate materialele modificate prezintă valori ale modulului mai mici decât valoarea corespunzătoare rășinii epoxidice.

Tabelul 25. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale

	M00	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	M17	M18	M19	M20	M21
E[GPa]	2,77	2,19	2,45	2,18	2,23	2,51	2,17	2,16	2,46	2,07	2,15	2,46	2,21

5.3.2.1. Concluzii parțiale – teste de încovoiere în trei puncte

- toate materialele analizate în acest capitol prezintă răspunsuri elastice la încovoiere inferioare răspunsului elastic al rășinii epoxidice;
- valorile modulelor de elasticitate la încovoiere obținute în urma testelor de încovoiere în trei puncte, sunt mai mici decât valoarea modulului de elasticitate la încovoiere al rășinii epoxidice – fig. 43.;

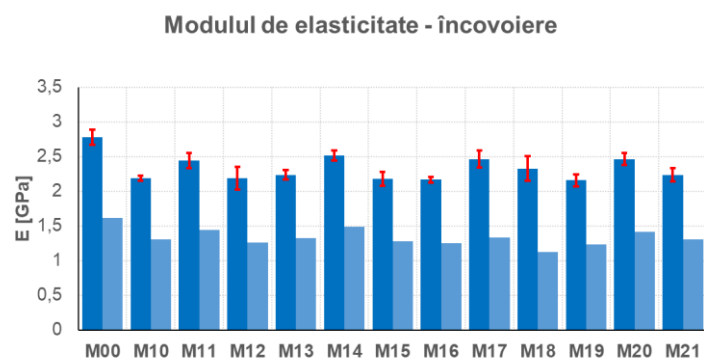


Fig. 43. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale

- variațiile foarte mari ale comportamentului epruvetelor (chiar provenite din același eșantion) indică faptul că există neomogenități ale materialelor;
- neomogenitățile pot fi generate de reacții chimice ale agenților fitochimici cu substanțele din formulările chimice ale celor două componente ale rășinii epoxidice – ipoteză confirmată, oarecum de reducerile valorilor modulului de elasticitate la încovoiere pentru materialele modificate cu kiwi, rodie și struguri, reduceri proporționale cu conținutul de flavonoide, polifenoli și antociani al pudrelor menționate;
- o altă sursă de neomogenitate poate fi asociată precipitării agregatelor agenților de modificare (în special faza anorganică a argilei), ceea ce ar face părțile de jos ale eșantioanelor mai rigide decât părțile de sus (epruvetele testate și marcate cu numere pare);
- în absența unor teste mai fine – modificarea rășinii epoxidice cu agenții fitochimici ai pudrelor liofilizate în diferite concentrații – cele două ipoteze enunțate mai sus sunt greu de corelat în baza rezultatelor prezentate.

5.4. Concluzii – materiale modificate cu pulberi liofilizate

- în ceea ce privește analiza morfologică – SEM – a suprafețelor rezultate în urma fracturării prin încovoiere, se pot observa diferențe generate de prezența pudrelor liofilizate, în egală măsură există diferențe și între aspectul SEM al acestor probe și cel al probelor la care a fost adăugat amidon;
- în condițiile în care pentru rodie am constatat o creștere a fluidității amestecului de turnat, era de așteptat ca pentru materialele modificate cu această pulbere să fie favorizată precipitarea agregatelor agenților de modificare, cu consecințe asupra proprietăților mecanice ale materialelor modificate;
- cu excepția pudrei de cătină, se pare că efectele prezenței pudrelor vegetale în matrice polimerică sunt proporționale cu conținuturile de agenți fitochimici – antociani, flavonoide, polifenoli – ai pudrelor respective;
- în ceea ce privește rezultatele obținute la testele de întindere și cele de încovoiere există diferențe între rezultatele obținute în sensul că unele materiale sunt mai rezistente la tracțiune și mai slabe la încovoiere – de exemplu materialele modificate cu pudră liofilizată de strugure.

6. Materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec nano

6.1. Observații generale

Nanocompozitele epoxidice (denumite și termorigide epoxidice hibride) sunt materiale formate din două faze, un domeniu anorganic de dimensiuni nanometrice, bine dispersat într-o matrice epoxidică reticulată [65]. Aceste materiale reprezintă unul dintre cele mai utile materiale hibride, care conțin de obicei particule de silicați.

6.2. Analiza structurală

Pentru realizarea compozitelor, așa cum am arătat în Capitolul 3, am pregătit un amestec de mase egale ale celor patru pulberi nanometrice – grafit, argint, ferită stronțică și carbură de wolfram – amestec ce a fost omogenizat prin măcinare într-o râșniță de cafea. Amestecul format are un aspect uniform și de aici au fost prelevate cantitățile necesare formării materialelor studiate în acest capitol care au la bază materialele M12, M15, M18 și M21 prezentate în Capitolul anterior, la care se adaugă 1g, 3g și, respectiv, 5g din amestecul de structuri nanometrice.

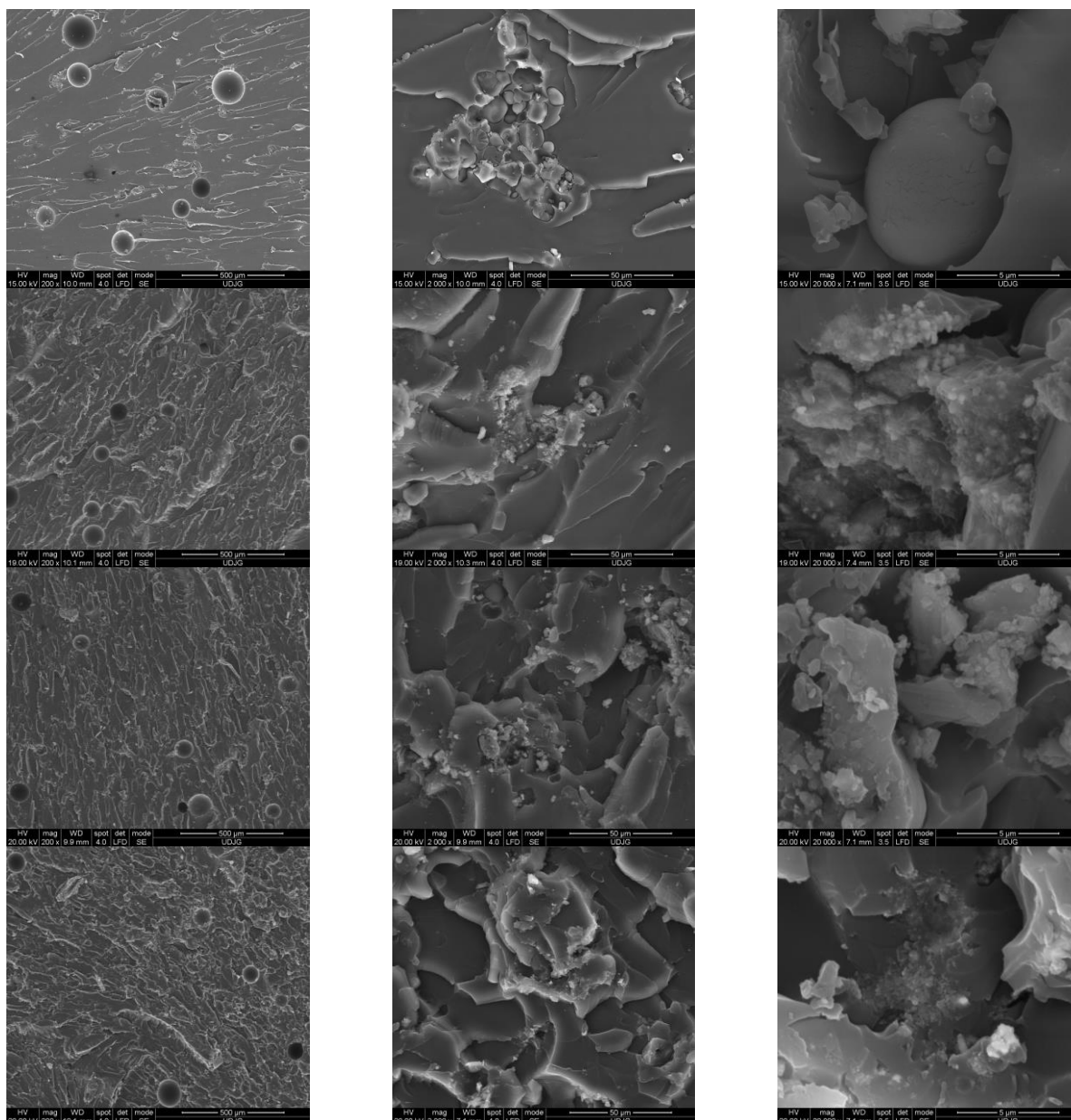


Fig. 44. Analiza structurală a materialelor M12, M22, M23, M24

În fig. 44. este prezentată analiza morfologică a materialelor formate pe baza materialului M12 la care s-au adăugat cantitățile menționate de amestec de nano-pulberi. În mod evident pe prima linie se regăesc micrografiile SEM ale materialului de bază și, pe liniile următoare, micrografiile corespunzătoare materialelor cu nano-pulberi, în ordinea crescătoare a cantității de amestec utilizată.

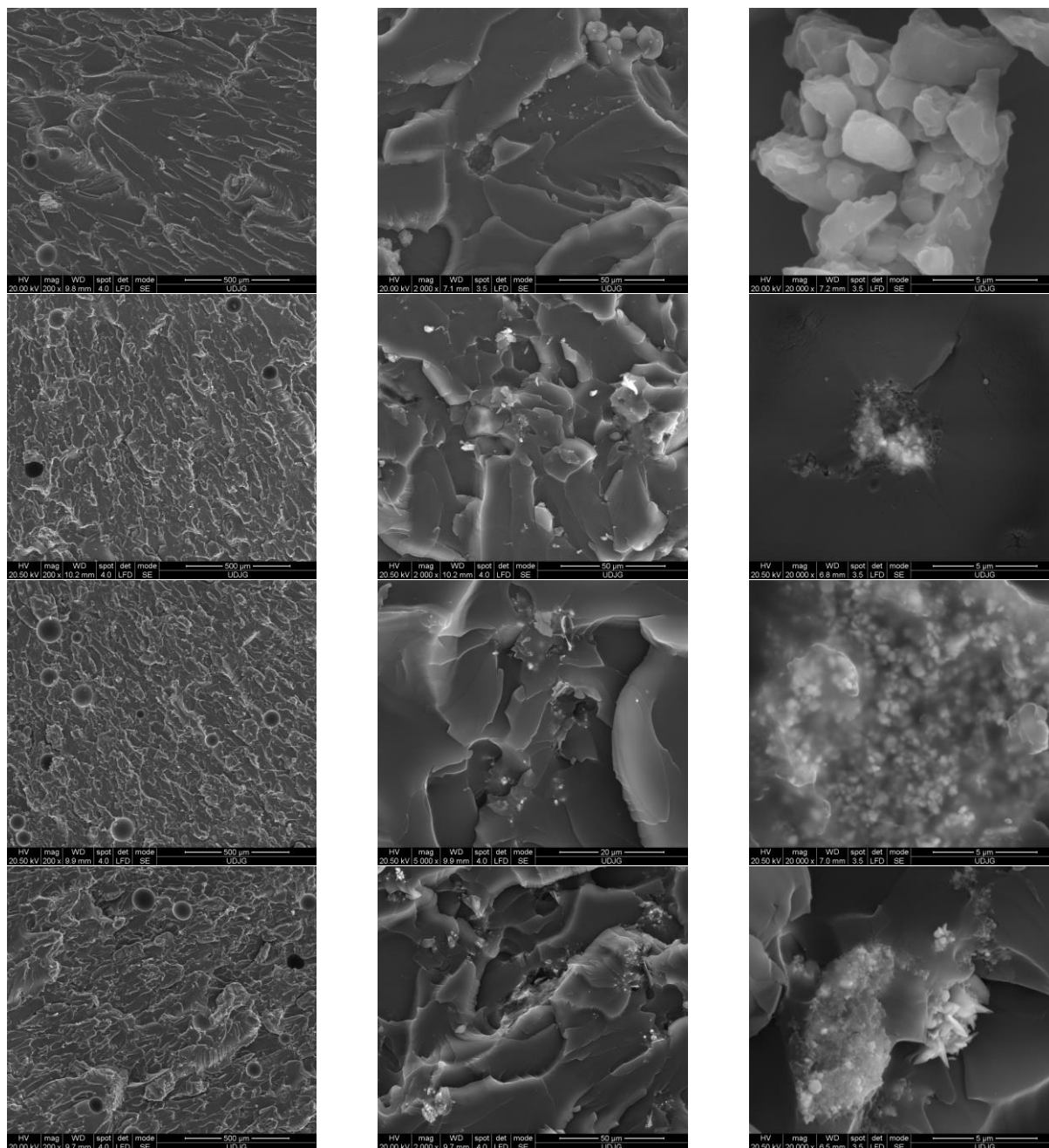


Fig. 45. Analiza structurală a materialelor M21, M31, M32, M33

În fig. 45. am prezentat analiza comparativă, bazată pe micrografiile SEM, pentru materialele modificate cu amestec de nanopulberi și care au la bază materialul M21 (modificat cu pudră liofilizată de strugure, amidon și argilă neagră). Și, în acest caz, se observă fragmentarea matricei odată cu creșterea concentrației amestecului de nanopulberi în pre-polimerul modificat de bază (care la rândul său – Capitolul 5) prezenta o fragmentare mai mare decât rășina epoxidică. Se pot observa, de asemenea, aglomerări de nano-constituenți ce par a fi înglobați în structuri organice (nu neapărat polimerul modificat).

6.2.1. Concluzii parțiale – analiza morfologică a materialelor modificate cu pudre vegetale și nano

- în mod aparent, densitatea și dimensiunile intruziunilor gazoase par a scădea odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi dispersate în materialele de bază;
- pentru toate materialele analizate, se observă creșterea fragmentării matricei odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi utilizată pentru modificarea materialului de bază;
- în cazul utilizării pudrei liofilizate de rodie, la adăugarea amestecului de nanopulberi nu se constată modificări semnificative ale fluidității amestecului pregătit pentru turnare, în acest caz ar fi interesant un studiu în care pudra liofilizată de rodie să fie utilizată împreună cu amidonul pentru a se stabili cantitatea optimă de amidon ce trebuie adăugată pentru a contrabalansa efectul indus de pudra de rodie;
- ariile investigate au dimensiuni mici și, după cum am menționat, prezintă detaliile unor suprafețe foarte mici din zona de rupere a unei epruvete testate la încovoiere, astfel că el ar putea indica de ce epruveta respectivă s-a rupt exact acolo (prezența defectelor);
- pentru un studiu exhaustiv al distribuției nano-structurilor în polimer ar fi necesară felierea unui eșantion și analiza fiecărei suprafețe rezultate în urma felierii (sigur că, în această situație ar trebui stabilită grosimea optimă a feliei), mai mult, cum distribuțiile de nano-constituenți diferă și pe lungimea eșantionului (în funcție de factorii pe care i-am menționat la Capitolul 5), fiecare eșantion ar trebui feliat și acest lucru este imposibil;
- chiar și în aceste condiții, analiza SEM este suficient de interesantă pentru că oferă o imagine a distribuției nano-constituenților care, din punct de vedere statistic poate exista în orice secțiune a eșantionului.

6.3. Analiza proprietăților mecanice ale materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec nano

6.3.1. Teste de tracțiune

Ca și în cazurile prezentate în Capitolul 4, epruvetele testate la tracțiune (întindere) au fost obținute prin debitarea capetelor eșantioanelor formate în tuburile de polipropilenă, astfel încât aceste epruvete au lungimea de 200mm (lungimea zonei de testare 100mm) și diametrul mediu de 8mm. Precizarea, că valoarea diametrului este una medie este legată de faptul că, datorită faptului că reacția de polimerizare este exoenergetică, unele dintre tuburile de polipropilenă s-au deformat (nu atât de mult încât să nu poată fi considerate cilindrice în ansamblu).

Numerotarea epruvetelor testate la tracțiune este aceeași ca în cazul materialelor prezentate în Capitolul 5 (tabelul 6), pentru a păstra posibilitatea realizării unor corelații între *momentul* ruperii epruvetei și momentul în care aceasta a fost turnată.

În fig. 46. sunt redată curbele individuale tensiune/deformație (σ/ϵ) pentru materialele rezultate din modificarea materialului M12 cu 1g, 3g și 5g amestec de nanopulberi. Ultimul grafic (dreapta jos) reprezintă comportamentul mediu al fiecărui material.

În cazul materialelor analizate la Capitolul 5 (modificate cu pudre liofilizate, pudre liofilizate și amidon, respectiv pudre liofilizate, amidon și argilă neagră) precizăm că, spre deosebire de materialele modificate doar cu argile (Capitolul) 4, aspectul profilului curbelor σ/ϵ se modifică, prin apariția unui palier paralel cu axa orizontală (epruvetele se lungesc fără ca forța să crească semnificativ).

Aceeași observație este valabilă și pentru materialele M22-M25 fără a putea preciza vreo legătură între lungimea palierului orizontal și cantitatea de amestec de nanopulberi adăugată în rețeta materialului de bază (M12).

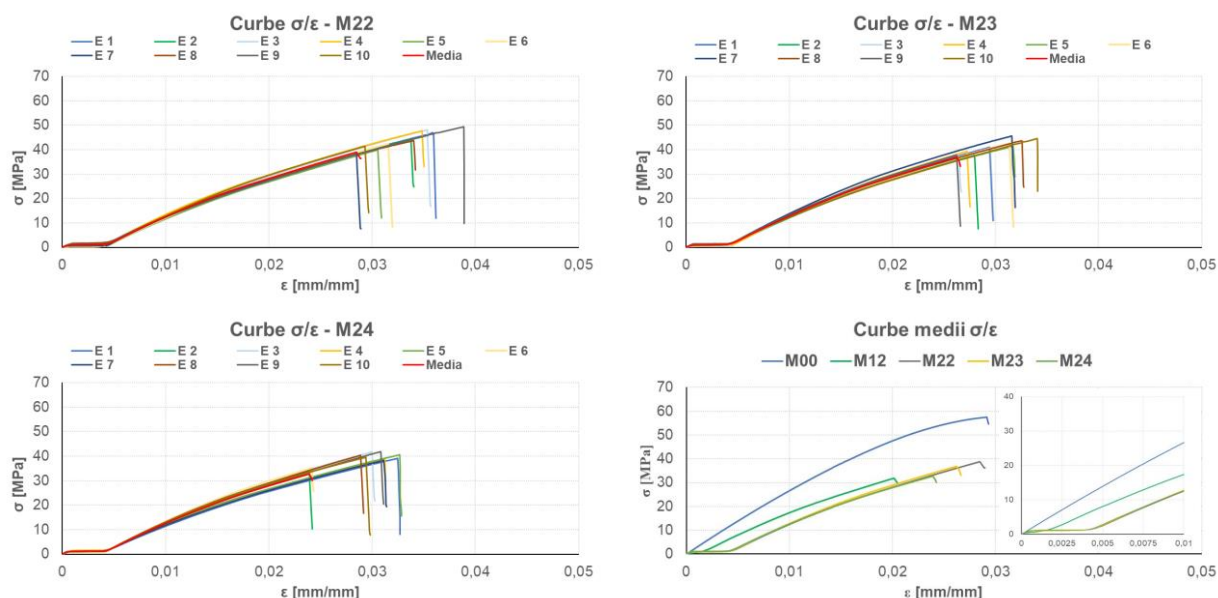


Fig. 46. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu pulbere de cătină și nanoparticule

Tabelul 26. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M12+nano)

material	M22			M23			M24		
epruvetă	E1 (1)	E3 (4)	E9 (14)	E7 (11)	E8 (12)	E10 (15)	E5 (7)	E9 (14)	E10 (15)
σ	46	47	50	46	43	45	40	42	40
ϵ	0,036	0,035	0,038	0,031	0,032	0,034	0,032	0,03	0,029

În ceea ce privește răspunsurile epruvetelor în funcție de momentul turnării (tabelul 27.), se poate constata că numai pentru materialul M23 toate epruvetele cu răspunsuri bune sunt turnate în a doua parte a turnării (dincolo de eșantionul 8). În tabelul 27. este făcută o analiză a mediilor celor mai bune răspunsuri, în care este introdusă și media celor mai bune răspunsuri ale materialului de bază.

Tabelul 27. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M12 și M12+nano

material	M12	M22	M23	M24
σ (mediu)[MPa]	41,67	47,67	44,67	40,67
ϵ (mediu)[mm/mm]	0,023	0,036	0,032	0,030

În ceea ce privește dispersia datelor prezentate sub formă grafică în fig. 52. se poate observa că aceasta este mai redusă decât dispersia datelor materialului de bază M12, inclusiv în ceea ce privește dispersia *momentelor* ruperilor. În aceeași figură, în colțul din dreapta jos sunt redate, pentru comparație, comportamentele medii ale rășinii epoxidice (M00), materialului de bază (M12) și celor trei materiale realizate cu cele trei cantități de amestec de nanopulberi.

Toate materialele analizate au același răspuns elastic, diferența fiind făcută de *momentul* ruperii medii. Deformația specifică la ruperea medie scade odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi adăugată la rețeta materialului de bază.

A doua clasă de materiale modificate cu amestec de nanopulberi, este aceea a materialelor care au la bază M15 (modificat cu pudră liofilizată de kiwi, amidon și argilă neagră). În fig. 47. sunt prezentate, sub formă grafică, răspunsurile individuale ale epruvetelor testate și curbele medii caracteristice fiecărui material. Împrăștierea datelor experimentale este, încă o dată, mai redusă decât în cazul materialului de bază (ca și în cazul analizat anterior). Observația este valabilă și pentru împrăștierea *momentelor* ruperilor. Acestea, împreună, pot conduce la ipoteza obținerii unor materiale mai omogene decât materialul de bază.

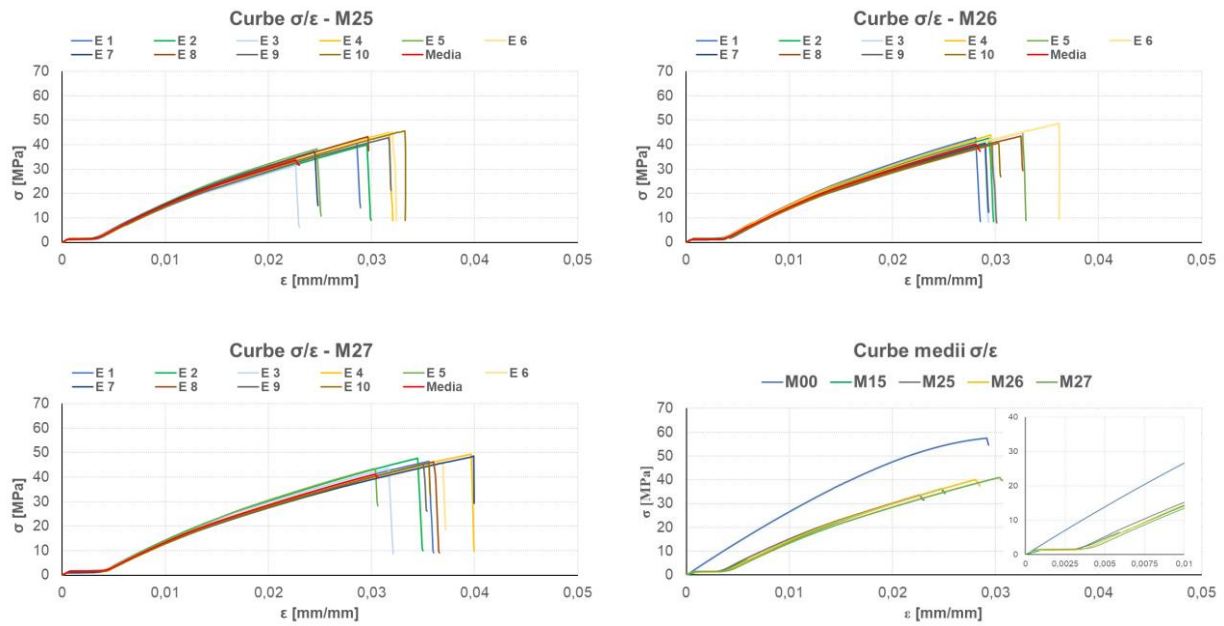


Fig. 47. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu pulbere de kiwi și nanoparticule

Analiza referitoare la dependența răspunsului elastic de momentul turnării eșantionului este redată în tabelul 28. și, ca și în alte cazuri, se poate observa că probele cu răspunsuri maxime sunt cele aflate în vecinătatea momentului de la mijlocul turnării (reamintesc aici că eșantioanele 8, 10 și 13 au fost utilizate pentru realizarea testelor de încovoiere).

Tabelul 28. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M15+nano)

material	M25			M26			M27		
epruvetă	E6 (9)	E9(14)	E10(15)	E5 (7)	E6 (9)	E8 (12)	E4 (5)	E6 (9)	E7 (11)
σ	43	41	45	44	50	43	50	46	49
ϵ	0,031	0,031	0,033	0,032	0,036	0,032	0,039	0,036	0,04

În ceea ce privește mediile celor mai bune răspunsuri, acestea sunt prezentate în tabelul 29. și se poate observa, faptul că atât nivelul tensiunii maxime, cât și în cazul deformației specifice maxime, numai în cazul materialului cu 1g amestec de nanopulberi valorile sunt comparabile cu cele ale materialului de bază. Pentru celelalte două materiale valorile celor doi parametri cresc odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi. Acesta este un rezultat opus celui obținut pentru materialele modificate cu pudră liofilizată de cătină, ceea ce înseamnă, într-o primă analiză, că pudra de kiwi este eficientă în dispersarea nanostructurilor folosite.

Tabelul 29. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M15 și M15+nano

material	M15	M25	M26	M27
$\sigma(\text{mediu})[\text{MPa}]$	43,3	43	45,6	48,3
$\epsilon(\text{mediu})[\text{mm/mm}]$	0,033	0,031	0,033	0,038

În fig. 47. este prezentată și situația răspunsurilor medii (raportat la rășina epoxidică – M00 și materialul de bază M15) se poate observa, ca și în cazul materialelor modificate cu cătină, faptul că răspunsurile medii ale materialelor modificate cu nanopulberi au același profil, ele diferind numai prin *momentul ruperii* (medii) și fiind toate superioare răspunsului materialului de bază, dar inferioare răspunsului rășinii epoxidice.

În fig. 48. este redat grafic răspunsul fiecărei epruvete din cele trei materiale realizate pe baza materialului M18 (modificat cu pudră liofilizată de rodie, amidon și argilă neagră). Pentru

fiecare material, reprezentarea grafică include și răspunsul mediu al materialului respectiv (media tensiunilor/media deformațiilor specifice realizată în mod automat de aplicația soft-ware care controlează mașina de teste).

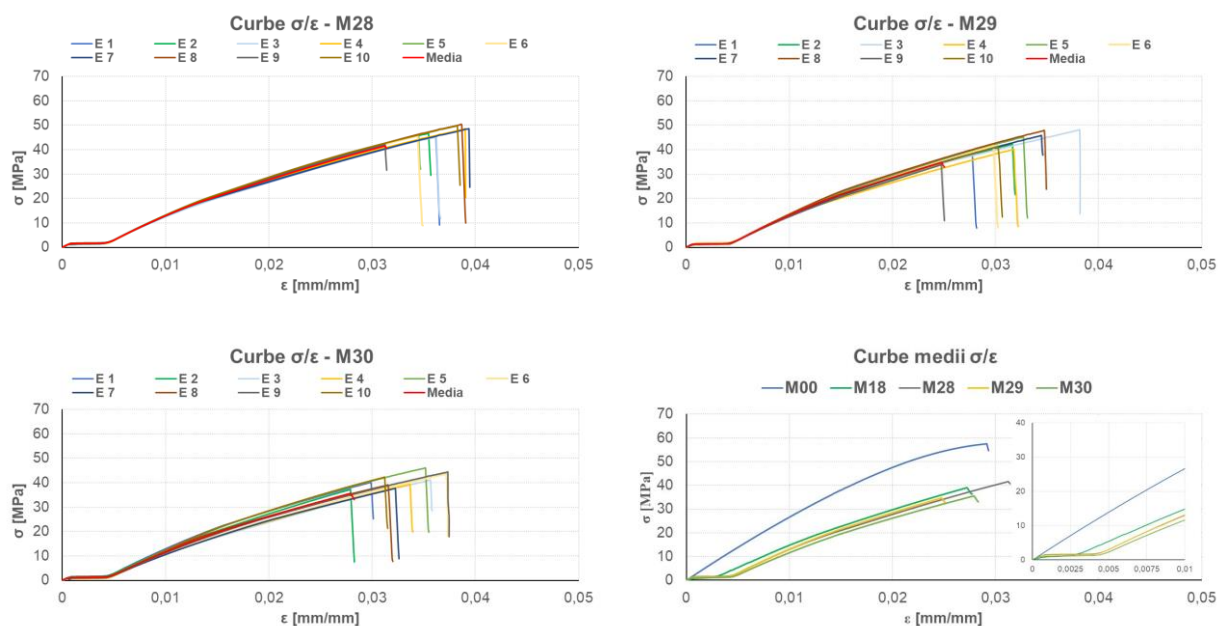


Fig. 48. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu pulbere de rodie și nanoparticule

Comparativ cu materialul M18, toate materialele analizate aici au o lungime a palierului orizontal mai mare, dar lungimile acestor par a nu depinde de cantitatea de amestec de nanopulberi. Răspunsurile medii ale acestor materiale sunt inferioare răspunsului mediu al materialului de bază (și evident răspunsului rășinii epoxidice). În acest caz însă, spre deosebire de cazurile analizate anterior, răspunsurile materialelor cu 1g și, respectiv, 3g amestec de nanopulberi sunt aproape suprapuse (materialul cu 1g – M28 prezintă o elasticitate mai mare decât M29).

Tabelul 30. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M18+nano)

material	M28			M29			M30		
epruvetă	E4 (5)	E7(11)	E8 (12)	E3 (4)	E7 (11)	E8 (12)	E5 (7)	E6 (9)	E9 (14)
σ	44	48	50	48	46	48	46	44	45
ϵ	0,038	0,04	0,038	0,038	0,034	0,034	0,035	0,036	0,037

Ca și în cazurile anterioare, în tabelul 31. sunt redade mediile celor mai bune trei răspunsuri pentru fiecare material, inclusiv materialul de bază. Se poate observa, că rezistența medie a materialului de bază este mai mare decât rezistența la întindere a oricăruia dintre materialele la care s-a adăugat amestecul de nanopulberi.

Tabelul 31. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M18 și M18+nano

material	M18	M28	M29	M30
$\sigma(\text{mediu})[\text{MPa}]$	48,3	47,3	47,3	45
$\epsilon(\text{mediu})[\text{mm/mm}]$	0,034	0,038	0,035	0,036

În fig. 49. sunt redade curbele tensiune/deformație specifică pentru toate epruvetele testate la întindere ale materialelor modificate cu pudră liofilizată de strugure și amestec de nanopulberi. Se poate constata că dispersia datelor experimentale scade odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi utilizată pentru modificarea materialului de bază.

Comportamentul materialului M21 (materialul de bază, în acest caz) este copiată de materialul M31 (modificat cu 1g nanopulberi), ceea ce înseamnă că această cantitate nu contrabalansează efectele modificării cu pudră liofilizată de strugure, amidon și argilă (M21).

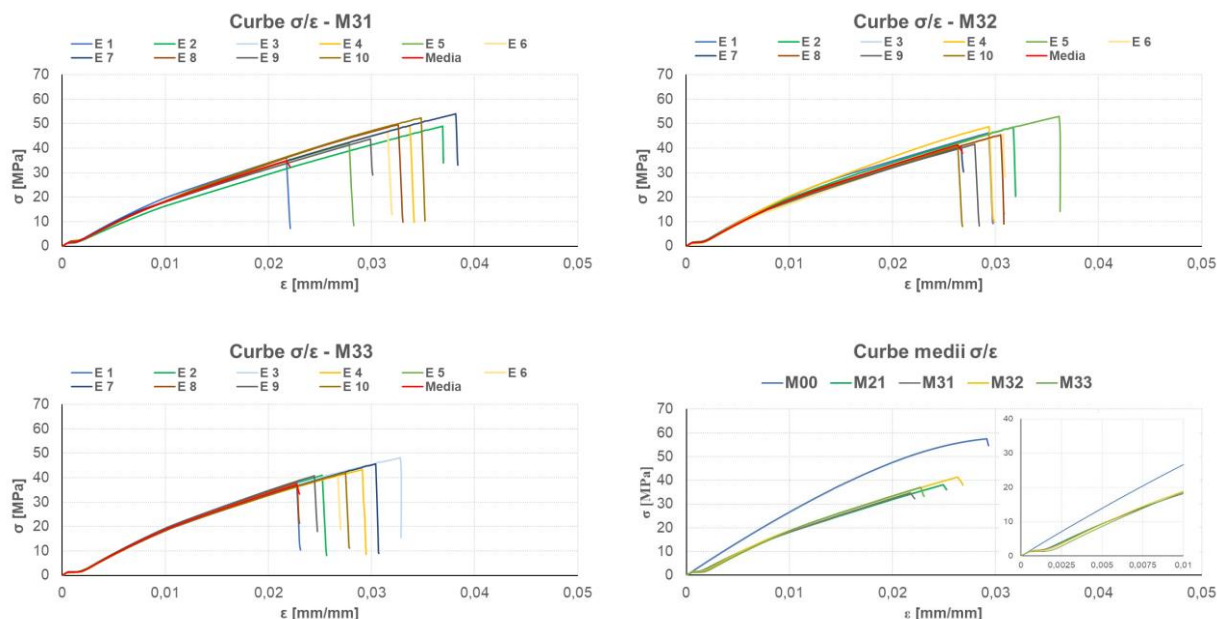


Fig. 49. Curbe σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu pulbere de strugure și nanoparticule

Creșterea cantității de amestec de nanopulberi utilizată pentru modificare conduce, după cum se poate observa, la reducerea dispersiei datelor experimentale adică, la materiale mai omogene.

În ceea ce privește răspunsurile medii (reprezentarea grafică din dreapta jos – fig. 49.) se poate constata faptul că nu există mari diferențe între materialul de bază (M21) și cele trei materiale modificate cu amestec de nanopulberi (M31, M32, M33) și toate răspunsurile acestora sunt inferioare răspunsului rășinii epoxidice.

Tabelul 32. Conține datele de analiză privind eventualele neomogenități generate de momentul turnării. În cazul M31 cele mai bune răspunsuri corespund unor eșantioane turnate la sfârșitul procesului, pentru M32 și M33 cele mai bune răspunsuri corespund primei părți a procesului de turnare.

Tabelul 32. Tensiunile [MPa] și deformațiile [mm/mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M21+nano)

material	M31			M32			M33		
epruvetă	E7(11)	E8(12)	E10(15)	E2 (2)	E4 (5)	E5 (7)	E3 (4)	E4 (5)	E7 (11)
σ	55	50	53	48	48	53	48	44	45
ϵ	0,038	0,033	0,035	0,031	0,029	0,036	0,033	0,028	0,03

Tabelul 33. conține date relevante cu privire la amplitudinea redusă a modificărilor induse de prezența amestecului de nanopulberi în materialul de bază (M21) – se poate observa o ușoară reducere a valorii medii a deformației specifice la rupere pentru cele mai bune trei răspunsuri odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi utilizată. Aceeași tendință este observabilă și pentru tensiunea la rupere.

Tabelul 33. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M21 și M21+nano

material	M21	M31	M32	M33
$\sigma(\text{mediu})[\text{MPa}]$	51,6	52,6	49,6	45,6
$\epsilon(\text{mediu})[\text{mm/mm}]$	0,036	0,035	0,032	0,03

Diversitatea răspunsurilor, generată de diferențele dintre pulberile vegetale, nu poate fi explicată – în cazul materialelor modificate cu amestec de nanopulberi – doar pe baza diferențelor dintre pudrele vegetale. Și în acest caz, ca și în cazul materialelor analizate în Capitolul 5, rezultatele obținute par a indica modificări de calitate a interfeței generate de amestecul de nanopulberi (în Capitolul 5 era vorba de amidon și argilă).

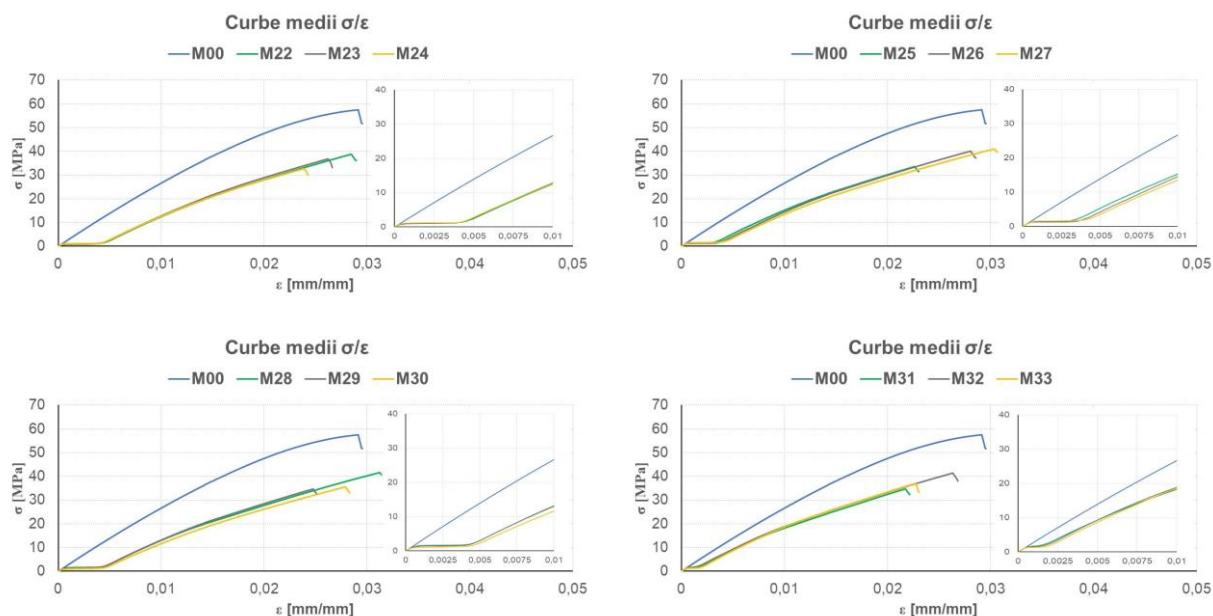


Fig. 50. Curbe medii σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale și nanoparticule

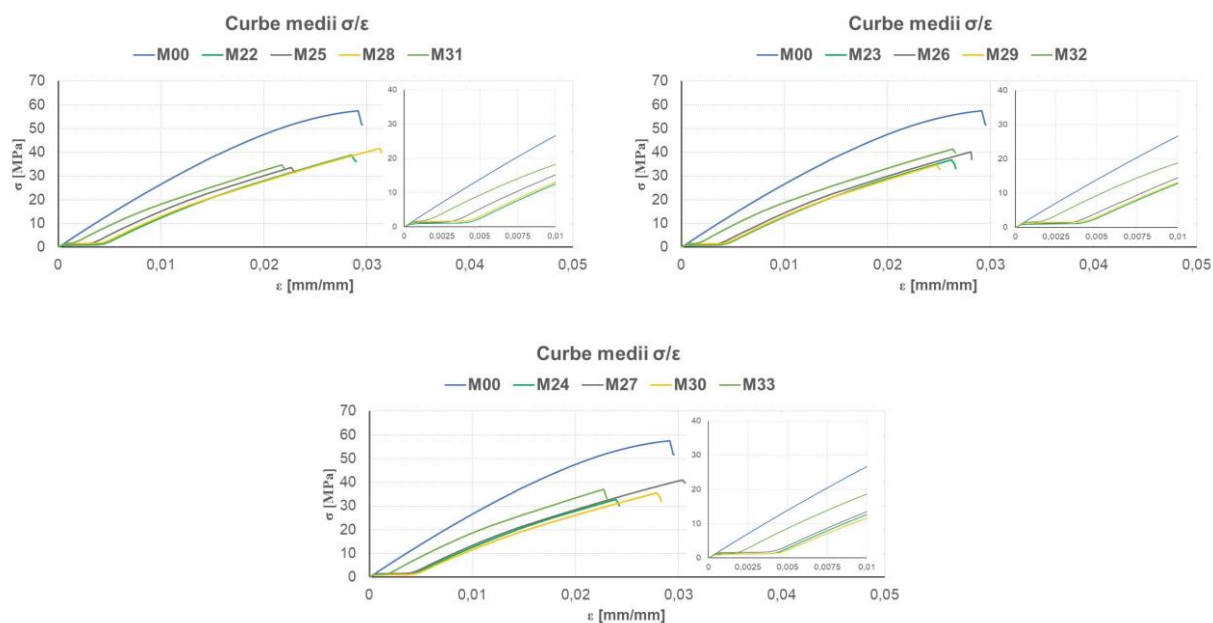


Fig. 51. Curbe medii σ/ϵ - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale și nanoparticule

În fig. 51. este realizată o analiză comparativă a materialelor care fac subiectul acestui Capitol, din perspectiva pulberii liofilizate utilizate, la aceeași cantitate de amestec de nanopulberi adăugat. Cele mai bune rezultate sunt înregistrate de materialele modificate cu pudră liofilizată de kiwi (indiferent de cantitatea de amestec de nanopulberi). Lungimea palierelor orizontale din profilurile curbelor medii depinde de tipul de pudră vegetală liofilizată (așa cum deja am precizat).

Tabelul 34. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec nano

	M00	M22	M23	M24	M25	M26	M27	M28	M29	M30	M31	M32	M33
E[GPa]	2,76	1,97	2	1,95	2	1,88	2,03	1,86	1,99	1,78	1,94	1,98	2,03
E[%]	100	71,38	72,46	70,65	72,46	68,12	73,55	67,39	72,1	64,49	70,29	71,74	73,55

În ceea ce privește modulele de elasticitate ale materialelor analizate în acest capitol, în raport cu modulul de elasticitate al rășinii epoxidice, se poate observa că cea mai mică reducere a valorii acestui parametru este de aproximativ 25,45%, în timp ce cea mai mare este de 35,51%.

6.3.1.1. Concluzii parțiale – materiale modificate cu pulberi vegetale și amestec de nanopulberi – tracțiune

- rezultatele înregistrate în urma testelor de tracțiune pe epruvete ale materialelor modificate cu amestec de nanopulberi indică faptul că proprietățile elastice ale acestor materiale sunt comparabile cu cele obținute pentru materialele de bază corespunzătoare (M12, M15, M18, M21) analizate în Capitolul 5;
- acest lucru ar însemna că adăugarea amestecului de nanopulberi nu mărește numărul defectelor în rețeaua matricei (ceea ce, în mod evident nu poate fi adevărat);
- în aceste condiții este necesară formularea ipotezei conform căreia adăugarea amestecului de nanopulberi la materialele de bază constituie premiza obținerii unor materiale cu o calitate mai bună a interfazei, în urma unei interacțiuni chimice complexe;
- modulele de elasticitate la întindere – fig. 52. – indică o scădere a valorii acestui parametru pentru materialele analizate în acest capitol, dar această reducere este comparabilă cu cea obținută la materialele de bază (Capitolul 5);

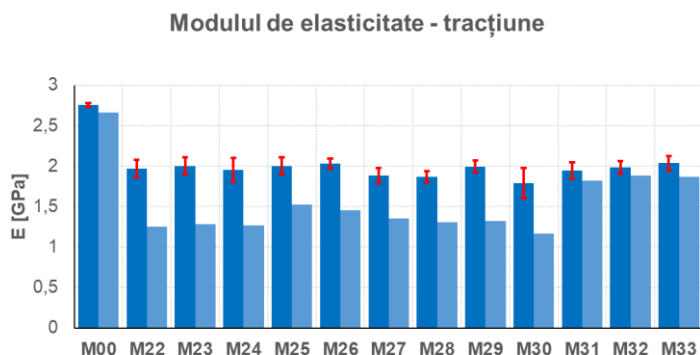


Fig. 52. Modulul de elasticitate la tracțiune al materialelor modificate cu pulberi vegetale și amestec nano

- în ceea ce privește dependența răspunsurilor elastice de momentul turnării, ca și în cazul materialelor analizate în Capitolul 5, este greu de identificat un comportament constant al materialelor (probabil și din cauza variabilității condițiilor de turnare);
- oricum, pentru unele materiale, se pare că răspunsurile mai bune se obțin pe epruvete turnate în prima parte a procesului (fluiditate mare a amestecului de turnat), pentru altele pe epruvete turnate în ultima parte a procesului (vâscozitate crescută a amestecului de turnat).

6.3.2. Teste de încovoiere

În ceea ce privește testele de încovoiere (încovoiere în trei puncte) am respectat protocolul de analiză utilizat în Capitolul 5 – am folosit aceleași eșantioane (din lot) pentru obținerea epruvetelor necesare și am controlat zona din eșantion (sus sau jos) de unde provin, în încercarea de a identifica eventuale efecte ale precipitării constituenților agenților de

modificare utilizați. Ca și în Capitolul 5, de asemenea, în încercarea de a compara răspunsurile materialelor am ales să utilizez trei epruvete cu răspunsurile maxime.

În fig. 53. sunt redate răspunsurile individuale ale tuturor epruvetelor testate pentru materialele modificate cu amestec de nanopulberi și care au la bază materialul M12 (modificat cu pudră liofilizată de cătină, amidon și argilă neagră). Se pot observa împrăștierea foarte mari ale datelor experimentale și care indică neomogenități ale materialelor. Încă o dată, ca și în cazul materialelor analizate în capitolele 3 și 4, era de așteptat un astfel de comportament din perspectiva faptului că prezența defectelor (neomogenităților) are o influență mai puternică la aplicarea încărcării pe direcție transversală, decât în cazul aplicării încărcării pe direcție longitudinală (întindere).

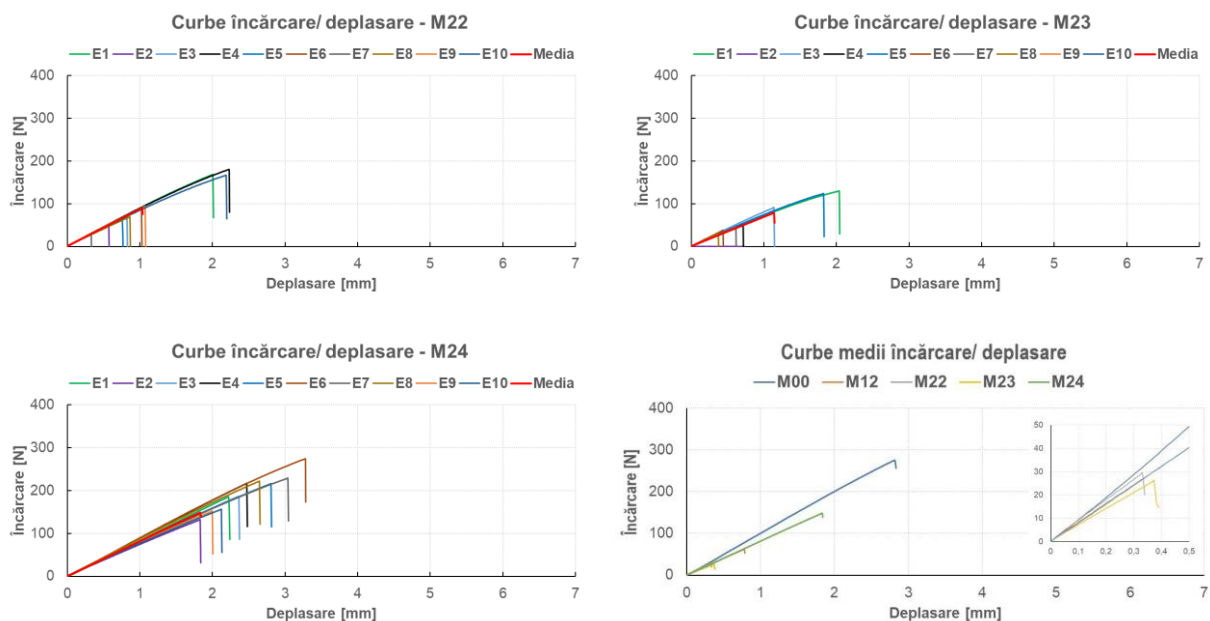


Fig. 53. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu amestec nano și bază M12

Analiza rezultatelor obținute pentru epruvetele cu cele mai bune răspunsuri (tabelul 35.) nu oferă suficient detalii pentru a permite decelarea unor concluzii.

Tabelul 35. Încărcările [N] și deplasările [mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M12+nano)

material	M22			M23			M24		
epruvetă	E1(3s)	E4(6j)	E10(13j)	E1(3s)	E5(8s)	-	E6(8j)	E7(10s)	E8 (10j)
Încărcare[N]	155	180	165	130	120		275	225	220
Deplasare[mm]	2	2,4	2,3	2,1	1,8		3,3	3,1	2,7

Mediile celor mai bune trei răspunsuri (tabelul 36.) comparativ cu media celor mai bune trei răspunsuri ale materialului de bază confirmă afirmația făcută la analiza reprezentărilor grafice (răspunsul mai bun al materialului M24).

Tabelul 36. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M12 și M12+nano

material	M12	M22	M23	M24
Încărcare(mediu)[N]	165	166,6	125	240
Deplasare(mediu)[mm]	2,7	2,23	1,95	3,04

Referitor la analiza eventualelor efecte ale precipitării constituenților agenților folosiți pentru modificarea proprietăților polimerului, în tabelul 37. sunt prezentate *momentele* ruperilor epruvetelor pereche. Se poate observa, că numai în cazul primei perechi epruveta E1 (eșantionul 3s) răspunde mai bine decât epruveta E2 (3j). Pentru toate celelalte eșantioane,

partea de jos răspunde mai bine decât partea de sus. Aceasta ar putea fi o consecință a precipitării urmată de rigidizarea materialului în partea inferioară. Trebuie menționat totuși faptul că E2 este turnată prima din seria eșantioanelor utilizate pentru testele de încovoiere.

Tabelul 37. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M22

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,01	0,58	0,83	2,23	0,77	1,03	0,33	0,87	1,08	2,19

Aceeași analiză, realizată însă pe epruvetele testate ale materialului obținut prin adăugarea a 3g de amestec de nanopulberi la materialul M12, relevă faptul că, aproape fără excepție, partea superioară a eșantionului răspunde mai bine decât partea inferioară. În acest caz vâscozitatea amestecului de turnat este mai mare decât în cazul anterior și precipitarea este mai puțin probabilă.

Tabelul 38. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M23

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,04	0,73	1,14	0,72	1,83	0,44	0,62	0,38	0,38	0,38

În cazul ultimului material (modificat cu 5g de amestec de nanopulberi) rezultatele sunt alternante, dar diferențele dintre deplasările poansonului la rupere nu sunt foarte mari. Acest lucru semnalizează faptul că amestecul de turnare este mai stabil decât cele corespunzătoare materialelor din aceeași clasă analizate anterior unde se pot observa și diferențe de ordinul 1mm și mai mari.

Tabelul 39. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M24

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,23	1,83	2,37	2,48	2,81	3,28	3,04	2,65	2,00	2,13

Următoarea clasă de materiale – materialele modificate cu amestec de nanopulberi pe baza materialului M15 (modificat cu pudră liofilizată de kiwi, amidon și argilă neagră) rezultatele testelor individuale și comportamentele medii ale materialelor sunt prezentate în fig. 54.

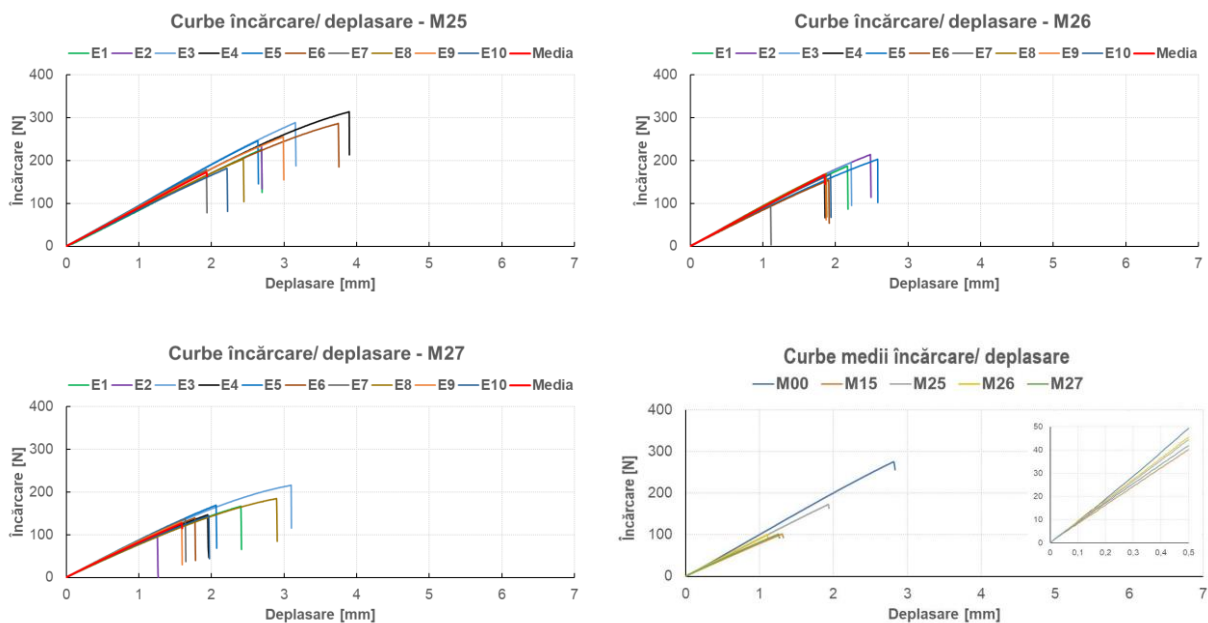


Fig. 54. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulbere de kiwi și amestec nano

Tabelul 40. cuprinde *momentele* ruperilor epruvetelor cu cele mai bune răspunsuri și se poate observa o variație mult mai mică a datelor experimentale decât cea obținută în cazul materialelor analoage, dar modificate cu cătină.

Doar pentru primele două materiale s-ar putea concluziona, că epruvetele provenite din eșantioanele turnate în prima parte a procesului răspund mai bine decât cele turnate în cea de-a doua parte.

Tabelul 40. Încărcările [N] și deplasările [mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M15+nano)

material	M25			M26			M27		
	E4(6j)	E6(8j)	E3(6s)	E5(8s)	E2(3j)	E3(6s)	E3(6s)	E5(8s)	E8(10j)
Încărcare[N]	312	280	290	200	210	195	215	170	185
Deplasare[mm]	3,9	3,7	3,1	2,6	2,5	2,2	3,1	2,1	2,9

În ceea ce privește mediile celor mai bune trei răspunsuri relativ la media celor mai bune trei răspunsuri ale materialului de bază (M15) – tabelul 41. – se poate verifica observația făcută la analiza reprezentărilor grafice (răspunsurile mai bune ale materialelor cu nanopulberi decât cel al materialului de bază). Excepția este materialul M27 ale cărui valori sunt, totuși, apropiate de valorile materialului de bază.

Tabelul 41. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M15 și M15+nano

material	M15	M25	M26	M27
Încărcare(mediu)[N]	197,5	294	201,6	190
Deplasare(mediu)[mm]	2,7	3,5	2,4	2,7

Analiza răspunsurilor perechilor de epruvete provenite din același eșantion, pentru materialul M25, este redată în tabelul 42. Primele două epruvete cedează la aceeași deplasare a poansonului – eșantion omogen (este vorba de al treilea eșantion), după care pentru eșantioanele turnate la mijlocul procesului (6, 8, 10) partea de jos are elasticitate mai mare decât cea de sus. Doar pentru ultimul eșantion situația este inversată.

Tabelul 42. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M25

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,69	2,69	3,16	3,89	2,64	3,75	1,93	2,44	2,99	2,22

Pentru materialul M26, aceeași analiză este prezentată în tabelul 43. Se poate observa că, spre deosebire de materialul M25 (1g de amestec de nanopulberi), în acest caz eșantionul 3 (fluiditate mare) răspunsul părții inferioare este mai bun decât cel al părții superioare, dar prima turnată în matriță este partea inferioară.

Tabelul 43. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M26

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,17	2,49	2,22	1,85	2,58	1,91	1,11	1,88	1,87	1,93

Pentru materialul M27 – tabelul 44. – partea superioară răspunde mai bine decât partea inferioară (pentru primele trei eșantioane) și situația este opusă pentru ultimele două. În acest caz, cantitatea de amestec de nanopulberi este de 5g și cantitatea totală de amestec de agenți de modificare este cea mai mare.

Tabelul 44. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M27

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,41	1,27	3,1	1,96	2,07	1,78	1,64	2,9	1,59	1,97

În cazul materialelor modificate cu amestec de nanopulberi și care au la bază materialul M18 (pudră liofilizată de rodie, amidon, argilă neagră) situația răspunsurilor individuale ale epruvetelor și răspunsurile medii sunt prezentate grafic în fig. 55.

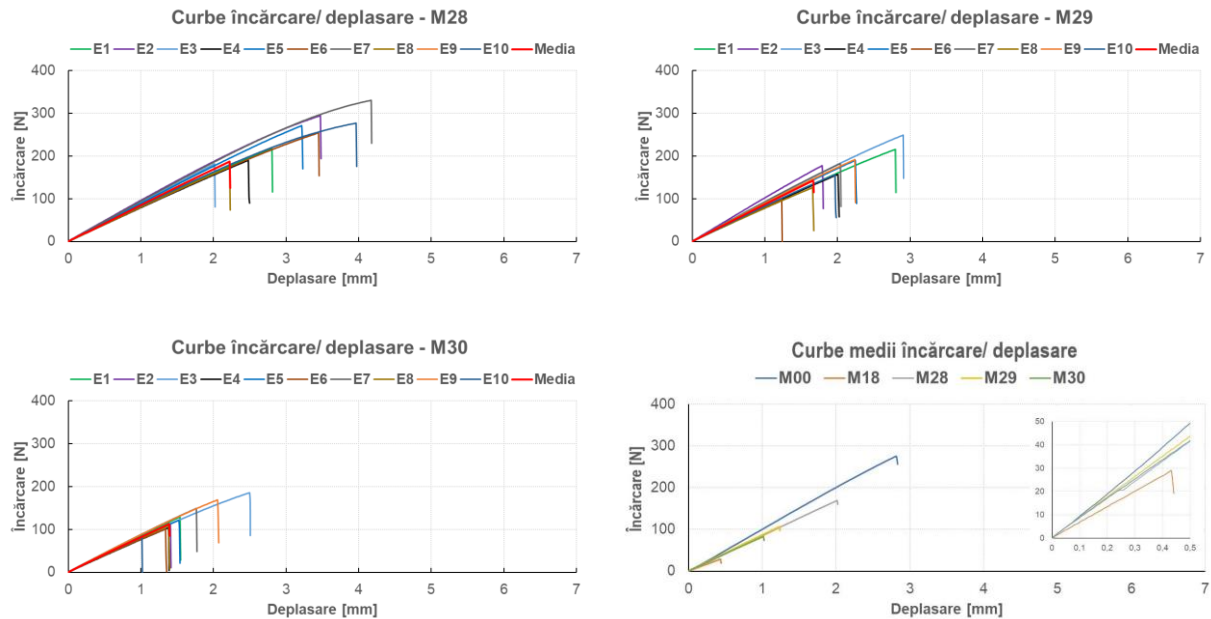


Fig. 55. Curbe încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu rodie și amestec nano

Analiza celor mai bune trei (două) răspunsuri – tabelul 45. – indică încă o dată faptul că materialele formate nu sunt omogene – practic nu există două epruvete rupte în același *moment* pentru niciunul dintre materialele analizate, în plus, pentru această clasă de materiale și *momentele* sunt foarte dispersate.

Tabelul 45. Încărcările [N] și deplasările [mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M18+nano)

material	M28			M29			M30		
epruvetă	E7(10s)	E10(13j)	-	E1(3s)	E3(6s)	E9(13s)	E3(6s)	E9(13s)	-
Încărcare[N]	330	275		215	250	190	185	167	
Deplasare[mm]	4,12	3,9		2,8	2,9	2,2	2,5	2,1	

Pentru valorile medii ale celor mai bune trei (două) răspunsuri datele prezentate în tabelul 46. confirmă faptul că M28 răspunde mai bine decât M18.

Tabelul 46. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M18 și M18+nano

material	M18	M28	M29	M30
Încărcare(mediu)[N]	302,5	302,5	218,3	176
Deplasare(mediu)[mm]	3,76	4,01	2,63	2,3

Pentru materialul M28 (1g de amestec de nanopulberi) se poate observa faptul că pentru toate eșantioanele răspunsul părții inferioare este mai elastic decât cel al părții superioare, cu excepția eșantionului 10 (E7 și E8) așa după cum se poate observa în tabelul 47. Poate singurul eșantion omogen ar putea fi considerat eșantionul 8 (E5 și E6) pentru care erorile dimensionale ale epruvetelor (explicația a fost dată în Capitolul 4) ar putea explica mica diferență dintre răspunsurile celor două părți.

Tabelul 47. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M28

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,81	3,48	2,02	2,49	3,23	3,45	4,17	2,23	2,23	3,97

Pentru materialul M29 – tabelul 48. – fără nicio excepție, părțile superioare ale eșantioanelor sunt mai elastice decât cele inferioare – probabil un efect al precipitării în condițiile în care fluiditatea amestecului de turnat rămâne ridicată (din pricina prezenței pudrei liofilizate de rodie). Datorită creșterii vâscozității, numai ultimul eșantion analizat – al 13-lea – pare a fi mai omogen.

Tabelul 48. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M29**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,8	1,8	2,9	2,02	2,26	1,23	2,04	1,67	2,24	1,98

Pentru materialul M30 derivat din M18 prin adăugarea a 5g amestec de nanopulberi – tabelul 49., la fel ca în cazul materialului M29, părțile superioare ale eșantioanelor răspund mai bine decât cele inferioare. Nu se poate vorbi despre omogenitate și, spre deosebire de M29, ultimul eșantion prezintă cea mai mare diferență în ceea ce privește deplasarea poansonului la momentul ruperii epruvetei.

Tabelul 49. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – **M30**

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,54	1,41	2,5	1,38	1,53	1,35	1,77	1,39	2,07	1,02

Ultima clasă de materiale analizate este clasa celor care au la bază materialul M21 (modificat cu pudră liofilizată de strugure, amidon și argilă neagră) la care se adaugă amestec de nanopulberi. Curbele încărcare/deplasare pentru fiecare epruvetă testată și curba medie corespunzătoare sunt prezentate în fig. 56., alături de curbele medii corespunzătoare rășinii epoxidice și, respectiv, materialului de bază.

Se poate observa, că cea mai mică dispersie a datelor experimentale corespunde materialului M32 și faptul că toate materialele clasei sunt mai puțin rigide decât materialul de bază. Este interesant că cel mai rigid material al clasei este cel care prezintă cea mai mică dispersie a datelor înregistrate experimental.

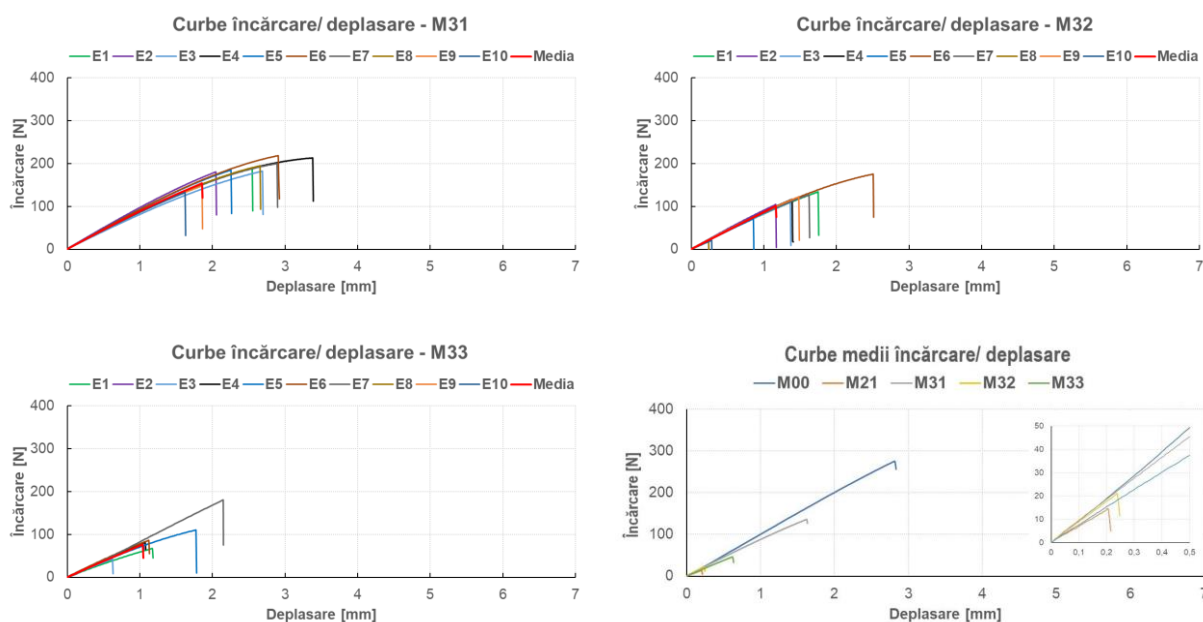


Fig. 56. Curbe încărcare/deplasare - materiale modificate cu pulbere de strugure și amestec nano

Situația celor mai bune trei (două) răspunsuri pentru fiecare material este redată în tabelul 50. În care se poate observa că numai pentru materialul M31 am putut alege trei epruvete cu răspunsuri apropiate.

Tabelul 50. Încărcările [N] și deplasările [mm] ale epruvetelor cu cel mai bun răspuns (M21+nano)

material	M31			M32			M33		
	E4(6j)	E6(8j)	E7(10s)	E1(3s)	E6(8j)	-	E5(8s)	E7(10s)	-
Încărcare[N]	215	220	200	135	175		110	180	
Deplasare[mm]	3,4	2,9	2,88	1,7	2,5		1,8	1,8	

Mediile celor mai bune trei (două) răspunsuri la testul de încovoiere în trei puncte sunt prezentate în tabelul 51. pentru comparația cu media celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor testate la încovoiere ale materialului de bază (M21). Se poate observa că, în ceea ce privește cele mai bune răspunsuri, mediile sunt descrescătoare (atât pentru încărcare, cât și pentru deplasare), odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi adăugată la rețeta materialului de bază.

Tabelul 51. Mediile celor mai bune trei răspunsuri ale epruvetelor materialelor M21 și M21+nano

material	M21	M31	M32	M33
Încărcare(mediu)[N]	285	211,6	155	145
Deplasare(mediu)[mm]	3,84	3,06	2,1	1,8

Analiza ruperii epruvetelor pereche (provenite din același eșantion) este prezentată, pentru materialul M21, în tabelul 52. Pentru probele turnate la începutul procesului, diferența de deplasare este relativ mare în timp ce, pentru ultimele eșantioane diferențele sunt mai mici.

Tabelul 52. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M31

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	2,55	2,05	2,69	3,38	2,26	2,92	2,89	2,66	1,86	1,63

Pentru ultimele două materiale: M22 (tabelul 53.) și M33 (tabelul 54.) se poate observa că materialele sunt fragile (deplasări mici sau foarte mici) și s-ar putea vorbi de omogenitate a materialului numai pentru perechea E3, E4 (eșantionul 6 – M32) și pentru perechea E1, E2 (eșantionul 3 – M33).

Tabelul 53. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M32

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,75	1,17	1,37	1,4	0,86	2,5	1,63	0,24	1,48	0,29

Tabelul 54. Momentele ruperilor epruvetelor pereche în funcție de deplasarea poansonului – M33

Epruveta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Deplasare	1,18	1,05	0,63	1,08	1,78	1,13	2,15	0,6	0,6	0,6

Faptul că în cazul utilizării pudrelor de rodie și, respectiv, strugure nu se pot trage concluzii precise este legat, probabil, și de conținuturile ridicate de antociani, polifenoli și flavonoide care interacționează cu metalele și pot conduce la structuri complexe al căror comportament în mediu lichid este greu de cunoscut.

Ca și materialele analizate în Capitolul anterior, și aceste materiale au răspunsuri elastice la încovoiere inferioare răspunsului elastic al rășinii epoxidice. Pantele curbelor medii, în special în zona deformațiilor mici, nu sunt totuși foarte diferite, așa după cum se poate observa în fig. 57. Această observație ar putea fi explicată prin aceea că, la început, răspunsul materialului este cel al polimerului după care efectul prezenței agenților de modificare (defecte) începe să devină predominant.

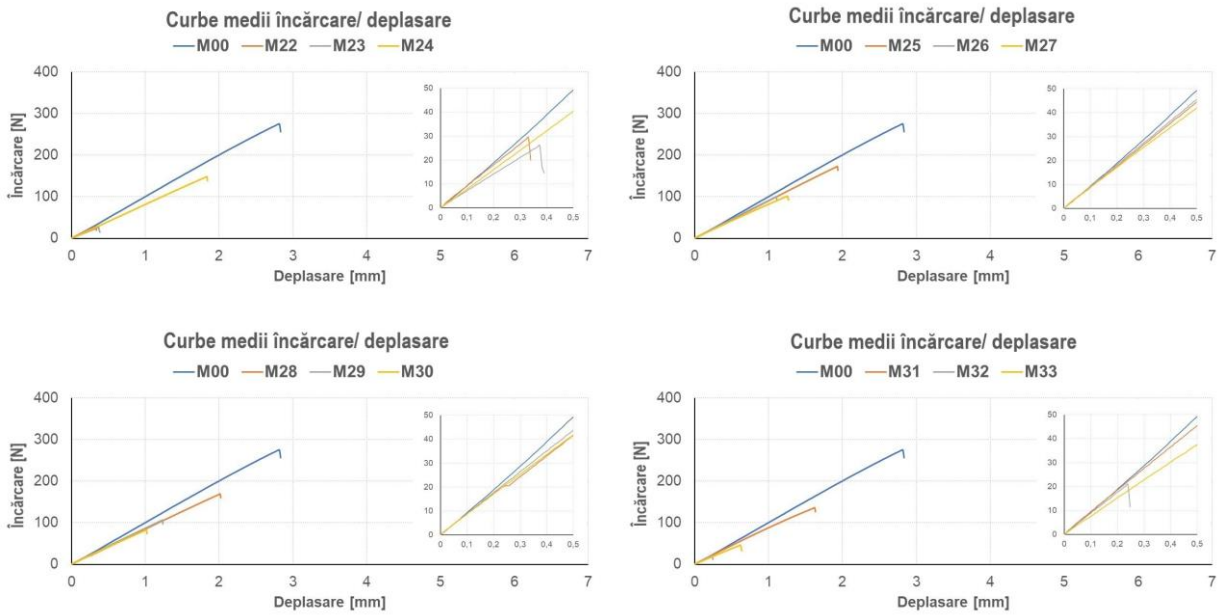


Fig. 57. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec nano

În fig. 58. este realizată analiza materialelor din acest capitol din punctul de vedere al răspunsului la încovoiere și în funcție de tipul de pulbere liofilizată la aceeași cantitate de amestec de nanopulberi adăugată la rețeta de bază. Fiind vorba de curbe medii, se poate observa că la fiecare valoare a cantității de amestec de nanopulberi adăugată răspunsurile cele mai bune sunt date de materialele modificate cu pulbere liofilizată de kiwi (cea mai apropiată pantă de panta rășinii epoxidice). Poate fi observat și faptul că răspunsul materialelor modificate cu pulbere liofilizată de cătină se îmbunătățește odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi adăugată.

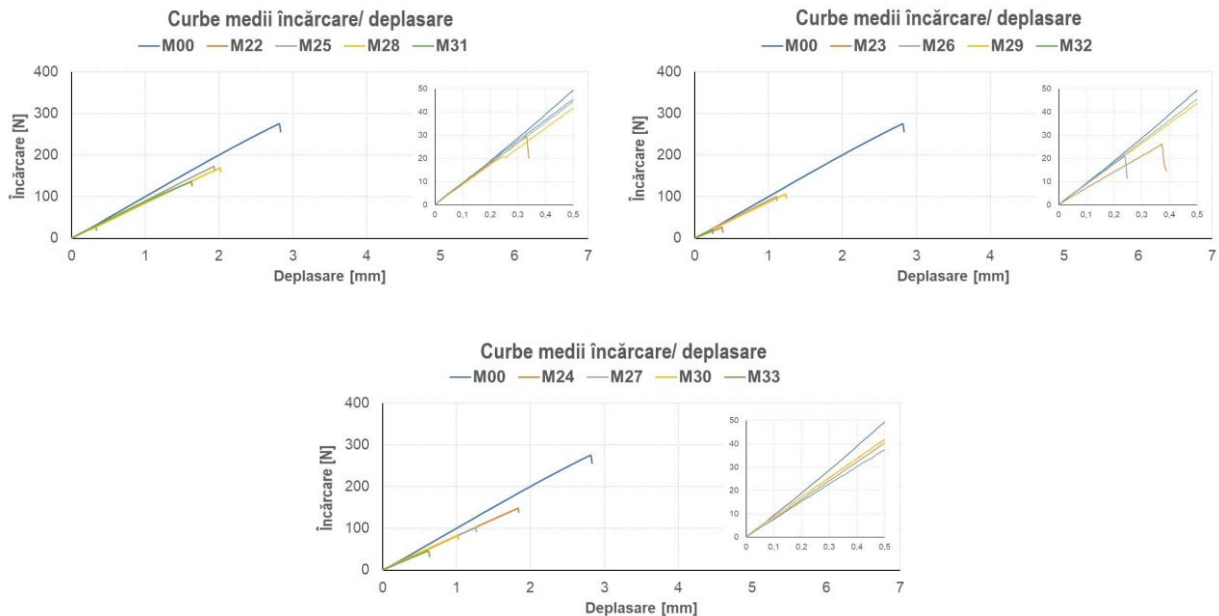


Fig. 58. Curbe medii încărcare/deplasare - materiale modificate cu pulberi vegetale și amestec nano

În tabelul 55. sunt cuprinse valorile modulului aparent de elasticitate la încovoiere pentru materialele analizate în Capitolul curent și valorile lor procentuale cu referință la valoarea modulului aparent de elasticitate la încovoiere al rășinii epoxidice. Este foarte clar că valoarea

modulului de elasticitate scade, dar nu există vreo regulă după care această scădere are loc. Cele mai mici variații (între cele trei valori corespunzătoare celor trei cantități de amestec de nanopulberi) se regăsesc în cazul utilizării pudrei liofilizate de rodie.

Tabelul 55. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor modificate cu pulberi vegetale și amestec de nanopulberi

	M00	M22	M23	M24	M25	M26	M27	M28	M29	M30	M31	M32	M33
E[GPa]	2,77	2,39	1,97	2,25	2,49	2,5	2,26	2,35	2,37	2,26	2,45	2,41	2,18
E[%]	100	86,28	71,12	81,23	89,89	90,	81,59	84,84	85,56	81,59	88,45	87,00	78,70

6.3.2.1. Concluzii parțiale – materiale modificate cu pulberi vegetale și amestec de nanopulberi – încovoiere

- testele de încovoiere (încovoiere în trei puncte) au condus la obținerea unor rezultate foarte diferite și depinzând atât de pudra liofilizată utilizată la materialul de bază (pulbere liofilizată, amidon, argilă neagră), cât și de cantitatea de amestec de nanopulberi, fără a exista o relație de proporționalitate în funcție de această variabilă, pentru toate materialele analizate;
- cele mai bune răspunsuri corespund materialelor modificate cu pudră liofilizată de kiwi și acestea se îmbunătățesc odată cu creșterea cantității de amestec de nanopulberi adăugată la rețeta de bază (M15 – Capitolul 5);
- în cazul materialelor modificate cu pudră de cătină, răspunsurile sunt cu atât mai bune cu cât cantitatea de amestec de nanopulberi este mai mică;
- pentru celelalte două clase de material este foarte greu de găsit o legătură între răspunsul la încovoiere și parametrii analizați anterior;

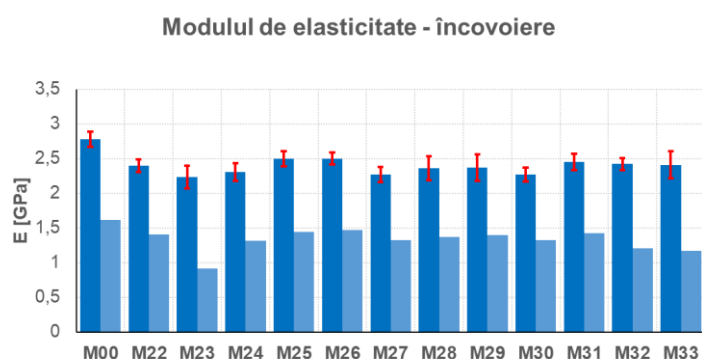


Fig. 59. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor polimerice modificate cu pulberi vegetale și amestec de nanopulberi

- în ceea ce privește modulele aparente de elasticitate la încovoiere – calculate direct de aplicația soft-ware care controlează mașina de teste – acestea sunt redată în fig. 59.;
- analizate din această perspectivă, modificările nu par foarte importante, dar problemele sunt legate de stabilitatea răspunsurilor epruvetelor și de faptul că, în cazul testelor de încovoiere, epruvetele provenite din același eșantion au răspunsuri diferite;
- dacă proprietățile magnetice și electrice ale acestor materiale se vor fi dovedind valoroase, atunci un studiu mai extins vizând cantitatea de amidon de adăugat pentru *recuperarea* valorii modulului.

6.4. Concluzii – materiale modificate cu pulberi liofilizate și nano

- analiza SEM a materialelor modificate complex, prin adăugarea la rețeta de bază (rășină epoxidică modificată cu pudră liofilizată, amidon și argilă neagră) a cantităților, stabilite la

proiectarea cercetării, de amestec de nanopulberi (1g, 3g, 5g) nu relevă aglomerări ale agenților de modificare, ceea ce ar însemna că rețetele propuse sunt eficiente;

- aspectul suprafețelor investigate prin microscopie electronică (rezultate în urma fracturării prin încovoiere a unei epruvete din fiecare material) depinde de tipul de pudră liofilizată utilizată (ca și în cazul materialelor analizate în Capitolul 5);

- nu se constată aglomerări masive ale granulelor nanometrice ceea ce înseamnă că amestecul de agenți de modificare (pudră liofilizată, amidon, argilă neagră, nano-grafit, nano-argint, nano-ferită, nano-carbură de wolfram) realizat într-o râșniță electrică de cafea, a fost un amestec suficient de bine mixat astfel încât toate componentele sale să fie egal prezente în tot volumul (în ciuda densităților diferite ale pulberilor utilizate);

- testele de întindere au condus la obținerea unor împrăștieri ale datelor experimentale – dependente de proprietățile pudrelor vegetale, dar și de cantitatea de amestec de nanopulberi adăugată materialului de bază;

- acest tip de analiză ar conduce la concluzia că materialele formate nu au proprietăți mecanice care să merite atenție, dar analiza modulelor de elasticitate la întindere arată că cele mai mari reduceri ale valorii acestui parametru, raportat la valoarea modulului de elasticitate la întindere al rășinii epoxidice, sunt de aproximativ 35%;

- dacă materialele formate au proprietăți electrice sau magnetice remarcabile, atunci valoarea modulului de elasticitate la întindere poate fi ajustată prin mărirea cantității de amidon (conform studiilor realizate de Vasile Bria, tot la CCDCOMT) sau prin utilizarea oricăruia dintre aceste materiale ca matrice pentru un compozit armat cu țesături;

- analiza dependenței proprietăților (modulului de elasticitate) în funcție de momentul turnării probei relevă mici diferențe între răspunsurile diferitelor eșantioane, dar nu se pot trage concluzii cu privire la cauzele acestor diferențe, deoarece pulberile utilizate modifică în diverse moduri fluiditatea amestecului pre-polimeric și, în urma interacțiunii dintre ele și constituenții chimici ai rășinii epoxidice apar modificări greu de explicat;

- testele de încovoiere, ca și cele de întindere au condus la rezultate împrăștiate, în analiza pe material aceste împrăștieri par a fi semnificative, dar – ca și în cazul testelor de întindere – reducerea procentuală maximă a valorii modulului de elasticitate la încovoiere, raportat la valoarea aceluiași parametru pentru rășina epoxidică, este de 29% și reprezintă un caz izolat între cele douăsprezece materiale analizate (M23);

- analizând datele prezentate în fig. 52. și fig. 59., se poate observa că abaterile standard ale valorilor calculate (calcul automat) nu sunt foarte mari, dar reflectă dispersiile datelor experimentale înregistrate.

7. Contribuții personale, concluzii și viitoare direcții de cercetare

Am format materiale polimerice organice-anorganice hibride pentru a analiza mai mulți factori. Modificatorii adăugați în concentrații diferite, au în primul rând rolul de a împiedica aglomerările în material ale unor nanopulberi ce ar putea fi folosite pentru a regla comportamentul compozitului din perspectiva proprietăților fizice.

Formarea materialelor polimerice hibride s-a efectuat conform obiectivelor prestabilite. Folosirea tuburilor din polipropilenă ca matrită, a facilitat scoaterea materialului fără deteriorarea acestuia. Această metodă folosindu-se în permanență la centrul de excelență în cercetare CCDCOMT (Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide).

Procesele de obținere ale nanostructurilor metalice, precum și stabilizarea acestora după formare implică aparatură complexă și, în general cantitățile de nanostructuri obținute sunt foarte mici. Apoi odată obținute și stabilizate, acestea trebuie extrase din coloizii în care s-au format – altă aparatură complexă.

Din studii anterioare efectuate la CCDCOMT știam că argilele pot fi utilizate pentru modificarea proprietăților unei rășini epoxidice, așa încât, am hotărât să realizez o analiză comparativă în ceea ce privește utilizarea a trei tipuri de argile (toate de uz cosmetic) în trei concentrații diferite pentru a modifica proprietățile sistemului epoxidic Epiphen RE4020-DE4020 (cel mai utilizat în studiile realizate la CCDCOMT).

- am stabilit strategia de turnare a eșantioanelor, astfel încât să fie asigurat numărul necesar de epruvete pentru testele de întindere și testele de încovoiere;
- am format și am consolidat (prin tratament termic) eșantioanele formate și, ulterior am pregătit epruvetele pentru testele respective;
- deși, după cum am arătat în Capitolul 3, am avut mare grijă la separarea agregatelor de mari dimensiuni din cele trei argile înainte de dispersarea acestora în amestecul pre-polimeric, am constatat că în timpul turnării, în vasul de amestec, odată cu trecerea timpului nu se modifică numai vâscozitatea amestecului ci apare și o precipitare a unor agregate ale argilelor;
- pentru evitarea acestei probleme, pentru etapa următoare a studiului, am hotărât să utilizez și amidon pentru creșterea vâscozității amestecului pre-polimeric;
- testele de încovoiere (încovoiere în trei puncte) – efectuate, de asemenea, pe câte cinci epruvete din fiecare material – au indicat o creștere a valorii modulului de elasticitate la încovoiere (pentru toate materialele modificate cu argile) în raport cu valoarea aceluiași parametru pentru rășina epoxidică – fig. 66.;

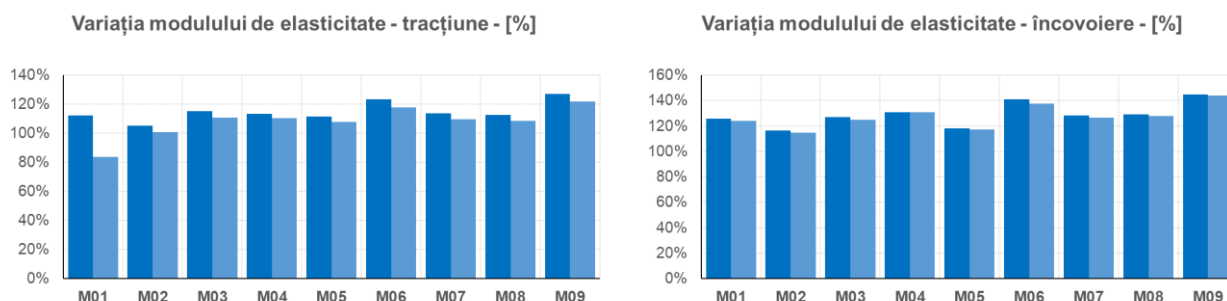


Fig. 60. Variațiile procentuale ale modulelor de elasticitate comparativ cu rășina epoxidică

- * un studiu foarte interesant și care ar putea oferi date suplimentare ar fi acela în care să folosim numai faza minerală a argilei – adică aceasta să fie folosită ca agent de modificare numai după un tratament termic care să asigure distrugerea fazei organice, astfel ar putea fi găsite corelații între rezultatele obținute pentru materialele formate și testate în cadrul acestui studiu;
- pentru aceste materiale am făcut și un studiu tribologic complex în care câte trei epruvete din

fiecare material (din cele 10) au fost testate, în geometria știft pe disc, pentru determinarea coeficientului de frecare la alunecare și a ratei de uzură pe trei tipuri de discuri – alamă, aluminiu și oțel și în trei regimuri tribologice diferite, rezultatele acestor teste sunt publicate în articolul menționat în text;

- următoarele materiale au fost cele modificate cu pudre liofilizate de cătină, kiwi, rodie și, respectiv, strugure și, la formarea acestora am constatat efectul diferit pe care îl au asupra vâscozității amestecului pre-polimeric;
- pentru a asigura un oarecare control asupra vâscozității am decis să utilizăm amidonul (bazat pe un studiu realizat de Vasile Bria) – astfel au apărut materialele modificate cu pudră liofilizată (fiecare dintre ele) și amidon;
- testele de întindere și încovoiere (în ciuda variațiilor mari ale comportamentelor individuale) indică faptul că, pentru materialele modificate cu pudre vegetale liofilizate rezultatele înregistrate conduc la valori mai mici ale modulelor de elasticitate respective, comparativ cu rășina epoxidică, pentru care am înregistrat o valoare de 2,76GPa la întindere și 2,77GPa la încovoiere – fig. 67.

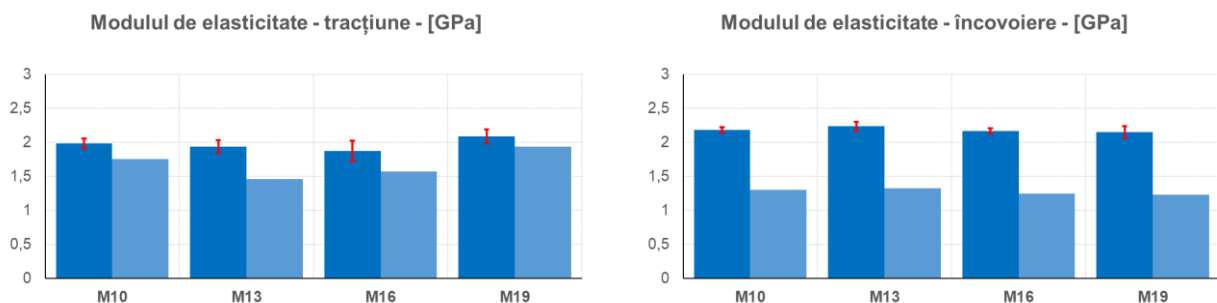


Fig. 61. Modulele de elasticitate la întindere și încovoiere – materiale modificate cu pulberi vegetale

- reducerile par a nu avea legătură cu tipul de pulbere vegetală liofilizată – în cazul flexiunii, în timp ce, în cazul întinderii diferențele par a fi determinate de natura pudrei;
- după adăugarea amidonului la rețeta de modificare valorile modulelor de elasticitate sunt modificate – fig. 68., după cum era de așteptat, deși, în cazul întinderii modificările nu sunt spectaculoase;

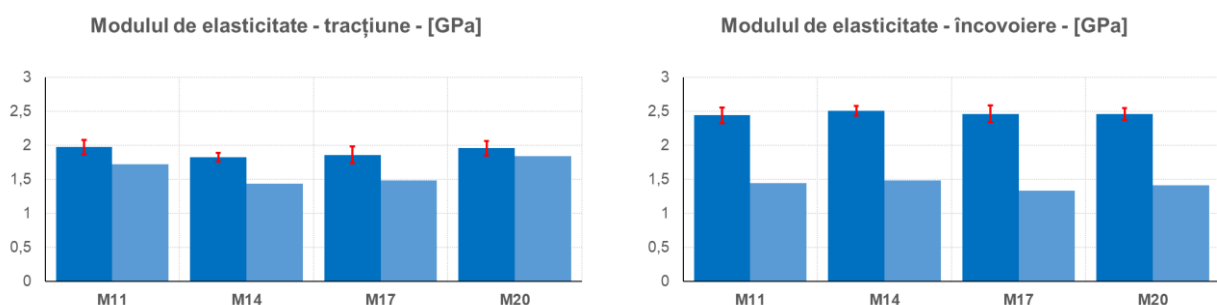


Fig. 62. Valorile modulelor de elasticitate – materiale modificate cu pulberi vegetale și amidon

- în cazul flexiunii, prezența amidonului produce creșterea considerabilă a valorii modulului de elasticitate, răspunsurile materialelor rămânând, totuși, asemănătoare;
- o primă concluzie ar fi legată de faptul că adăugarea pulberilor vegetale liofilizate produce reducerea valorilor modulelor de elasticitate ale materialelor (comparativ cu rășina epoxidică) indiferent de natura pulberii utilizate (variațiile fiind foarte mici);
- înainte de a fi dispersate în rășina epoxidică – pudra liofilizată și amidonul au fost uniformizate în râșniță, această uniformizare, este posibil, să fi produs reacții de generare a unor structuri organice (apa provenită din pudrele vegetale și amidon) care să fie dispersate cu mare

eficiență în matricea polimerică și conducând la efectul asupra modulului de elasticitate la încovoiere;

- rezultatele testelor de întindere și încovoiere – fig. 69. – indică reduceri ale modulului de elasticitate la încovoiere, dar nu pare că prezența argilei ar avea un efect major asupra valorilor modulului de elasticitate la întindere;

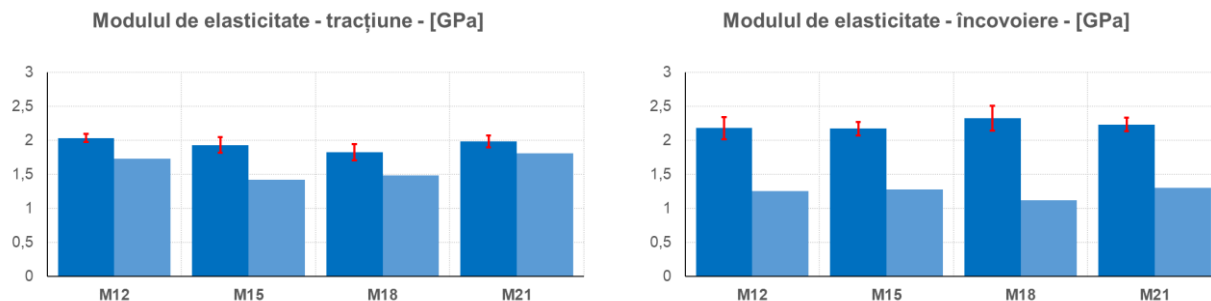


Fig. 63. Valori module de elasticitate – materiale modificate cu pudre vegetale, amidon și argilă

* alegerea nanopulberilor a fost făcută pentru proprietățile lor speciale și este necesară o investigație a proprietăților electrice și magnetice ale materialelor formate;

* prezența atâtor agenți de modificare (chiar dacă, per total, cantitățile utilizate sunt mici în raport cu masa polimerului) produce, cu siguranță, și modificări ale comportamentului termic al materialelor, astfel că un studiu privind căldura specifică a materialelor și coeficientul de dilatare termică liniară al acestora este absolut necesar pentru validare;

* aici mai apare o problemă – ce se întâmplă cu materialul dacă odată cu creșterea temperaturii apare degradarea componentelor organice ale agenților de modificare? Se modifică parametrii mecanici, electrice, magnetici și termici?

- pentru materialele cu cea mai mică masă de amestec de nanopulberi adăugată situația este redată în fig. 70. și indică ușoare creșteri ale valorilor celor două module de elasticitate, raportat la valorile corespunzătoare ale materialelor de bază (fig. 69.);

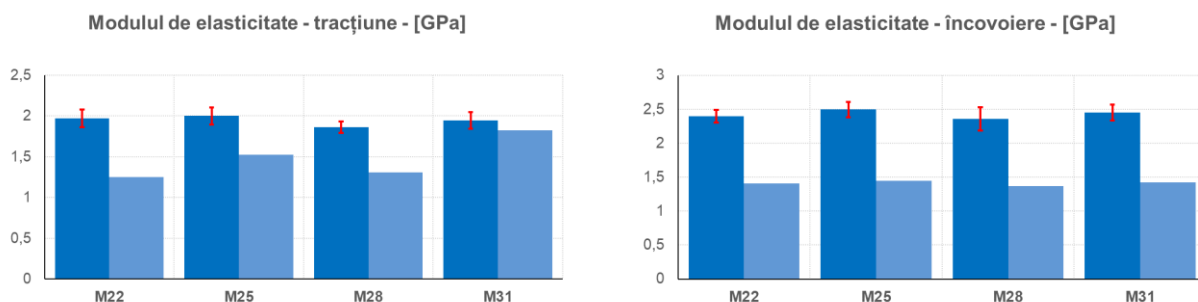


Fig. 64. Modulele de elasticitate ale materialelor modificate cu 1g amestec de nanopulberi

- și în acest caz explicația ar putea veni de la prezența nanografritului, dar nu trebuie înlăturată și ipoteza interacțiunii chimice dintre agenții fitochimici prezenți în pudrele vegetale și constituenții nanopulberilor;

- toate materialele au aceste rații, diferențele dintre răspunsurile lor mecanice sunt date de proprietățile diferite ale pudrelor liofilizate care interacționează în moduri diferite sau în proporții diferite cu constituenții amestecului de nanopulberi;

- în condițiile prezentate mai sus, rata masică a fiecărei componente a amestecului de nanopulberi în materialul final este 0,00092 (0,092%) pentru materialele cu 1g de amestec, 0,0028 (0,28%) pentru materialele cu 3g de amestec și 0,0048 (0,485) pentru materialele modificate cu 5g amestec nano;

- analizând datele din fig. 71. se poate observa faptul că în ceea ce privește modulul de

elasticitate la întindere apar creșteri ale valorilor și răspunsurile materialelor sunt aproape uniforme, în timp ce pentru valorile modulului de elasticitate la încovoiere situația este oscilantă – scădere pentru materialele cu rodie, creștere pentru materialele cu kiwi, aceeași valoare, practic, pentru materialele cu rodie și o ușoară scădere în cazul materialelor modificate cu strugure, toate cu referire la valorile înregistrate pentru materialele corespunzătoare modificate cu doar 1g de amestec de nanopulberi;

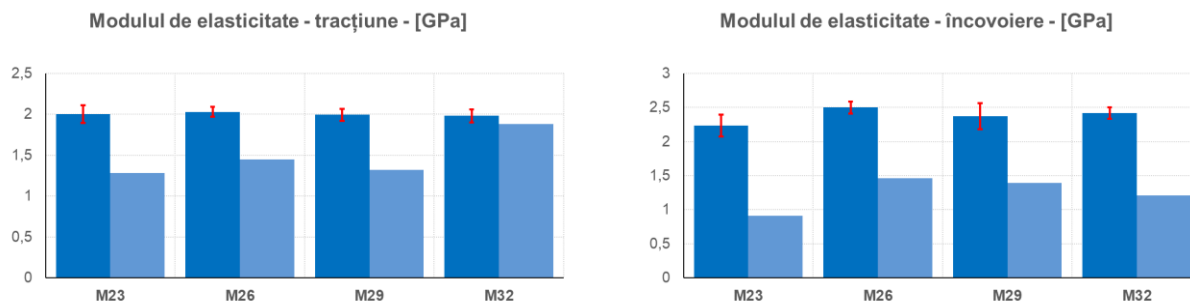


Fig. 65. Modulele de elasticitate ale materialelor modificate cu 3g amestec de nanopulberi

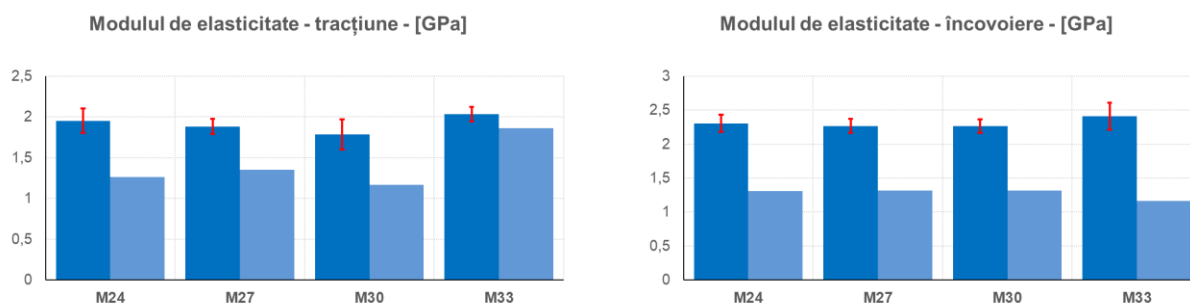


Fig. 66. Modulele de elasticitate ale materialelor modificate cu 5g amestec de nanopulberi

- toate aceste aprecieri sunt făcute prin comparație în interiorul clasei, la comparația cu rășina epoxidică modificările, după cum am precizat mai sus, sunt importante;
- dacă am face comparația valorilor modulelor acestor materiale cu valorile modulelor obținute pentru materialele modificate cu argile am constata reduceri și mai importante;
- adăugarea amidonului și argilei au avut ca scop controlul vâscozității amestecului pre-polimeric în vederea dispersării amestecului de nanopulberi;
- * ar fi interesant un studiu în care să fie folosite numai pudrele liofilizate și amestecul de nanopulberi cu variații ale prezenței masice ale acestora în materialul final;
- * un alt studiu care cu siguranță trebuie făcut este acela care vizează uniformizarea dispersiilor folosind pudrele vegetale, argila (sau componenta minerală a acesteia) și amestecul de pulberi nanometrice;
- * cu siguranță o analiză a proprietăților la compresiune ar putea genera rezultate explicabile prin interacțiunile dintre componentele amestecurilor de modificare sau dintre acestea și substanțele chimice care alcătuiesc formulările celor două componente ale sistemului epoxidic;
- cred că ideea de a crește uniformitatea dispersiilor de nanopulberi în rășina epoxidică folosind pudre vegetale liofilizate a fost confirmată și asta reprezintă un succes;
- cred că acest studiu reprezintă un succes dacă nu din perspectiva materialelor formate, din perspectiva datelor experimentale obținute, dar nu eu sunt cea care trebuie să decidă.

Bibliografie

- [1] Srivastava, S., & Bhargava, A. (2022). Green Nanotechnology: An Overview. *Green Nanoparticles: The Future of Nanobiotechnology*, 1-13.
- [2] Chaturvedi, S., & Dave, P. N. (2020). Nanotechnology: History and Future. *21st Century Nanoscience—A Handbook: Public Policy, Education, and Global Trends (Volume Ten)*, 4-1.
- [3] Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., & Issaabadi, Z. (2019). An introduction to nanotechnology. In *Interface science and technology (Vol. 28, pp. 1-27)*. Elsevier.
- [4] De Oliveira, A. D., & Beatrice, C. A. G. (2018). Polymer nanocomposites with different types of nanofiller. *Nanocomposites-recent evolutions*, 103-104.
- [5] Nikzamir, M., Akbarzadeh, A., & Panahi, Y. (2021). An overview on nanoparticles used in biomedicine and their cytotoxicity. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 61, 102316.
- [6] Gupta, R., Chauhan, H., Garg, V. K., & Kataria, N. (2022). Chemical and physical properties of nanoparticles and hybrid materials. In *Sustainable Nanotechnology for Environmental Remediation (pp. 199-220)*. Elsevier.
- [7] Nemani, S. K., Annavarapu, R. K., Mohammadian, B., Raiyan, A., Heil, J., Haque, M. A., & Sojoudi, H. (2018). Surface modification of polymers: methods and applications. *Advanced Materials Interfaces*, 5(24), 1801247.
- [8] Ates, B., Koytepe, S., Ulu, A., Gurses, C., & Thakur, V. K. (2020). Chemistry, structures, and advanced applications of nanocomposites from biorenewable resources. *Chemical Reviews*, 120(17), 9304-9362.
- [9] Ginzburg, V. V. (2019). Recent developments in theory and modeling of polymer-based nanocomposites. *Problems of Nonlinear Mechanics and Physics of Materials*, 205-224.
- [10] Patel, J. K., Patel, A., & Bhatia, D. (2021). Introduction to Nanomaterials and Nanotechnology. In *Emerging Technologies for Nanoparticle Manufacturing (pp. 3-23)*. Springer, Cham.
- [11] Sivaraman, S., Sinha, A., Lim, K. T., Kim, J. W., Rao, R., & Jensen, H. (2019). Nanotechnology-Based Stem Cell Tissue Engineering with a Focus on Regeneration of Cardiovascular Systems. In *Nanotechnology Characterization Tools for Tissue Engineering and Medical Therapy (pp. 1-67)*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [12] Wang, X., Ronsin, O., Gravez, B., Farman, N., Baumberger, T., Jaisser, F., & Hélyary, C. (2021). Nanostructured Dense Collagen-Polyester Composite Hydrogels as Amphiphilic Platforms for Drug Delivery. *Advanced Science*, 8(7), pp. 1-16, 2004213.
- [13] Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36), 3559-3592.
- [14] Oliveira, S. S., Braga, G. C., Cordeiro, N. K., Stangarlin, J. R., & Alves, H. J. (2022). Green synthesis of silver nanoparticles with Euphorbia tirucalli extract and its protection against microbial decay of strawberries during storage. *Journal of Food Science and Technology*, 59(5), 2025-2034.
- [15] Onitsuka, S., Hamada, T., & Okamura, H. (2019). Preparation of antimicrobial gold and silver nanoparticles from tea leaf extracts. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 173, 242-248.
- [16] Vivek, M., Kumar, P. S., Steffi, S., & Sudha, S. (2011). Biogenic silver nanoparticles by Gelidiella acerosa extract and their antifungal effects. *Avicenna Journal of Medical Biotechnology*, 3(3), 143.
- [17] Rath, M., Panda, S. S., & Dhal, N. K. (2014). Synthesis of silver nano particles from plant extract and its application in cancer treatment: a review. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*, 4(3), 137-45.
- [18] Hussain, Z., Thu, H. E., Sohail, M., & Khan, S. (2019). Hybridization and functionalization with biological macromolecules synergistically improve biomedical efficacy of silver nanoparticles: Reconceptualization of in-vitro, in-vivo and clinical studies. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 54, 101169.
- [19] Kesharwani, J., Yoon, K. Y., Hwang, J., & Rai, M. (2009). Phytofabrication of silver nanoparticles by leaf extract of Datura metel: hypothetical mechanism involved in synthesis. *Journal of Bionanoscience*, 3(1), 39-44.

- [20] Huang, J., Zhan, G., Zheng, B., Sun, D., Lu, F., Lin, Y., & Li, Q. (2011). Biogenic silver nanoparticles by *Cacumen platycladi* extract: synthesis, formation mechanism, and antibacterial activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*(15), 9095-9106.
- [21] Bouafia, A., Laouini, S. E., Ahmed, A. S., Soldatov, A. V., Algarni, H., Feng Chong, K., & Ali, G. A. (2021). The Recent Progress on Silver Nanoparticles: Synthesis and Electronic Applications. *Nanomaterials*, *11*(9), pp. 1-30, 2318.
- [22] Saratale, R. G., Saratale, G. D., Ahn, S., & Shin, H. S. (2021). Grape Pomace Extracted Tannin for Green Synthesis of Silver Nanoparticles: Assessment of Their Antidiabetic, Antioxidant Potential and Antimicrobial Activity. *Polymers*, *13*(24), pp.1-15, 4355.
- [23] Njagi, E. C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H. M., Collins, J. B., & Suib, S. L. (2011). Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir*, *27*(1), 264-271.
- [24] Fahmy, S. A., Preis, E., Bakowsky, U., & Azzazy, H. M. E. S. (2020). Palladium nanoparticles fabricated by green chemistry: Promising chemotherapeutic, antioxidant and antimicrobial agents. *Materials*, *13*(17), 3661, pp.1-22.
- [25] Deplanche, K., Caldelari, I., Mikheenko, I. P., Sargent, F., & Macaskie, L. E. (2010). Involvement of hydrogenases in the formation of highly catalytic Pd (0) nanoparticles by bioreduction of Pd (II) using *Escherichia coli* mutant strains. *Microbiology*, *156*(9), 2630-2640.
- [26] Lloyd, J. R., Yong, P., & Macaskie, L. E. (1998). Enzymatic recovery of elemental palladium by using sulfate-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, *64*(11), 4607-4609.
- [27] Reddy, B. M., Reddy, R. M., Reddy, B. C. M., Reddy, P. V., Rao, H. R., & Reddy, Y. M. (2020). The effect of granite powder on mechanical, structural and water absorption characteristics of alkali treated cordia dichotoma fiber reinforced polyester composite. *Polymer Testing*, *91*, 106782.
- [28] Krishnudu, D. M., Sreeramulu, D., & Reddy, P. V. (2020). A study of filler content influence on dynamic mechanical and thermal characteristics of coir and luffa cylindrica reinforced hybrid composites. *Construction and Building Materials*, *251*, 119040.
- [29] Njuguna, J., Pielichowski, K., & Alcock, J. R. (2007). Epoxy-based fibre reinforced nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, *9*(10), 835-847.
- [30] Khan, S. U., Munir, A., Hussain, R., & Kim, J. K. (2010). Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay. *Composites Science and Technology*, *70*(14), 2077-2085.
- [31] Tomić, M. D., Dunjić, B., Bajat, J. B., Likić, V., Rogan, J., & Djonlagić, J. (2016). Anticorrosive epoxy/clay nanocomposite coatings: rheological and protective properties. *Journal of Coatings Technology and Research*, *13*(3), 439-456.
- [32] Martelli, M. R., Barros, T. T., de Moura, M. R., Mattoso, L. H., & Assis, O. B. (2013). Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films. *Journal of food science*, *78*(1), 98-104.
- [33] Souza, C. O. D., Silva, L. T., & Druzian, J. I. (2012). Comparative studies on the characterization of biodegradable cassava starch films containing mango and acerola pulps. *Química Nova*, *35*, 262-267.
- [34] Santana, Á. L., Meireles, M. A. A. (2014). New starches are the trend for industry applications: a review. *Food and public health*, *4*(5), 229-241.
- [35] Englyst, H. N., Kingman, S. M., Cummings, J. H. (1992). Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *European journal of clinical nutrition*, *46*, S33-50.
- [36] Sari, M. G., Saeb, M. R., Shabaniyan, M., Khaleghi, M., Vahabi, H., Vagner, C., Mozafari, M. (2018). Epoxy/starch-modified nano-zinc oxide transparent nanocomposite coatings: A showcase of superior curing behavior. *Progress in Organic Coatings*, *115*, 143-150.
- [37] Bunker, S., Staller, C., Willenbacher, N., & Wool, R. (2003). Miniemulsion polymerization of acrylated methyl oleate for pressure sensitive adhesives. *International journal of adhesion and adhesives*, *23*(1), 29-38.
- [38] Vendamme, R., Olaerts, K., Gomes, M., Degens, M., Shigematsu, T., & Eevers, W. (2012). Interplay between viscoelastic and chemical tunings in fatty-acid-based polyester adhesives: engineering biomass toward functionalized step-growth polymers and soft networks. *Biomacromolecules*, *13*(6), 1933-1944.
- [39] Ahn, B. K., Kraft, S., Wang, D., & Sun, X. S. (2011). Thermally stable, transparent, pressure-sensitive adhesives from epoxidized and dihydroxyl soybean oil. *Biomacromolecules*, *12*(5), 1839-1843.

- [40] Nikafshar, S., Zabihi, O., Ahmadi, M., Mirmohseni, A., Taseidifar, M., & Naebe, M. (2017). The effects of UV light on the chemical and mechanical properties of a transparent epoxy-diamine system in the presence of an organic UV absorber. *Materials*, *10*(2), 180-198.
- [41] Kim, K. W., Kim, D. K., Kim, B. S., An, K. H., Park, S. J., Rhee, K. Y., & Kim, B. J. (2017). Cure behaviors and mechanical properties of carbon fiber-reinforced nylon6/epoxy blended matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, *112*, 15-21.
- [42] Kumar, A., Ghosh, P. K., Yadav, K. L., & Kumar, K. (2017). Thermo-mechanical and anti-corrosive properties of MWCNT/epoxy nanocomposite fabricated by innovative dispersion technique. *Composites Part B: Engineering*, *113*, 291-299.
- [43] Guo, Q., Zhu, P., Li, G., Wen, J., Wang, T., Lu, D. D., & Wong, C. (2017). Study on the effects of interfacial interaction on the rheological and thermal performance of silica nanoparticles reinforced epoxy nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, *116*, 388-397.
- [44] Zabihi, O., Ahmadi, M., Shafei, S., Seraji, S. M., Oroumei, A., & Naebe, M. (2016). One-step amino-functionalization of milled carbon fibre for enhancement of thermo-physical properties of epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *88*, 243-252.
- [45] Dong, C. (2016). Uncertainties in flexural strength of carbon/glass fibre reinforced hybrid epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, *98*, 176-181.
- [46] Moriche, R., Sánchez, M., Jiménez-Suárez, A., Prolongo, S. G., & Ureña, A. (2016). Electrically conductive functionalized-GNP/epoxy based composites: From nanocomposite to multiscale glass fibre composite material. *Composites Part B: Engineering*, *98*, 49-55.
- [47] Bulut, M. (2017). Mechanical characterization of Basalt/epoxy composite laminates containing graphene nanopellets. *Composites Part B: Engineering*, *122*, 71-78.
- [48] Zabihi, O., Ahmadi, M., Abdollahi, T., Nikafshar, S., & Naebe, M. (2017). Collision-induced activation: Towards industrially scalable approach to graphite nanoplatelets functionalization for superior polymer nanocomposites. *Scientific reports*, *7*(1), 1-13.
- [49] Asada, C., Basnet, S., Otsuka, M., Sasaki, C., & Nakamura, Y. (2015). Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, *74*, 413-419.
- [50] Voirin, C., Caillol, S., Sadavarte, N. V., Tawade, B. V., Boutevin, B., & Wadgaonkar, P. P. (2014). Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. *Polymer Chemistry*, *5*(9), 3142-3162.
- [51] Chrysanthos, M., Galy, J., & Pascault, J. P. (2011). Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether. *Polymer*, *52*(16), 3611-3620.
- [52] Aouf, C., Nouailhas, H., Fache, M., Caillol, S., Boutevin, B., & Fulcrand, H. (2013). Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *European Polymer Journal*, *49*(6), 1185-1195.
- [53] Benyahya, S., Aouf, C., Caillol, S., Boutevin, B., Pascault, J. P., & Fulcrand, H. (2014). Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Industrial Crops and Products*, *53*, 296-307.
- [54] Hosney, H., Nadiem, B., Ashour, I., Mustafa, I., & El-Shibiny, A. (2018). Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, *135*(20), 46270.
- [55] Zhang, Y., Pang, H., Wei, D., Li, J., Li, S., Lin, X., & Liao, B. (2019). Preparation and characterization of chemical grouting derived from lignin epoxy resin. *European Polymer Journal*, *118*, 290-305.
- [56] Campo, E. A. (2008). *Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards*. William Andrew, pp. 243.
- [57] Yarwindran, M., Sa'aban, N. A., Ibrahim, M., & Periyasamy, R. (2016). Thermoplastic elastomer infill pattern impact on mechanical properties 3D printed customized orthotic insole. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, *11*(10), 6519-6524.
- [58] Krishnasamy, S., Thiagamani, S. M. K., Kumar, C. M., Nagarajan, R., Shahroze, R. M., Siengchin, S., & MP, I. D. (2019). Recent advances in thermal properties of hybrid cellulosic fiber reinforced polymer composites. *International journal of biological macromolecules*, *141*, 1-13.
- [59] AL-Oqla, F. M., Alothman, O. Y., Jawaid, M., Sapuan, S. M., & Es-Saheb, M. H. (2014). Processing and properties of date palm fibers and its composites. In *Biomass and bioenergy*, pp. 1-25.

- [60] Kumar, H., Bhardwaj, K., Sharma, R., Nepovimova, E., Kuča, K., Dhanjal, D. S., & Kumar, D. (2020). Fruit and vegetable peels: Utilization of high value horticultural waste in novel industrial applications. *Molecules*, 25(12), 2812, pp. 1-21.
- [61] Valášek, P., Müller, M., & Šleger, V. (2017). Influence of plasma treatment on mechanical properties of cellulose-based fibres and their interfacial interaction in composite systems. *BioResources*, 12(3), 5449-5461.
- [62] Cîrciumaru, A., Contribuții la studiul proprietăților electrice și mecanice ale compozitelor armate cu țesături și matrice din epoxi aditivat, (teză de doctorat), Galați, 2009.
- [63] Bria, V., Contribuții la studiul proprietăților mecanice ale materialelor compozite armate cu țesături și matrice epoxidică aditivată cu amidon (teză de doctorat), Galați, 2012.
- [64] Gorovei, M., Cercetări privind nanostructurarea polimerilor prin metode electrochimice și efectul nanostructurării asupra proprietăților mecanice ale polimerilor (teză de doctorat), Galați, 2021.
- [65] Omar, H., Smales, G. J., Henning, S., Li, Z., Wang, D. Y., Schönhals, A., & Szymoniak, P. (2021). Calorimetric and Dielectric Investigations of Epoxy-Based Nanocomposites with Halloysite Nanotubes as Nanofillers. *Polymers*, 13(10), 1634, pp.1-29.