

UNIVERSITATEA VALAHIA DIN TÂRGOVIȘTE

TEZĂ DE DOCTORAT

≈REZUMAT≈

**Materiale compozite polimerice termoplastice, pe bază
de microparticule de cenușă de termocentrală, cu
posibile aplicații în industria auto.**

Ing. George-Mihail TEODORESCU

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. Univ. Dr. Chim. Rodica Mariana ION

2025

UNIVERSITATEA „VALAHIA” din TÂRGOVIȘTE

B-dul. Regele Carol I, Nr. 2 – Târgoviște, România Tel: 0245-206101; Fax: 0245-217692

RECTORAT

Vă facem cunoscut că în ziua de , orele , în Aula Universității, din str. Revoluției nr. 13, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE TERMOPLASTICE, PE BAZĂ DE
MICROPARTICULE DE CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ, CU POSIBILE
APLICAȚII ÎN INDUSTRIA AUTO**

elaborată de: ing. Teodorescu M. George

în vederea acordării titlului științific de DOCTOR,

în domeniul fundamental: ȘTIINȚE INGINEREȘTI

domeniul: ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

cu următoarea comisie.

PREȘEDINTE:

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC: 2. Prof. univ. dr. Rodica Mariana ION

(Univ. Valahia, Târgoviște)

REFERENȚI:

În acest scop, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică a tezei.

În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le trimiteți în scris, în dublu exemplar, pe adresa universității noastre până în data de .

RECTOR

Conf. Dr. Ioan Corneliu SĂLIȘTEANU
Neaga

SECRETAR ȘCOALĂ DOCTORALĂ

Dr. Iulia Carmina

***However difficult life may seem, there is always something you can do and succeed at
(„Oricât de dificilă ar părea viața, există întotdeauna ceva ce poți face și la care poți reuși”)***

Stephen Hawking (1942-2018)

MULȚUMIRI

Lucrarea prezintă rezultatele activității de cercetare desfășurată în cadrul laboratoarelor de „Spectroscopie și spectrometrie” din cadrul Institutului de Cercetare Științifică și Tehnologică Multidisciplinară (ICSTM) al Universității Valahia din Târgoviște și în cadrul laboratoarelor de obținere și caracterizare compozite polimerice ale Institutului Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie – ICECHIM, București.

*Doresc să mulțumesc, în mod deosebit, doamnei **Prof. Univ. Dr. Chim. Rodica-Mariana ION**, Director al Consiliului pentru Studii Universitare de Doctorat din cadrul Universității Valahia din Târgoviște, pentru deosebitul sprijin științific în realizarea experimentelor și interpretarea rezultatelor obținute și pentru răbdarea și meticulozitatea profesională manifestată, care au constituit suportul concret acordat pe tot parcursul construirii și finalizării acestei lucrări.*

O altă persoană deosebită care mi-a prezentat acest domeniu fascinant al prelucrării polimerilor termoplastici și care mi-a oferit posibilitatea de a dezvolta această temă de cercetare, este dr. ing. Zina Vuluga. Pe această cale, aș dori să-i adresez mulțumiri deosebite pentru tot sprijinul și îndrumarea pe care mi le-a oferit pe întreg parcursul alcătuirii tezei, cât și în stabilirea experimentelor, a materiilor prime, în modul de pregătire și amestecare a materialelor.

Doresc să mulțumesc în mod special colegilor mei din Echipei 12: Compozite și nanocompozite polimerice, pentru suportul atât științific cât și moral acordat pe perioada derulării doctoratului și în toți acești ani de cercetare cât și pentru achiziționarea materiilor prime necesare tezei de doctorat. De asemenea, doresc să mulțumesc conducerii Institutului Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie – ICECHIM, București pentru facilitarea accesului la infrastructura de cercetare și, de asemenea, adresez calde mulțumiri întregului colectiv ICECHIM pentru contribuția avută la analizele efectuate.

De asemenea, adresez mulțumiri referenților pentru amabilitatea de a accepta să facă parte din comisia de doctorat, pentru timpul acordat evaluării acestei cercetări științifice și pentru sugestiile și recomandările care vor conduce la forma finală a prezentei teze de doctorat.

Nu în ultimul rând, cu recunoștință, aduc alese mulțumiri soției, fiicei mele, familiei și tuturor prietenilor apropiați, care au fost alături de mine, m-au înțeles și încurajat constant în momentele dificile apărute inerent în timpul anilor de cercetare științifică.

SCOPUL, OBIECTIVELE ȘI STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT

Scopul tezei de doctorat este de a obține materiale compozite polimerice pe bază de polimeri termoplastici ranforșați cu fibră de sticlă și cenuși de termocentrale/deșeuri de materiale aluminosilicatic, cu proprietăți îmbunătățite, și de a analiza aceste materiale din punct de vedere morfo-structural și al proprietăților termice și mecanice, comparativ cu compozite polimerice ranforsate cu fibră de sticlă din comerț. Acest rezumat prezintă lucrări care implică reducerea conținutului de fibră de sticlă în compozitele polimerice prin introducerea unei pulberi micrometrice de tip aluminosilicat cu conținut preponderent de SiO_2 40%, Na_2O 9%, Al_2O_3 3% și K_2O 18%. Rezumatul reprezintă o prezentare succintă a rezultatelor tezei de doctorat, iar figurile, tabelele și referințele corespund celor din teză.

Pentru realizarea acestui studiu a fost necesară investigarea unui mare volum de lucrări științifice privind posibilitatea de a reduce și înlocui un procent de fibră de sticlă din compozitele convenționale utilizate în mod uzual în industria auto cu un deșeu de cenușă de tip aluminosilatic având dimensiunea de particule $< 90\mu\text{m}$ fără a reduce foarte mult proprietățile mecanice specifice domeniului de utilizare.

Astfel, cercetarea teoretică s-a axat pe identificarea posibilelor direcții de cercetare și a tehnicilor necesare obținerii materialelor și, de asemenea, a tehnicilor experimentale analitice necesare pentru evaluarea rezultatelor obținute.

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat îl constituie obținerea unor materiale compozite polimerice pe bază de deșeu de aluminosilicat, având drept matrice principală o polipropilenă, o poliamidă 6 și un amestec de poliamidă 6/poliamidă 10.10. Atingerea acestui obiectiv va contribui la reducerea greutății reperelor finale și la scăderea costurilor acestora. Capacitatea de reciclare a acestor materiale va fi îmbunătățită și vor putea fi obținute compozite cu proprietăți mecanice similare, sau îmbunătățite, față de proprietățile materialelor utilizate în mod uzual în industria auto.

Obiective specifice:

- Caracterizarea și pregătirea cenușii în vederea utilizării la obținerea de compozite;
- Dispersarea cenușii în topitura de polimer și obținerea compozitelor;
- Caracterizarea mecanică, termică, nanomecanică și morfologică a compozitelor obținute;
- S-au efectuat lucrări de tratare/modificare a suprafeței cenușii pentru dispersia uniformă în matricea polimerică și obținerea unor compozite omogene. A fost evaluată eficiența unor diferite tipuri de agenți de tratare a suprafeței (agenți de dispersie), prin utilizarea unor metode specifice de analiză (SEM și EDX, XRD, FTIR, TGA). S-a evaluat gradul de interacție dintre cenușă și agentul de tratare a suprafeței și s-a ales varianta optimă.
- Compozitele au fost obținute prin omogenizare în topitură, în condiții de forfecare. Pentru îmbunătățirea gradului de dispersie a cenușii în matricea polimerică s-au utilizat polimeri funcționalizați (agenți de compatibilizare), precum și agenți de cuplare silanici. Efectul compoziției asupra structurii și, în final, asupra proprietăților termice și mecanice ale compozitelor obținute, s-a evaluat prin utilizarea unor metode avansate de analiză (SEM și EDX, XRD, FTIR, TGA, DSC, DMA, nanoindentare și nanozgâriere).

Teza de doctorat este structurată în doisprezece capitole. Primele șapte capitole sunt dedicate:

1. Stadiului cunoașterii în domeniul complex al materialelor compozite polimerice ranforsate cu fibre.
2. Analiza materialelor compozite polimerice cu diverse (nano) umpluturi.
3. Reciclarea compozitelor polimerice precum.
4. Proiectarea conceptuală a pieselor finite.

Aceste capitole prezintă de asemenea tehnici de obținere pentru compozitele polimerice ranforsate. Ultimele cinci capitole prezintă materialele și metodele de prelucrare și caracterizare utilizate în obținerea compozitelor polimerice studiate, precum și rezultatele analizelor morfo-structurale, mecanice și dinamic-mecanice, termice și nanomecanice.

Capitolul I este introductiv și prezintă noțiuni generale cu privire la problematica abordată.

Capitolul al II-lea prezintă aspecte generale legate de compozitele polimerice în industria auto, mai ales în cazul compozitelor polimerice cu fibre, sau (nano) umpluturi, reciclarea și proiectarea conceptuală a acestor materiale

Capitolul al III-lea abordează aspecte teoretice referitoare la efectul aditivilor de prelucrare asupra proprietăților polimerilor termoplastici.

Capitolul al IV-lea cuprinde informații legate de compozite ranforsate pe bază de polipropilenă.

Capitolul V cuprinde informații legate de compozite ranforsate pe bază de poliamidă 6.

Capitolul VI cuprinde informații legate de compozite ranforsate pe bază de poliamidă 10.10.

Capitolul VII prezintă concluziile părții teoretice a tezei.

Partea experimentală a tezei de doctorat debutează cu **capitolul VIII**, capitol în care sunt prezentate materialele specifice utilizate pentru prelucrarea și obținerea compozitelor polimerice studiate.

Capitolul VIII prezintă contribuțiile originale privind obținerea compozitelor studiate.

Capitolul IX prezintă materiile prime utilizate în această teză, principalele tehnici de pregătire și prelucrare utilizate, precum și echipamentele cu ajutorul cărora aceste tehnici au fost puse în practică.

Capitolul X include echipamentele utilizate pentru caracterizarea calitativă și cantitativă a materialelor și compozitelor polimerice obținute.

Capitolul XI prezintă rezultatele analizelor termice, morfologice, mecanice, nanomecanice, dinamic mecanice și structurale pentru compozitele polimerice obținute, iar **capitolul XII** al tezei pune în evidență concluziile și perspectivele de cercetare.

În finalul tezei de doctorat sunt incluse notele bibliografice care reflectă sursele științifice consultate pe parcursul anilor de alcătuire a tezei, precum și lista de lucrări publicate care cuprind o serie din datele obținute în urma cercetărilor experimentale efectuate în cadrul tezei.

CUPRINS REZUMAT

A. PARTE TEORETICĂ.....	7
1 INTRODUCERE - STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII.....	7
2 MATERIALE COMPOZITE ÎN INDUSTRIA AUTO.....	7
2.1 MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE RANFORSATE CU FIBRE.	8
2.1.1 Ranforsarea cu fibre carbon.	9
2.1.2 Ranforsarea cu fibre de sticlă.	9
2.2 MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE CU DIFERITE (NANO)UMPLUTURI.....	10
2.2.1 Materialele de umplură	10
2.2.2 Nanoumpluturile.	10
2.2.3 Aluminosilicații și încadrarea cenușii de termocentrală în această clasă de materiale.	11
3 EFECTUL ADITIVILOR DE PRELUCRARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR POLIMERILOR TERMOPLASTICI.	11
3.1 EFECTUL UMLUTURILOR ANORGANICE ȘI ORGANICE ȘI A NANOUMPLUTURILOR ÎN MATERIALUL COMPOZIT.....	11

3.2	EFFECTUL FIBRELOR ÎN MATERIALUL COMPOZIT.	11
3.3	EFFECTUL TRATĂRII FIBRELOR CU AGENȚI DE CUPLARE/DISPERSIE.	12
3.4	EFFECTUL AGENȚILOR DE COMPATIBILIZARE ÎN MATERIALUL COMPOZIT.....	12
3.5	EFFECTUL ELASTOMERILOR TERMOPLASTICI ÎN MATERIALUL COMPOZIT.....	13
3.6	EFFECTUL STABILIRII METODELOR ȘI A PARAMETRILOR DE PRELUCRARE A MATERIALELOR COMPOZITE.....	13
4	COMPOZITE RANFORSATE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ.....	13
5	COMPOZITE RANFORSATE PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ 6.	14
6	COMPOZITE RANFORSATE PE BAZĂ DE BIO-POLIAMIDĂ 10.10.....	15
7	CONCLUZII.	15
B.	PARTE EXPERIMENTALĂ - DESFĂȘURAREA CERCETĂRII.....	16
8	INTRODUCERE.	16
9	MATERII PRIME ȘI MATERIALE.....	16
10	PREPARAREA COMPOZITELOR.....	16
11	CARACTERIZAREA COMPOZITELOR	17
12	REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	18
12.1	TRATAMENTUL CENUȘII.....	18
12.2	SERIA 1. CARACTERIZAREA COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ RANFORSATĂ CU FIBRĂ DE STICLĂ ȘI DEȘEU DE CENUȘĂ TRATAT/NETRATAT.	20
12.2.1	Efectul înlocuirii fibrei de sticlă în polipropilenă ranforsată, cu diferite concentrații de deșeu de cenușă netratat.....	20
12.2.2	Modificarea polipropilenei ranforsate cu cenușă tratată.	22
12.2.3	Concluzii.	25
12.3	SERIA 2. CARACTERIZAREA COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ 6, RANFORSATĂ CU FIBRĂ DE STICLĂ ȘI DEȘEU DE CENUȘĂ TRATAT/NETRATAT	25
12.3.1	Modificarea poliamidei 6, ranforsată cu diferite concentrații de deșeu de cenușă netratată.	25
12.3.1.1	Modificarea poliamidei 6 ranforsate cu cenușă tratată.	28
12.4	SERIA 3. CARACTERIZAREA COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ 10.10.	31
12.5	SERIA 4. CARACTERIZAREA COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ 6/POLIAMIDĂ 10.10. 34	
12.5.1	Modificarea compozitelor hibrid poliamidă 6/poliamidă 10.10, ranforsate cu diferite concentrații de deșeu de cenușă netratată.	34
12.5.1	Modificarea compozitelor hibrid poliamidă 6/poliamidă 10.10, ranforsate cu cenușă tratată.....	36
12.6	SERIA 5. COMPOZITE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ RANFORSATĂ CU FIBRĂ DE STICLĂ, PARTICULE DE ALUMINOSILICAT ȘI ELASTOMER TERMOPLASTIC.....	39
13	CONCLUZII - CONTRIBUȚIA ORIGINALĂ MAJORĂ.....	44
14	LISTA DE LUCRĂRI	47
14.1	LUCRĂRI ÎN DOMENIUL TEZEI DE DOCTORAT.....	47
14.2	LUCRĂRI ÎN AFARA TEZEI DE DOCTORAT.	47

A. PARTE TEORETICĂ.

1 INTRODUCERE - STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII.

În 2022, piața globală de automobile a generat venituri de aproximativ 2811 miliarde de dolari. Este de așteptat ca această piață să se extindă la aproximativ 3970 miliarde de dolari până în 2030, reflectând o rată de creștere anuală de aproximativ 4.4% din 2023 până în 2030. Tendința alarmantă de creștere a emisiilor de CO₂, direct legate de fenomenul modificării drastice a climei la nivel global, a necesitat implementarea unor măsuri urgente. În 2014, Statele Unite s-au angajat să reducă emisiile de gaze cu efect de seră cu 26-28% până în 2025, comparativ cu nivelul din 2005. Acest angajament a instituit reguli riguroase pentru optimizarea consumului de combustibil în automobile, obligând producătorii de echipamente originale (OEMs), din întreaga lume, să inoveze atât design-ul mașinilor, cât și materialele care le compun [1].

O metodă de a optimiza consumul combustibilului dintr-un automobil este de a reduce și mai mult masa vehiculului [2]. Această reducere a greutății vehiculului este deja pusă în aplicare de ani de zile, prin înlocuirea componentelor metalice din caroseria mașinii cu materiale compozite polimerice, care pot suplini funcția, cât și proprietățile componentelor metalice [3]. Termenul de material „compozit” este asociat unui sistem complex, format din mai multe materiale de tipuri diferite, cu o interfață între ele. O clasificare sumară a acestor compozite poate fi realizată după proveniența lor (Figura 1.1).

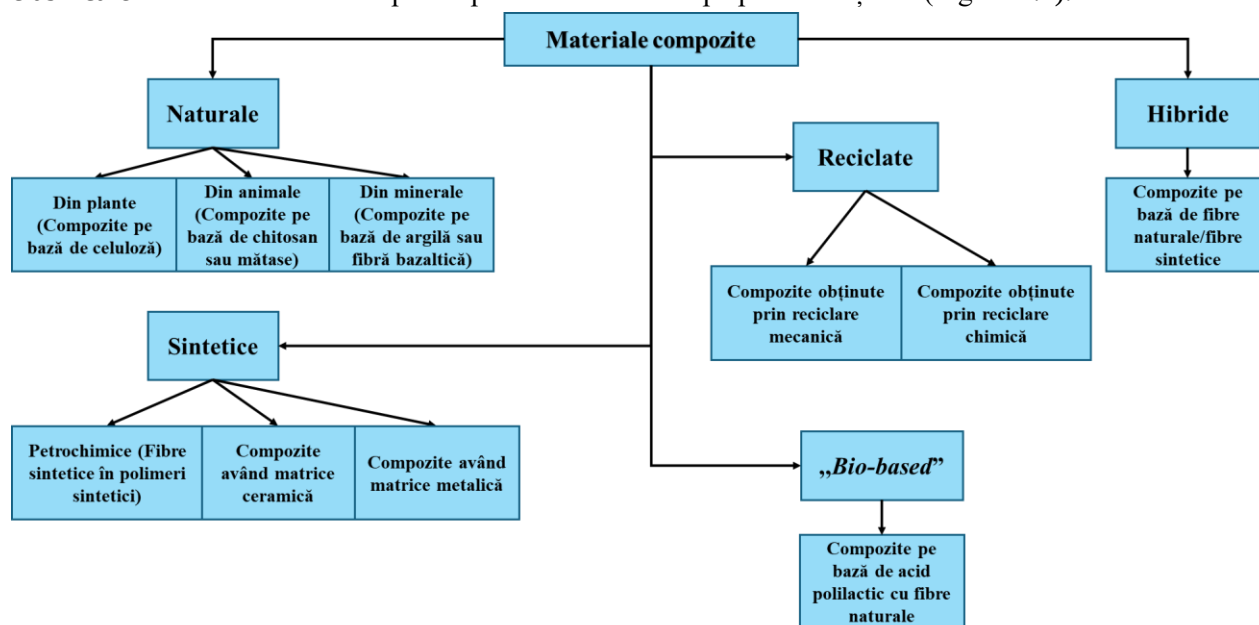


Figura 1.1. Clasificarea materialelor compozite după proveniență.

În știința materialelor, compozitele polimerice ocupă o poziție critică datorită versatilității lor. Compozitele polimerice revoluționează ingineria auto, permițând obținerea unor vehicule mai ușoare, mai puternice și mai durabile.

2 MATERIALE COMPOZITE ÎN INDUSTRIA AUTO.

Industria auto a fost revoluționată încă din 1950 prin introducerea compozitelor polimerice, în vederea obținerii unei game largi de piese pentru mașini [6]. În general, un compozit polimeric este format dintr-o fază continuă care poartă numele de matrice și o fază discontinuă, care este înglobată

uniform în matrice. Matricea polimerică poate fi termoplastică, sau termorigidă, în care sunt dispersate micro, sau nano-umpluturi. Aceste umpluturi, care reprezintă faza dispersată, pot avea rol strict de umplutură, sau de agent cu efect de ranforsare. În funcție de tipul de umplutură, compozitele polimerice se clasifică (Figura 2.1) în:

- compozite cu umpluturi disperse;
- compozite cu umpluturi de armare;
- compozite cu umpluturi hibride.

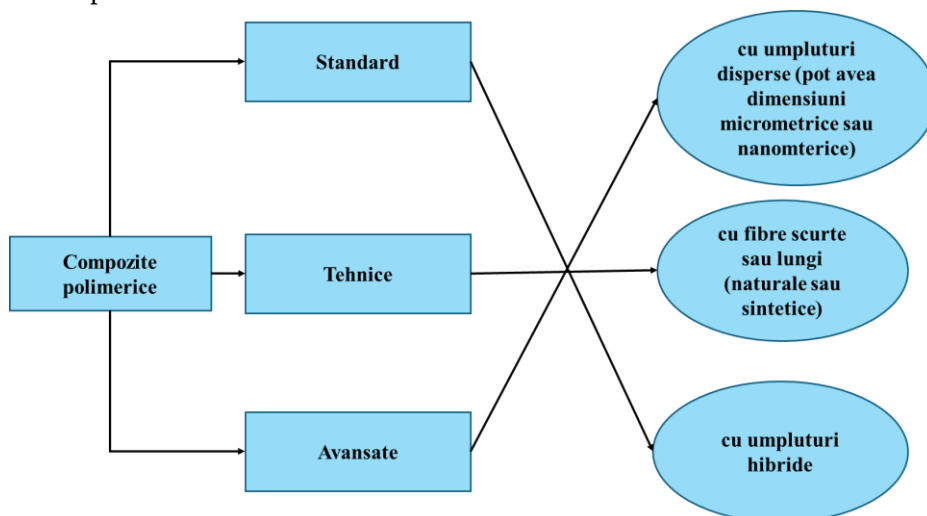


Figura 2.1. Clasificarea compozitelor polimerice în funcție de tipul de umplutură.

Clasa de polimeri utilizată în cadrul materialelor compozite, care predomină în aplicațiile auto sunt polimerii termoplastici (polipropilenă, poliamide, PVC, ABS, polietilenă și policarbonații) [9] (Figura 2.2).

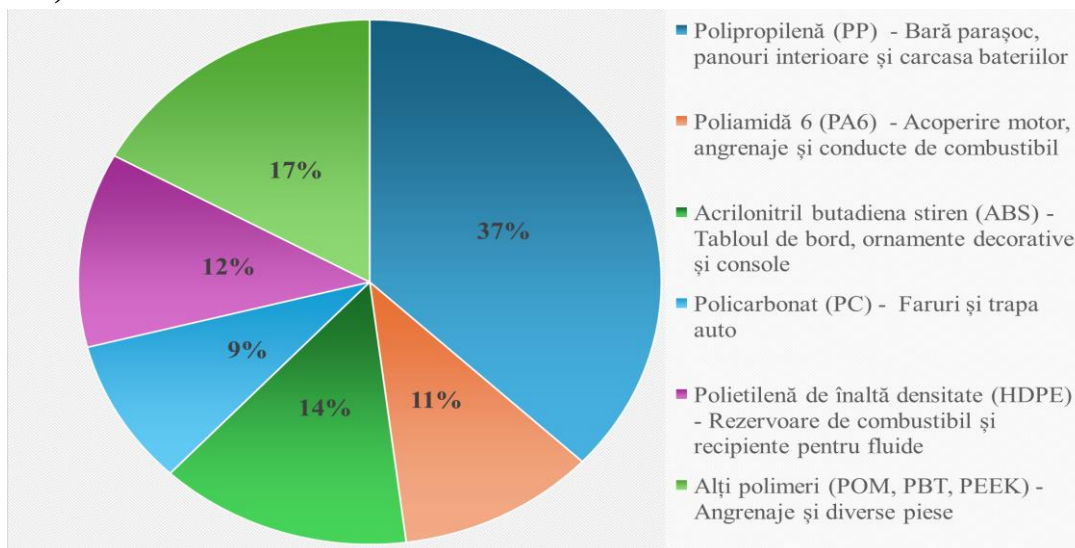


Figura 2.2. Cantitatea (%) de polimeri utilizată în vehiculele auto și aplicațiile lor.

2.1 MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE RANFORSATE CU FIBRE.

Dintre compozitele polimerice sunt preferate cele ranforsate, deoarece există multe aplicații care solicită proprietăți deosebite, de rezistență mecanică, cât și termică, sau alte proprietăți speciale cum ar fi

de ignifugare. Compozitul termoplastic format doar din matrice și aditivi de prelucrare, nu poate să asigure performanțele solicitate în funcționare pentru diferite piese și, atunci, ca să se ajungă la nivelul de performanță al metalelor și la performanțele solicitate pentru o anumită piesă, polimerii se armează utilizând agenți de ranforsare. Acești agenți pot fi sub formă de fibre, sau particule. Există nanoparticule care realizează o interacțiune puternică între componenți și, practic, per total, compozitul poate fi considerat ca fiind ranforsat, însă în industria auto se preferă ranforsarea cu fibre. Deși ranforsarea cu particule este mai ieftină și mai ușor de obținut, compozitele ranforsate astfel prezintă proprietăți mecanice mai slabe decât compozitele ranforsate cu fibre [13]. Aceste fibre, utilizate ca agenți de ranforsare, pot fi naturale, provenind din plante cum este cânepa, sau inul, sau pot fi sintetice (fibra de sticlă, fibra carbon, sau fibre polimerice). Compozitele polimerice armate cu fibre reprezintă o soluție pentru materiale de construcție auto ușoare, datorită flexibilității, utilității și maleabilității lor în componente cu design complex.

2.1.1 Ranforsarea cu fibre carbon.

Fibrele carbon sunt printre cei mai cunoscuți agenți de ranforsare pentru compozitele polimerice din industria auto și pot fi clasificate după domeniul de variație al proprietăților mecanice (modul și rezistență la tracțiune), după precursorul din care se obțin și după temperatura finală a tratamentului termic. Se estimează că aplicarea materialelor din fibre carbon poate reduce greutatea unui autovehicul cu aprox. 10–30% [16]. Datorită costului lor extrem de mare, recent s-a optat pentru folosirea unor hibride de fibre de carbon și de sticlă, ca agenți de ranforsare.

2.1.2 Ranforsarea cu fibre de sticlă.

O alternativă utilizată des pentru înlocuirea fibrelor carbon din compozite polimerice este utilizarea fibrelor de sticlă drept agent de ranforsare. Un studiu a indicat faptul că atunci când un compozit ranforsat cu fibră de sticlă este utilizat în fabricarea arcului lamelar din suspensiile roților, produsul final are o greutate de 4 ori mai mică decât un arc lamelar metalic, utilizat în mod convențional [20]. În ultimele decenii, studiile au fost concentrate și pe realizarea de materiale compozite ușoare, ranforsate cu micro, sau nano-fibre de celuloză, sau cu hibride fibre carbon-micro, sau nano-fibre celulozice. Chiar dacă fibrele de celuloză nu sunt la fel de rezistente ca fibrele sintetice, acestea sunt disponibile din abundență, au densitate scăzută, costuri reduse și sunt atât regenerabile cât și biodegradabile [21]. Figura 2.3 prezintă o clasificare generală a metodelor utilizate în prelucrarea materialelor compozite polimerice, metode care diferă în funcție de tipul de polimer utilizat (termoplastic, sau termorigid).

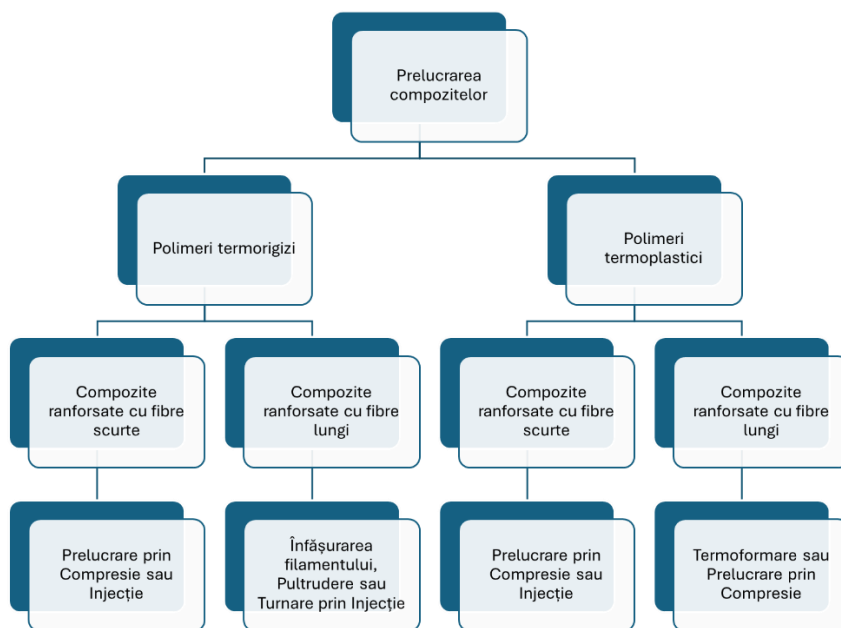


Figura 2.3. Clasificarea metodelor de prelucrare a materialelor compozite polimerice.

Majoritatea tehnologiilor de prelucrare a compozitelor se confruntă în continuare cu provocări în a face parte din industria auto, datorită preocupărilor legate de costul materialelor de înaltă performanță, cum ar fi fibra de carbon și a lipsei unor tehnici avansate de îmbinare pentru asamblarea componentelor compozite. În timpul prelucrării prin injecție, parametrii procesului, în special profilul de temperatură, au o influență semnificativă asupra morfologiei pieselor. În general procesul de prelucrare prin injecție este un proces curat, rapid, în care fibrele de sticlă într-un compozit ranforsat sunt complet înfășurate în jurul matricei de bază și fibrele sunt complet aliniate pe lungimea probei.

2.2 MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE CU DIFERITE (NANO)UMPLUTURI.

2.2.1 Materialele de umplură

În cele mai multe cazuri, funcția principală a materialelor de umplură este de a reduce inflamabilitatea și costul produselor obținute, însă, în unele cazuri, acestea servesc la conferirea, sau îmbunătățirea următoarelor proprietăți: absorbție redusă de plastifiant, sau modificări ale proprietăților dielectrice, rigiditate și duritate crescute și toxicitate redusă a produsului de ardere [30]. Deseori, pentru a asigura proprietățile menționate anterior, este necesară utilizarea în concentrație mare a umpluturilor (40-50%), rezultând o scădere a proprietăților mecanice, cum ar fi rezistența la impact. Obținerea unui echilibru între rezistența mecanică și rezistența la șoc, a unui compozit ce conține concentrații mari de umpluturi, se realizează prin adaosul de elastomeri termoplastici.

2.2.2 Nanoumpluturile.

Nanoumpluturile sunt, în general, materiale anorganice care au proprietăți mecanice și termice excelente. Ele sunt utilizate în concentrații mici (sub 5-10% din masa compozitului), pentru a îmbunătăți proprietățile matricei polimerice fără a modifica densitatea acesteia. Nanoparticulele din aceste umpluturi au o mare influență asupra proprietăților polimerilor, în principal datorită dimensiunii lor care generează o suprafață mare de contact cu lanțurile polimerice [32]. De asemenea, nanoumpluturile pot fi utilizate ca instrument activ de influențare a microstructurii și, prin aceasta, a performanțelor finale ale materialelor

cu morfologie de faze separate, cum ar fi amestecurile de polimeri nemiscibili din materialele reciclate [34].

2.2.3 Aluminosilicații și încadrarea cenușii de termocentrală în această clasă de materiale.

Cenușa de termocentrală, denumită și „*fly-ash*”, este un deșeu de tip aluminosilicat și este un produs rezultat în urma procesului general de ardere a cărbunelui [39]. Marele dezavantaj al acestei cenuși constă în faptul că eliminarea sa în mediu necesită suprafețe mari de pământ, apă și energie, iar particulele sale fine, dacă nu sunt bine gestionate, datorită masei lor, pot deveni aeriene. De-a lungul timpului, acest deșeu a fost utilizat în amestecuri de mortar și ciment în industria construcțiilor, iar aplicațiile sale, ca și material de umplutură în matrici polimerice, sunt foarte puțin studiate. Deși abordarea generală a fost introducerea cenușii, ca și umplutură, cu costuri reduse, în ciment, au fost efectuate și studii pentru a reutiliza aceste deșeuri, individual, sau în combinație cu fibre naturale/sintetice [40], sau ca agent de armare în compoziții polimerice, sau metalice [38]. Cenușa de termocentrală poate fi măcinată și adusă la dimensiune nanometrică necesară utilizării ca agent de ranforsare [39].

3 EFECTUL ADITIVILOR DE PRELUCRARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR POLIMERILOR TERMOPLASTICI.

Aditivarea, sau modificarea polimerilor termoplastici, joacă un rol esențial în obținerea unor produse de calitate, cu proprietăți specifice domeniului de utilizare și cu cost redus. În funcție de tip, rol și mecanismul de interacțiune cu polimerii, aditivii pot contribui la modificarea proprietăților fizice, chimice, sau electrice ale polimerilor, la îmbunătățirea prelucrabilității acestora, la creșterea rezistenței polimerilor la condițiile de prelucrare și utilizare și, mai departe, la obținerea unor produse finite cu performanțe îmbunătățite. Fiecare componentă nouă introdusă într-un polimer introduce efecte fizico-chimice distincte, care sunt guvernate de factori precum dimensiunea particulelor, omogenitate, adeziune interfacială și compatibilitate cu matricea polimerică.

3.1 EFECTUL UMPLUTURILOR ANORGANICE ȘI ORGANICE ȘI A NANOUMPLUTURILOR ÎN MATERIALUL COMPOZIT.

Materialele de umplutură, reprezentate prin forma lor de pulberi cu diverse dimensiuni de particule, se caracterizează printr-o izotropie a proprietăților, al cărei optim este atins la un grad de încărcare ce asigură adsorbția suprafeței întregului volum al particulelor din pulbere [58]. Odată cu creșterea temperaturii și a presiunii, materialul de umplutură poate să reducă contracția în timpul prelucrării, să ducă la o creștere a rigidității și durității produselor din materiale compozite, iar, în unele cazuri, produsele dobândesc proprietăți specifice, cum ar fi rezistență electrică, conductivitate electrică și termică, rezistență la radiații electromagnetice și penetrante, etc. [30]. Materialele de umplutură sunt introduse în polimerii termoplastici și cu scopul de a le reduce costul, însă rezistența la tracțiune și la șoc a polimerilor scade. Cele mai importante cerințe pentru încorporarea materialelor de umplutură în polimeri, sunt capacitatea umpluturilor de a se dispersa în matrice, ulectabilitatea lor bună în timpul prelucrării, absența tendințelor de a forma aglomerate în matrice, precum și umiditate scăzută. De regulă, în cazul prelucrării polimerilor termoplastici, este de dorit ca particulele de umplutură să aibă o suprafață rugoasă pentru o aderență mai bună la matrice.

3.2 EFECTUL FIBRELOR ÎN MATERIALUL COMPOZIT.

Efectul fibrelor asupra proprietăților mecanice ale compozitelor polimerice depinde în special de gradul de dispersie, orientare și aranjare a fibrelor în matrice. O clasificare a tipurilor de ranforsare raportată la orientarea fibrelor în matricea polimerică poate fi observată în Figura 3.1 [67]:

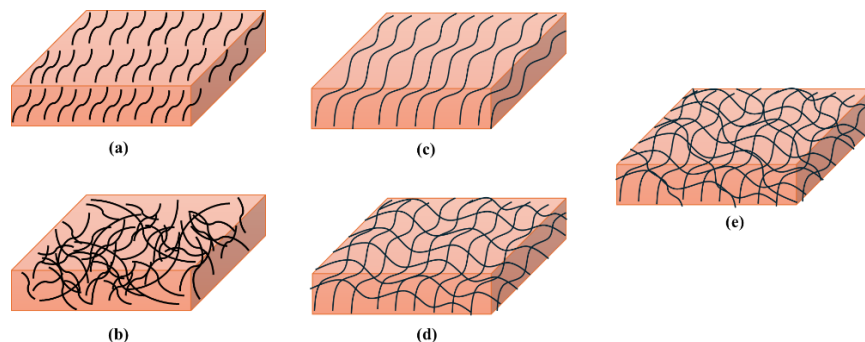


Figura 3.1. Clasificarea ranforsării polimerilor în funcție de orientarea fibrelor. (a) ranforsare cu fibră scurtă (fibre aliniate cu aceeași orientare); (b) ranforsare cu fibră scurtă (orientare aleatorie); (c) ranforsare cu fibră lungă (fibre aliniate cu aceeași orientare); (d) ranforsare cu fibră lungă (fibre aliniate cu orientarea la 0° și 90°); (e) ranforsare cu fibră lungă (fibre cu orientare multidirecțională).

Din punct de vedere mecanic, ranforsarea polimerilor cu concentrații între 10-30% fibră, duce la o creștere a rezistenței (la tracțiune și la impact) și a rigidității acestora, deoarece dispersia fibrelor în matrice este mai ușoară, iar transferul stresului dintre fibră și polimer este mai eficient [70]. Atunci când ranforsarea polimerilor se face utilizând concentrații mari de fibră (40-60%), riscul de agregare al fibrelor este mai mare (adeziunea dintre fibre și matrice este mai slabă), iar aceste agregate pot acționa drept puncte slabe, unde pot să apară fracturi în urma unui stres extern [71]. De asemenea, rezistența la tracțiune și la impact a compozitului, poate să atingă un platou sau chiar să scadă din cauza unei dispersii ineficiente a concentrației mari de fibre. O optimizare a concentrației de fibră încorporată, poate oferi un echilibru între capacitatea compozitului ranforsat de a fi flexibil și de a fi rigid.

3.3 EFECTUL TRATĂRII FIBRELOR CU AGENȚI DE CUPLARE/DISPERSIE.

Tratarea fibrelor cu agenți de tip silan, sau agenți de dispersie, este deosebit de importantă pentru a optimiza performanța fibrelor în compozite polimerice. Rolul agenților de tip silan este de a îmbunătăți adeziunea interfacială dintre fibre și matricea polimerică. Grupele alcoxi din silan hidrolizează și formează grupe silanol reactive care, la rândul lor, formează legături covalente cu grupele hidroxil de pe suprafața fibrelor [76]. Ca și proces tehnologic, fibrele sunt curățate total, iar, după ce soluția de agent de silan este hidrolizată, fibrele sunt imersate în soluție pentru o perioadă de timp, iar apoi sunt clătite cu apă distilată pentru a îndepărta moleculele de silan nereacționat [77]. Tratatamentul duce la o reducere a defectelor interfaciale, îmbunătățește transferul stresului în fibre și îmbunătățește durabilitatea acestora.

3.4 EFECTUL AGENȚILOR DE COMPATIBILIZARE ÎN MATERIALUL COMPOZIT.

Efectul agenților de compatibilizare este de a optimiza interacțiile dintre fibră și matricea polimerică, efect care influențează în mod direct variația proprietăților mecanice și eficiența prelucrării compozitelor. Acești agenți acționează ca o „punte” între matricea polimerică hidrofobă și fibrele hidrofile, prin formarea unor legături chimice și fizice. În absența agenților de compatibilizare, compozitele ranforsate cu fibre pot prezenta o interfață matrice/fibră slabă, care poate să ducă la deteriorarea prematură a compozitului [84]. Utilizarea unor agenți de compatibilizare hidrofobi, poate să ducă la o atenuare a absorbției de umiditate în compozitele polimerice ranforsate cu fibre naturale.

3.5 EFECTUL ELASTOMERILOR TERMOPLASTICI ÎN MATERIALUL COMPOZIT.

Introducerea unui elastomer termoplastic într-un compozit polimeric aditivat, sau ranforsat, are efectul de a mări semnificativ proprietățile mecanice ale compozitului, în special rezistența la impact. Elastomerii termoplastici îmbunătățesc capacitatea compozitului de a absorbi și disipa energia provocată de un stimul fizic extern. Prelucrarea compozitelor poate fi îmbunătățită prin adaosul de elastomer termoplastic, deoarece aceștia îmbunătățesc indicii de curgere al compozitului și dispersia umpluturilor în timpul prelucrării.

3.6 EFECTUL STABILIRII METODELOR ȘI A PARAMETRILOR DE PRELUCRARE A MATERIALELOR COMPOZITE.

Stabilirea parametrilor de prelucrare joacă un rol important în obținerea proprietăților mecanice și structurale ale compozitelor polimerice. Conform literaturii de specialitate, în cazul prelucrării prin extrudare a compozitelor polimerice ranforsate, stabilirea parametrilor (temperatură, viteza melcului, timpul de staționare și design-ul extruderului), se face conform următoarelor considerente [86]:

- O viteză mare a melcului mărește forțele de forfecare din compozitul topit, ducând la o dispersare mai bună a fibrelor în matrice. Însă riscul ca fibrele să se rupă în timpul acestui proces este mai mare, rezultând într-un compozit cu rezistență la tracțiune scăzută.
- O temperatură mare de prelucrare poate duce atât la degradarea polimerilor, cât și a fibrelor prelucrate, rezultând o scădere a proprietăților mecanice. De exemplu, temperatura optimă pentru a asigura dispersarea fibrelor de sticlă în polipropilenă, fără degradarea acestora, este de 180-200 °C.
- Un timp mai mare de staționare a compozitului topit în extruder, poate să îmbunătățească adeziunea dintre matrice și fibră, însă există riscul ca materialul să se degradeze termic.
- Folosirea unui extruder dublu-șnec în locul unui extruder mono-șnec, asigură o omogenizare mai bună a fibrelor în polimer, în special atunci când sunt folosite concentrații mari de fibră (>30%).

În cazul prelucrării prin injecție a compozitelor polimerice ranforsate, parametrii de prelucrare (temperatura de topire, presiunea de injecție, timpul de răcire și design-ul matriței), se stabilesc conform următoarelor considerente [91]:

- Presiunea mare de injecție ajută la alinierea fibrelor în sensul direcției de injectare, rezultând o îmbunătățire a rezistenței la tracțiune, însă duce și la o reducere a rezistenței transversale a materialului.
- Un timp de răcire rapid mărește stresul rezidual din compozit, rezultând în zone mari din compozit care suferă de deformare și delaminarea compozitului. Timpul de răcire poate afecta de asemenea, cristalinitatea compozitului (un timp de răcire lent mărește cristalinitatea și rigiditatea, dar reduce rezistența la impact).
- O temperatură prea mică de injecție poate duce la o acoperire inefficientă a fibrelor de către matricea polimerică (formarea de goluri este iminentă).

Materbatch-ul este un material concentrat de aditivi, fibre, sau pigmenți, înglobate într-un polimer. Odată introduse în compozit, aceste materiale au capacitatea de a reduce vâscozitatea topiturii și de a îmbunătăți omogenizarea umpluturilor, ducând la o prelucrare mai ușoară a compozitelor, decât în cazul amestecării separate a componentelor compozitului [94].

4 COMPOZITE RANFORSATE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ.

Polipropilena (PP) este un polimer termoplastic versatil de mare cerere, cu numeroase aplicații în diverse domenii, datorită proprietăților sale, a rentabilității și capacității de prelucrare. Avantajele acestui

polimer includ o rezistență chimică ridicată, o densitate mică ideală pentru aplicații care necesită materiale ușoare, impermeabilitate la apă și rezistență ridicată la radiație UV [47]. Cu toate acestea, polipropilena prezintă și dezavantaje precum: adeziune scăzută la acoperiri și vopsele, o rezistență mecanică moderată în comparație cu alți polimeri de mare cerere (cum este poliamida), și inflamabilitate. Pentru a elimina aceste dezavantaje și pentru a-i îmbunătăți versatilitatea în aplicații, este necesară încorporarea unor agenți de ranforsare, de compatibilizare, de dispersie și a stabilizatorilor în matricea de PP.

Au fost realizate diverse studii privind sinteza și caracterizarea compozitelor și nanocompozitelor polimerice având drept matrice polimerică polipropilena, iar rezultatele acestor studii au demonstrat îmbunătățiri privind procesabilitatea, cât și proprietățile mecanice ale polipropilenei [98].

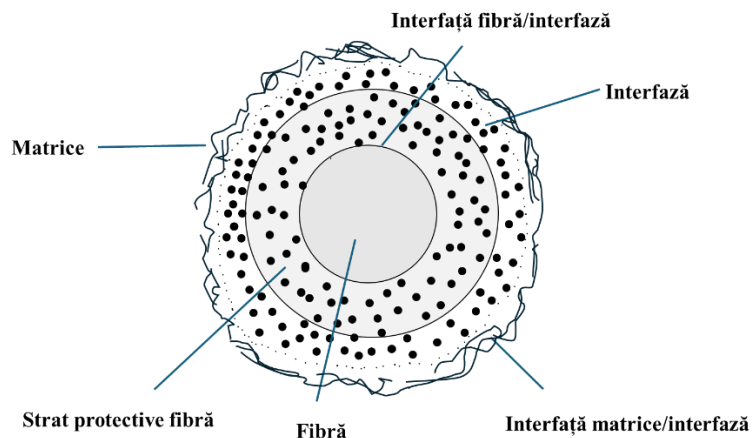
Un studiu recent realizat de Teodorescu și co. [37], a urmărit obținerea unor compozite pe bază de polipropilenă reciclată, recuperată din măștile faciale de uz medical și trei tipuri de deșeuri industriale de tip aluminosilicat, pentru a determina potențialele aplicații ale acestor deșeuri. Adaosul de 5% din unul dintre cele trei tipuri de cenușă testate în matricea de polipropilenă, a contribuit la obținerea de compozite cu proprietăți termice și mecanice îmbunătățite.

5 COMPOZITE RANFORSATE PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ 6.

Poliamida 6 (PA6), cunoscută sub numele de *nylon 6*, este un alt polimer termoplastic de mare cerere în industria auto, deoarece prezintă o rezistență ridicată la abraziune și uzură, fiind un candidat potrivit pentru aplicații precum angrenajele și rulmenții din mașini. Acest polimer prezintă, de asemenea, o bună rezistență chimică la uleiuri, combustibili și solvenți, însă, în absența unor stabilizatori, prezintă o rezistență scăzută la acizi tari și radiație UV. Un alt dezavantaj major al poliamidei 6 este dat de capacitatea sa de a absorbi umiditate, deoarece o absorbție între 0,5-3%, poate să reducă proprietățile mecanice ale polimerului cu până la 50%.

În compozitele polimerice care au poliamida 6 drept matrice, unde este nevoie de flexibilitate mecanică (de exemplu, în conductele de combustibil), se adaugă plastifianți în compozit, iar în cazul în care sunt necesare proprietăți mecanice, precum rigiditate și rezistență suplimentară, compozitele sunt ranforsate în principal cu fibre de sticlă [137].

Atunci când fibrele sunt tratate există două regiuni interfazice, una între fibră și agent de tratare și una între fibră și matricea polimerică (Figura 5.1):



6 COMPOZITE RANFORSATE PE BAZĂ DE BIO-POLIAMIDĂ 10.10.

Poliamida 10.10 (PA10), este un biopolimer obținut din surse regenerabile (ulei de ricin) și de mare interes pentru dezvoltarea de noi materiale compozite polimerice, datorită rezistenței sale ridicate la abraziune și a elasticității mărite în comparație cu alte poliamide convenționale [151]. De asemenea, în comparație cu alte poliamide (PA6 și PA6.6), poliamida 10.10 prezintă o rezistență la tracțiune, rigiditate și rezistență la impact mai mari, având în același timp o densitate mai mică. Din punct de vedere termic, PA10 prezintă o temperatură de topire și de prelucrare mai mică (200-215 °C), față de PA6 și PA6.6, însă poate fi utilizată în aplicații care necesită o rezistență la temperaturi mari (piese din motorul mașinii) [152]. PA10 suferă de unele dezavantaje inerente ale poliamidelor, datorate legăturilor amidice polare (cum ar fi absorbția umidității), însă această absorbție este mai mică (1,5-2%), în PA10, în comparație cu PA6 și PA6.6, rezultând în modificări dimensionale mai mici în mediu umed. Avantajul major în utilizarea acestui polimer în diverse industrii este dat de sustenabilitatea sa, fiind 100% obținut din surse regenerabile și reducând nevoia utilizării polimerilor sintetici. Alte avantaje ale acestui polimer includ capacitatea sa de a poseda și combina proprietățile mecanice ale poliamidelor, având lanț catenar scurt, cu flexibilitatea poliamidelor cu catenă lungă, precum și o versatilitate dată de compatibilitatea sa cu aditivi (stabilizatori UV și agenți de ignifugare) și agenți de ranforsare (fibre carbon și fibre de sticlă) [154]. Dezavantajele poliamidei 10.10 provin din costurile mari de producție pentru acest polimer și necesitatea de a prelucra PA10 la temperaturi precise, pentru a evita degradarea sa [153]. Având în vedere faptul că PA10 este un polimer termoplastic și poate fi prelucrat în topitură, dezavantajele menționate anterior pot fi ameliorate prin obținerea de compozite și nanocompozite pe bază de poliamidă 10.10 [156].

7 CONCLUZII.

În prezent, producătorii de automobile, cât și domeniul cercetării în industria auto, se concentrează pe dezvoltarea de noi materiale compozite ușoare, pentru a înlocui componentele metalice auto și pentru a reduce nivelul de poluare și de consum al combustibililor, conform directivelor europene.

Armarea matricilor polimerice de PP, PA6 și PA10, cu fibre și deșeu de cenușă de termocentrală, demonstrează potențialul de a adapta compozite polimerice pentru diverse cerințe mecanice, termice și de mediu. Odată cu adaosul de deșeu de cenușă în matricea polimerică, cristalinitatea inerentă a poliamidelor, împreună cu proprietățile de barieră termică ale cenușii, au capacitatea de a mări valoarea temperaturii de încovoiere la sarcină și a rezistenței la flacără a compozitelor. O astfel de rezistență la temperaturi mari face posibilă aplicarea acestor compozite în medii care necesită durabilitate termică, cum este zona motorului.

Încorporarea cenușii aluminosilicatice în compozitele polimerice reprezintă o schimbare de paradigmă către sisteme de materiale circulare. Prin reutilizarea acestui produs secundar, abundent și ieftin, ca umplutură funcțională, se poate reduce nivelul de încărcare al depozitelor de deșeuri, se poate reduce impactul poluării al acestui deșeu asupra mediului, iar integrarea sa se aliniază cu tendințele actuale de prelucrare (green manufacturing) și principiile economiei circulare.

Bio-PA10.10, o poliamidă obținută din surse regenerabile, amplifică sustenabilitatea compozitelor prin „decuplarea” performanței materialelor de dependența combustibililor fosili. Această strategie se aliniază cu inițiativele globale, cum este Pactul Ecologic European și strategia „net zero” dată de OEM, pentru automobile.

B. PARTE EXPERIMENTALĂ - DESFĂȘURAREA CERCETĂRII

8 INTRODUCERE.

Această lucrare prezintă idei inovatoare, prin studierea influenței deșeurilor de cenușă tratat și netratat, asupra proprietăților diferitelor matrici polimerice ranforsate și prin studierea integrării bio-poliamidei 10.10, în aceste compozite.

Datorită costurilor scăzute, atât pentru deșeurile de cenușă, cât și pentru PP, compozitele rezultate din amestecul celor două componente sunt viabile din punct de vedere economic, pentru aplicații auto. Compozitele pe bază de PA6 și PA10.10, deși sunt mai scumpe, pot justifica utilizarea lor în aplicații high-tech, care necesită stabilitate termică mare, sau certificare bio-based.

În acest sens, această teză urmărește modificarea unor compozite polimerice ranforsate cu fibră de sticlă și înlocuirea parțială a concentrației de agent de ranforsare, cu un deșeu de cenușă de tip aluminosilicat. Desigur, aceste modificări trebuie realizate fără a diminua prea mult proprietățile mecanice ale compozitului, în comparație cu materialul comercial, utilizat de regulă în industria auto.

Obiectivul tezei a fost de a obține compozite pe bază de polimeri termoplastici, ranforșați cu fibre de sticlă și deșeu de cenușă, unde matricea polimerică este reprezentată de polimeri cunoscuți din industria auto (PP și PA6) și s-au obținut cinci serii de compozite.

Adaosul de elastomer termoplastic și poliamidă 10.10, în amestecul compozitelor, reprezintă direcții inovatoare de cercetare pentru îmbunătățirea anumitor proprietăți mecanice ale compozitelor studiate.

9 MATERII PRIME ȘI MATERIALE.

Materiile prime și auxiliare utilizate și principalele lor caracteristici, sunt prezentate în capitolul 9 al tezei de doctorat (Tabel 9.1). Tot în cadrul acestui capitol, a fost discutat modul de tratare al suprafeței particulelor de cenușă, precum și modul de amestecare al celor cinci serii de probe analizate.

10 PREPARAREA COMPOZITELOR

În capitolul 10 este descris pe larg modul de pregătire al materiilor prime pentru prelucrare precum și schema de lucru pentru obținerea compozitelor (Figura 10.3).

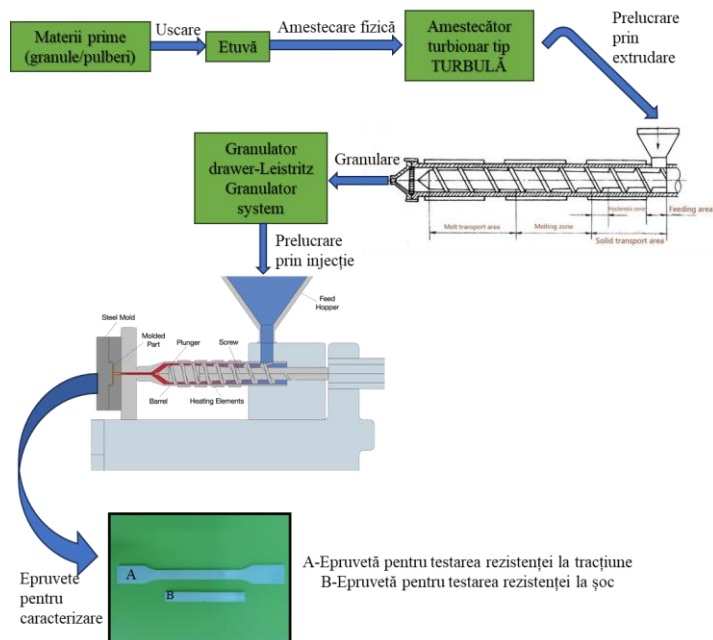


Figura 10.1. Schema de lucru pentru obținerea compozitelor.

Toate amestecurile de composite au fost obținute în condiții dinamice, prin prelucrare în topitură, folosind un extruder dublu șneac, echisens, tip Leistritz LSM 30.34, la temperatura de extrudare specifică pentru fiecare matrice polimerică. Firele rezultate în urma procesului de extrudare, au fost preluate de o bandă transportoare, răcite cu aer, după care au fost granulate utilizând un granulator tip Leistritz, montat în flux cu extruderul (Figura 10.4 (a) și (b)).

Parametrii de prelucrare atât pentru extrudare, cât și pentru injecție, au fost stabiliți inițial pe baza fișelor tehnice ale matricilor polimerice studiate. În final, au fost selectați parametrii optimi care au asigurat o comportare corespunzătoare la prelucrare și obținerea unor fire uniforme, netede și a unor epruvete fără bavuri și fără contracții. Parametrii utilizați pentru extruder și mașina de injecție, sunt prezentați în cadrul tezei în Tabelul 10.2, iar compoziția amestecurilor realizate sunt prezentate în Tabelele 10.3, 10.4, 10.5, 10.6 și 10.7.

11 CARACTERIZAREA COMPOZITELOR

Metodele utilizate pentru analiza eficienței tratamentului de suprafață al cenușii, și a compozitelor obținute, sunt prezentate în Tabelul 1. Atât cenușa, cât și eficiența tratamentului de suprafață al cenușii, s-au evaluat prin analiza termogravimetrică (TGA), spectroscopie în infraroșu (FTIR), difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleiaj (SEM). Compozitele obținute au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, termic, mecanic și nanomecanic.

Tabel 1. Metodele de analiză folosite.

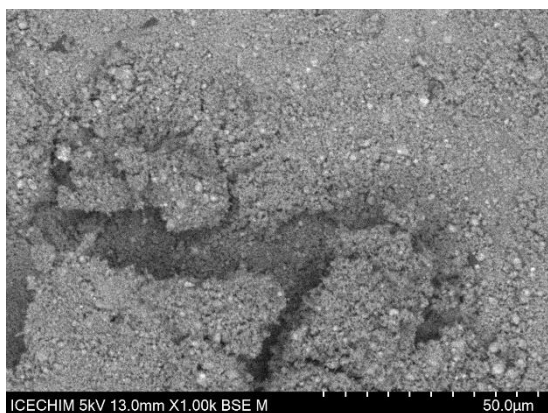
Metodă	Abreviere	Aparatură
Microscopie electronică de	SEM	Hitachi TM4000 Plus

baleiaj		
Difracție de raze X	XRD	Rigaku Smartlab
Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier	FTIR	JASCO 6300
Analiza termogravimetrică	TGA	TA-Q5000IR
Analiza calometriei cu scanare diferențială	DSC	DSC-Q2000
Analiza rezistenței la tracțiune		Instron 3382
Analiza rezistenței la șoc		Zwick HIT5.5
Analiza dinamic mecanică	DMA	DMA Q800
Analiza proprietăților nanomecanice		TI Premier system

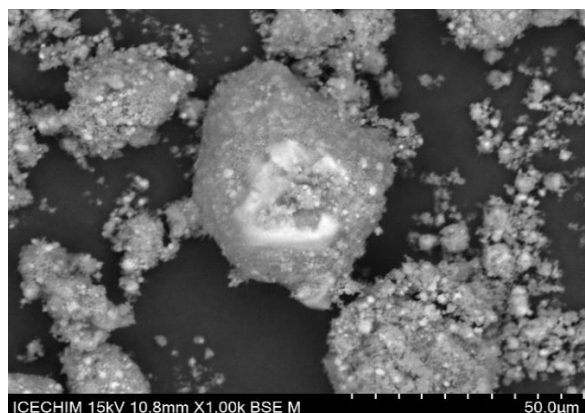
12 REZULTATE ȘI DISCUȚII.

12.1 TRATAMENTUL CENUȘII.

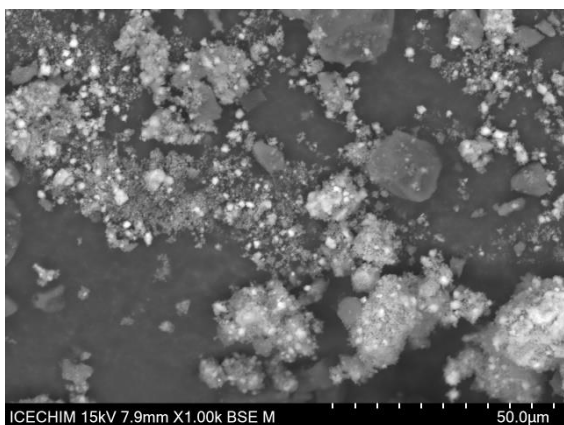
Analizele morfo-structurale, precum și analiza termică, au evidențiat faptul că tratamentul cenușii a fost un succes. Imaginile optice indică formarea unor aglomerate (în cazul tratamentului cu P, O, și OS), sau amestecuri fizice de pulberi (în cazul tratamentului cu SC și SZ), în timp ce analizele XRD și FTIR confirmă prezența agenților de tratare în deșeurile de cenușă.



(a)

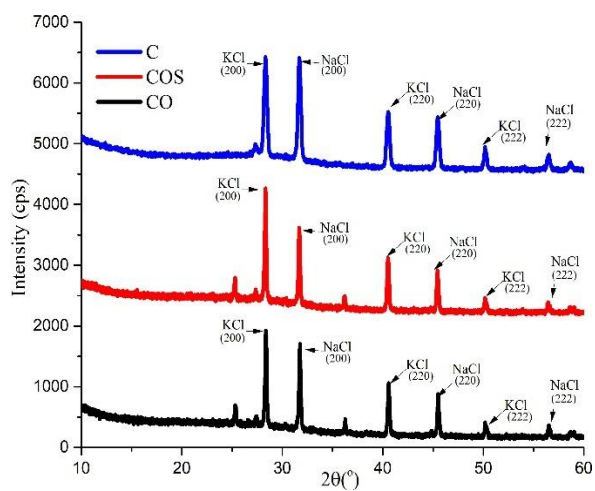


(b)



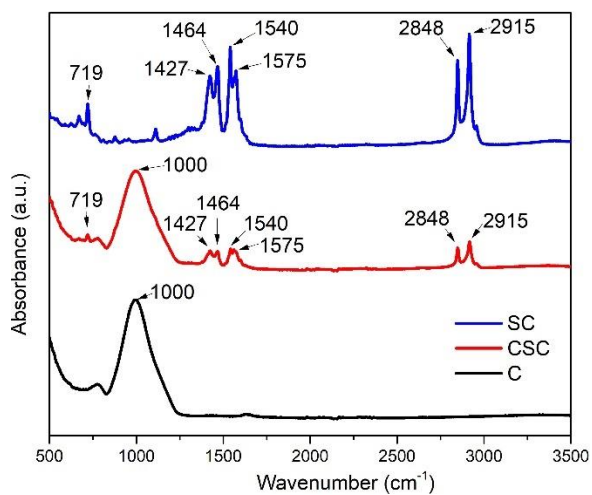
(c)

Figura 12.1. Morfologie de suprafață SEM pentru (a) C cenușă netratată; (b) CP cenușă tratată cu P; (c) CSC cenușă tratată cu StCa.



(b)

Figura 12.2. Difractograma pentru (b) cenușă netratată C, cenușă tratată CO și cenușă tratată COS.



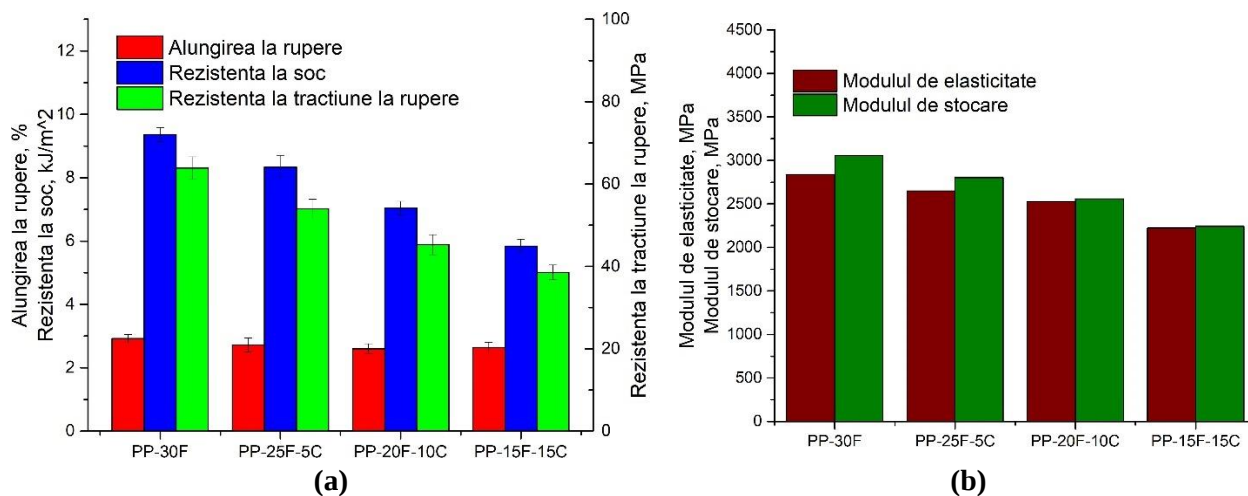
(b)

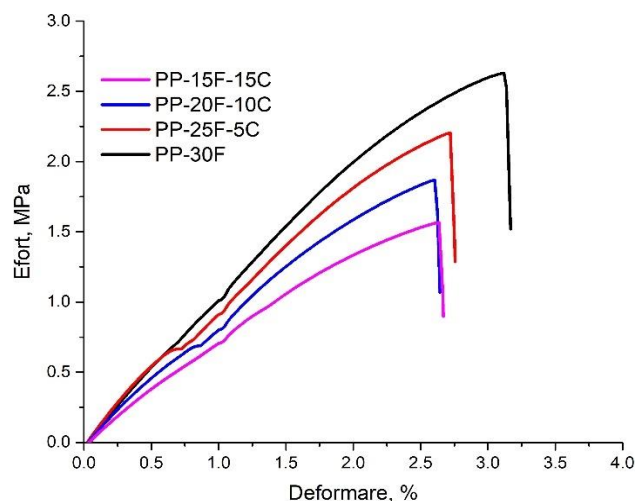
Figura 12.3. Spectrul FTIR pentru (b) C, SC și CSC.

12.2 SERIA 1. CARACTERIZAREA COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ RANFORSATĂ CU FIBRĂ DE STICLĂ ȘI DEȘEU DE CENUȘĂ TRATAT/NETRATAT.

12.2.1 Efectul înlocuirii fibrei de sticlă în polipropilenă ranforsată, cu diferite concentrații de deșeu de cenușă netratat.

Conform literaturii de specialitate, compozitele termoplastice armate cu fibră de sticlă prezintă proprietăți mecanice superioare polimerilor neranforșați, în special duritate și rigiditate sporită, dar și o durată de viață lungă [190]. În cadrul acestei serii de compozite (Figura 12.7 și Tabelul 12.6), s-a observat o diminuare a proprietăților mecanice pentru compozitele cu cenușă netratată, față de PP-30F, diminuare proporțională cu scăderea concentrației de fibră de sticlă și creșterea concentrației de cenușă. Rezistența la tracțiune și rezistența la șoc din Figura 26 (a), scad în ordinea PP-30F > PP-25F-5C > PP-20F-10C > PP-15F-15C, cu aprox. 15-40% și, respectiv, 11-38%. Același trend de descreștere a proprietăților mecanice, păstrând aceeași ordine între probe, poate fi observat în Figura 12.7 (b), unde modulul de elasticitate și modulul de stocare scad cu 5-22% și 8-27%, față de PP-30F [192]. Această scădere a proprietăților este vizibilă și în curbele efort-deformare din Figura 12.7 (c). Această diminuare a proprietăților mecanice este anticipată, deoarece anumite studii [3], au demonstrat că încorporarea unei concentrații sub 5% de nanoumplură în matricii polimerice, duce la îmbunătățirea proprietăților compozitului rezultat, adică modul de elasticitate, stabilitatea termică, duritatea suprafeței, etc., în timp ce încorporarea unor concentrații mai mari de 5% nanoumplură, poate duce la formarea unor aglomerate în matrice, care reprezintă puncte de slăbiciune în compozit, unde materialul poate suferi rupturi sub acțiunea unei forțe exterioare. Înlocuirea fibrei de sticlă cu cenușă, reduce capacitatea portantă și adeziunea interfacială a compozitelor, ducând la un transfer ineficient al stresului. Scăderea alungirii la rupere pentru compozitele cu cenușă (de la 2,9%, pentru PP-30F, la 2,6%, pentru PP-20F-10C și PP-15F-15C), confirmă această reducere a ductilității materialelor, datorită prezenței deșeurii de cenușă [193].





(c)

Figura 12.4. Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru compozitele pe bază de PP, cu 30% agent de armare/cenușă netratată. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30°C; (c) curbele efort vs deformare.

Conform Figurii 12.8, înlocuirea parțială a fibrei de sticlă cu 5% cenușă, scade modulul redus față de PP-30F cu 16%, datorită legăturii interfaciale cenușă-matrice slabe, dar furnizează o ușoară creștere a durității compozitului PP-25F-5C, față de PP-30F cu 13%, deoarece particulele fine de cenușă acționează drept agenți de ranforsare. La 10% concentrație de cenușă, atât modulul redus, cât și duritatea, cresc pentru compozitul PP-20F-10C, față de PP-30F cu 23%, respectiv, 28%. Această creștere apare deoarece particulele de cenușă restricționează mobilitatea lanțului polimeric și îmbunătățesc distribuția stresului în compozit. Cu toate acestea, încorporarea unei concentrații de 15% cenușă, duce la formarea unor aglomerate care întrerup continuitatea matricii polimerice, ducând la o îmbunătățire mai slabă a modulului redus și a durității (față de PP-30F, duritatea și modulul redus pentru proba PP-15F-15C, crește cu 6%, respectiv, 5%) .

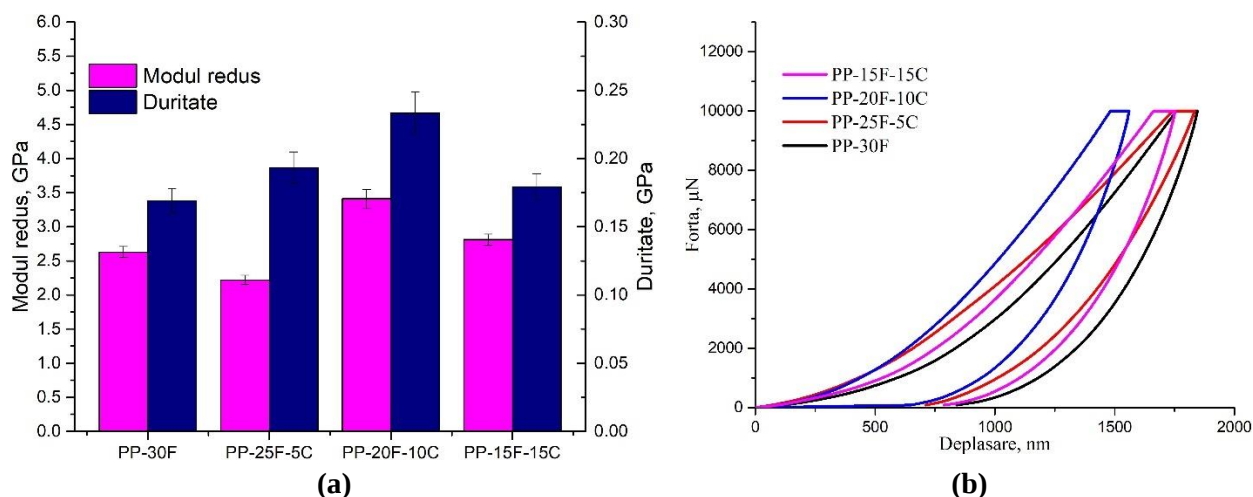


Figura 12.5. Proprietățile nanomecanice pentru compozitele cu PP-30% fibră de sticlă/cenușă netratată; (a) duritate și modul redus; (b) curbe forță deplasare.

În cadrul armării compozitelor cu concentrații din ce în ce mai mari de cenușă netratată, particulele de deșeu de diverse mărimi pot fi văzute răspândite în matricea polimerică. De asemenea, aglomerate mari pot fi văzute în Figura 12.10 (b), (c) și (d), atât la mărire 1000X, cât și la 100X. Este clar că, deși cenușa a fost dispersată în matrice, distribuția particulelor este neomogenă, fapt confirmat de analizele mecanice discutate anterior, motiv pentru care este necesară utilizarea agenților de dispersie și de cuplare pentru a îmbunătăți omogenitatea cenușii în polipropilenă.

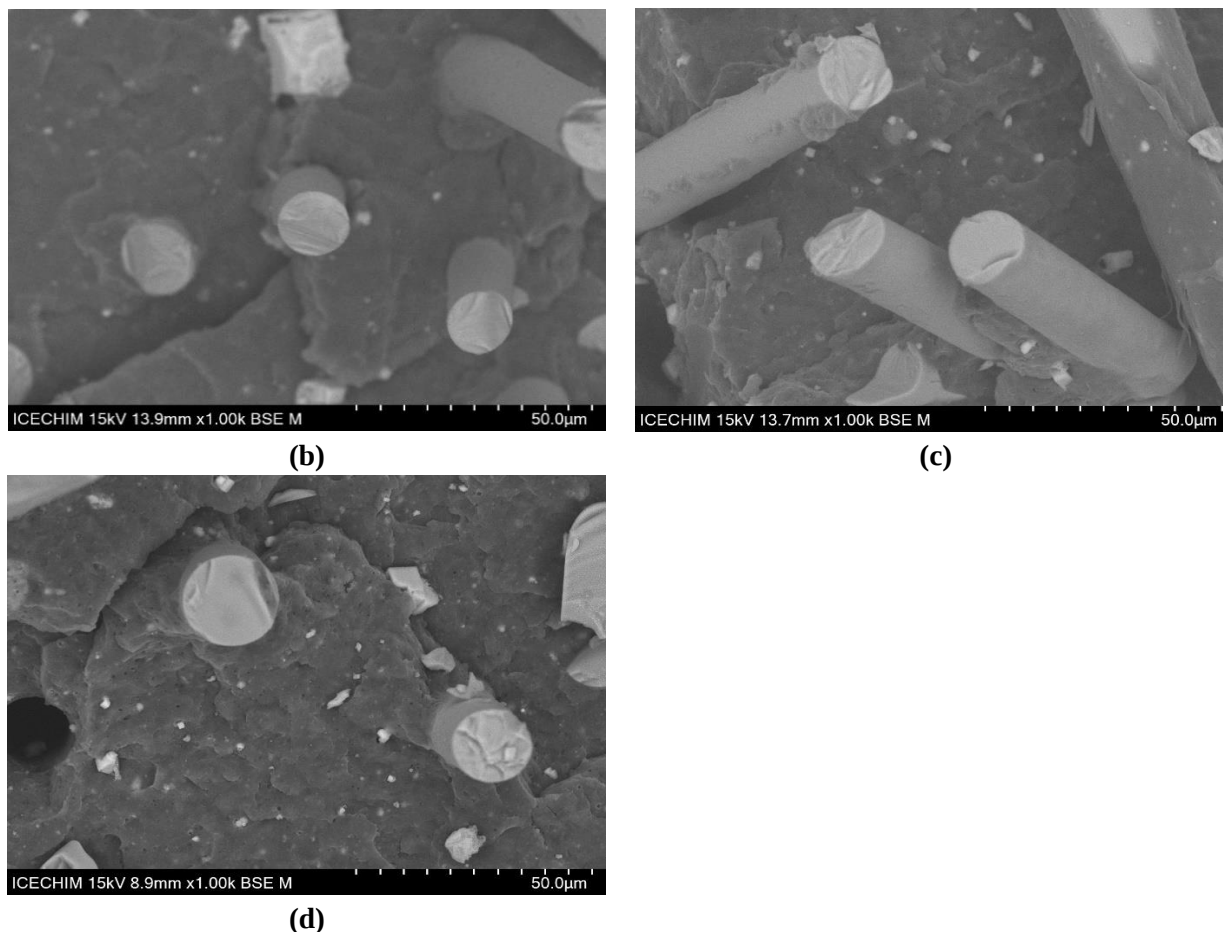


Figura 12.6. Morfologie de suprafață SEM (100X) și (1000X) pentru **(b)** PP-25F-5C; **(c)** PP-20F-10C; **(d)** PP-15F-15C.

12.2.2 Modificarea polipropilenei ranforsate cu cenușă tratată.

Rezultatele din Figura 12.13 (a), precum și Tabelul 12.10, indică faptul că tratamentul cenușii, precum și prezența agenților de dispersie/cuplare, a dus la o reducere a rezistenței la tracțiune a compozitelor tratate cu 7-26% și a rezistenței la impact cu 12-43%, față de PP-30F. În schimb, în cadrul acestei etape, se observă o creștere a alungirii la rupere pentru proba PP-25F-CP, cu aprox. 5%, față de PP-30F, în timp ce proba PP-25F-CO, are o scădere de doar 1%. De obicei, atunci când compozitele sunt fracturate prin sarcina de impact, rezistența depinde, în principal, de cantitatea de energie de impact absorbită de material și de rezistența la propagarea fisurilor [202]. Prin tratarea cenușii cu agentul silan, suprafața deșeurii își schimbă caracterul hidrofil într-unul lipofil, ceea ce crește compatibilitatea dintre faza organică și anorganică (matrice și umplutură), promovând creșterea proprietăților mecanice a compozitelor obținute [170].

Din Figura 32 (b), reiese faptul că modulul de elasticitate scade cu 1-10%, iar modulul de stocare scade cu 0,03-7%, față de PP-30F. Rigiditatea pentru compozitele tratate scade nesemnificativ în prezența deșeurii de cenușă tratat, sugerând o omogenizare eficientă a umpluturii în PP. O astfel de îmbunătățire a fost subliniată într-un studiu realizat de Zoukrami și co. [201], unde dispersia eficientă a particulelor de silice cu ajutorul agenților de compatibilizare, pe bază de anhidridă maleică, au produs interacțiuni mai puternice între umplutură și matrice și s-au înregistrat creșteri ale rigidității compozitelor. Un efect similar cu introducerea deșeurii de cenușă tratat și bine dispersat în PP reciclat, a fost observat într-un studiu anterior realizat de Teodorescu și co. [37].

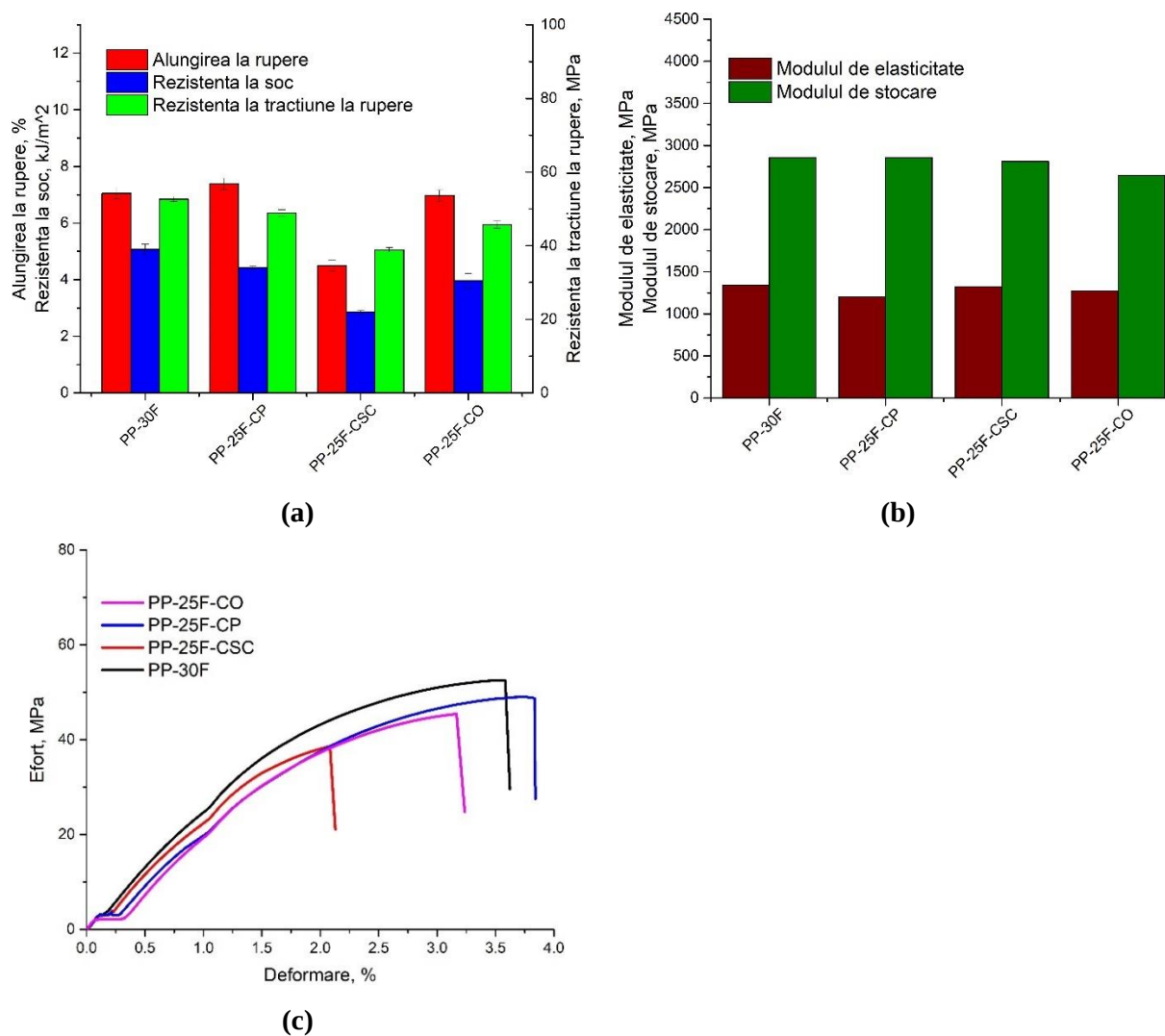


Figura 12.7. Proprietățile mecanice și dinamice pentru compozitele pe bază de PP cu 30% agent de armare/cenușă tratată. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30 °C; (c) curbele efort vs deformare; (d) factorul de pierdere ($\tan \delta$) și modulul de pierdere (loss modulus, E'').

Rezultatele nanoindentării indică în această etapă o creștere generală a modului redus și a durtății, pentru compozitele tratate, față de PP-30F, conform Figurii 12.14. În cazul tratamentului cu poliol se observă o creștere cu 46% pentru Er și cu 67% pentru H, față de PP-30F, ceea ce indică faptul că agentul P îmbunătățește dispersia umpluturii și aderența interfacială, sporind transferul de sarcină și

rezistența la deformarea plastică. În cazul tratamentului cu stearat, creșterea lui Er și a lui H, este de 52%, respectiv, 55%, față de PP-30F. Deși stearatul de calciu acționează ca un dispersant, reducând aglomerarea și maximizând contactul dintre umplutură și matricea polimerică, efectul său de lubrifianț reduce ușor duritatea compozitului, în comparație cu PP-25F-CP. În urma tratamentului cu agentul silan se observă o creștere a lui Er și a lui H cu 44%, respectiv, 63%, față de PP-30F, deoarece, deși silanul întărește interfața dintre matrice și cenușă prin legături covalente (evidențiat prin creșterea durității), modulul redus scade ușor față de celelalte probe tratate, datorită tensiunii reziduale din legăturile rigide, care restricționează mobilitatea lanțului polimeric.

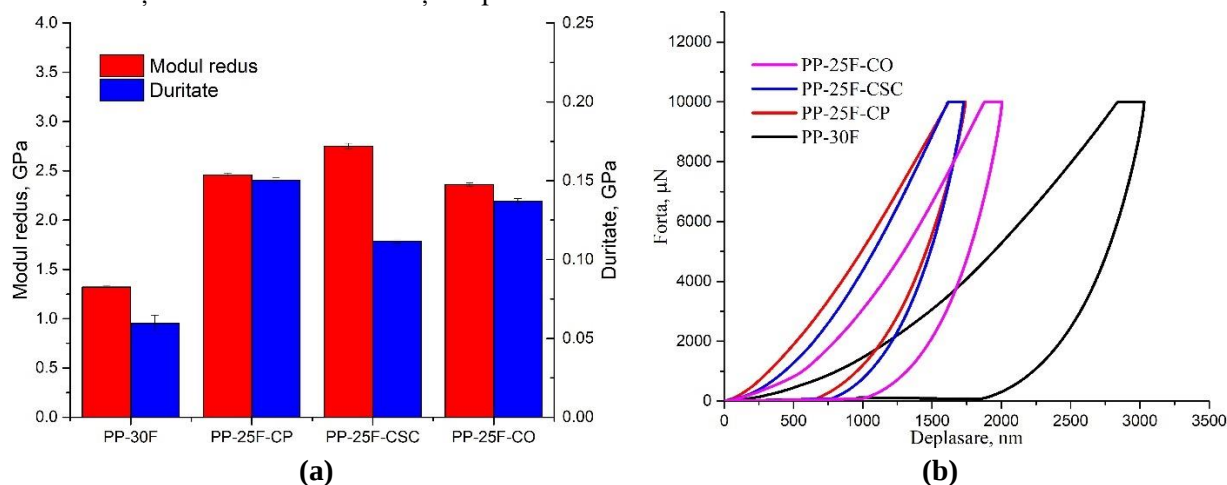
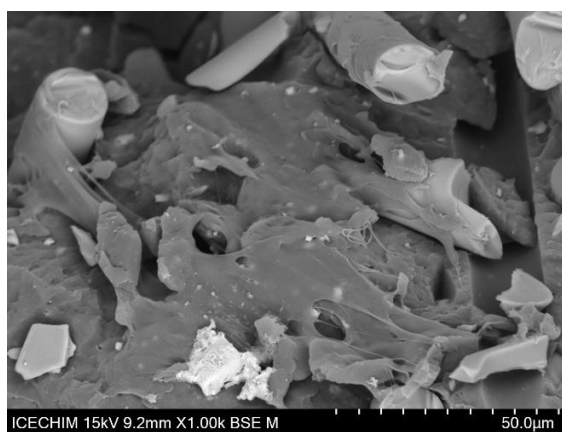


Figura 12.8. Proprietățile nanomecanice pentru compozitele cu PP-30% fibră de sticlă/cenușă tratată; **(a)** duritate și modul redus; **(b)** curbe forță deplasare.

Conform Figurii 12.16, tratamentul cenușii a dus la o distribuție mai uniformă a particulelor de deșeu, în comparație cu probele prezentate în Figura 12.10. Aglomeratele vizibile la mărire 1000X și 100X, au fost reduse ca dimensiune, fără variații semnificative ale dimensiunii între probe, iar fibra de sticlă este în continuare bine ancorată în matricea polimerică.

Tratamentele de suprafață (poliol, stearat de calciu, silan), reduc energia de suprafață a cenușii, sporesc hidrofobicitatea și îmbunătățesc compatibilitatea cu matricea PP, promovând astfel dispersia omogenă a particulelor. O dispersie mai bună a deșeurii aluminosilicatic îmbunătățește transferul de sarcină, rigiditatea, precum și stabilitatea termică a compozitelor, așa cum s-a observat în rezultatele analizelor termice și mecanice.



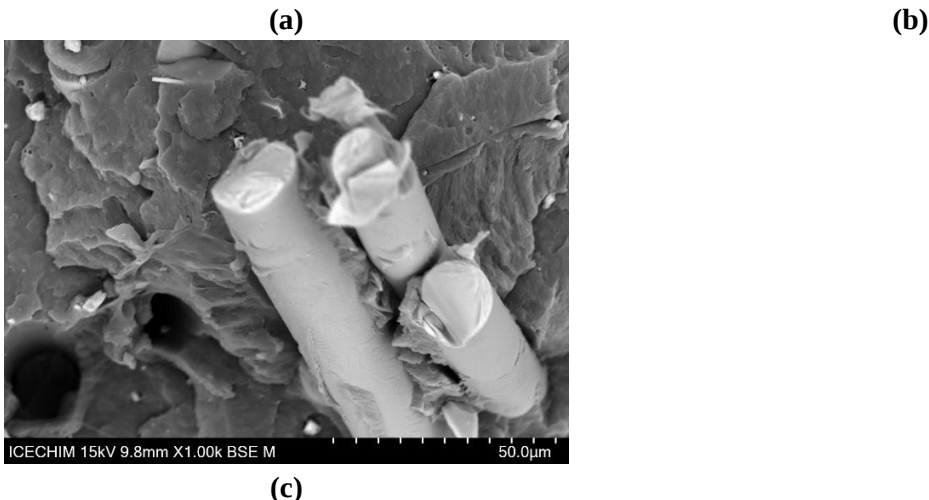


Figura 12.9. Morfologie de suprafață SEM (100X) și (1000X) pentru (a) PP-25F-CP; (b) PP-25F-CSC; (c) PP-25F-CO.

12.2.3 Concluzii.

Analiza compozitelor pe bază de polipropilenă armată cu fibră de sticlă și cenușă tratată/netratată, dezvăluie perspective critice asupra relațiilor structură-proprietate, comportament termic și performanță mecanică. Compozitul tratat cu stearat de calciu a prezentat cel mai mare reziduu și stabilitate termică, atribuită rolului dublu al stearatului ca lubrifianț și stabilizator termic. De asemenea, acest compozit tratat cu CSC, a prezentat cel mai mare modul Young, dar cea mai scăzută rezistență la tracțiune, reflectând un compromis între rigiditate și ductilitate, datorită alunecării interfațale a matricei cu cenușa. Cristalinitatea mai mare în compozitele tratate cu polioli, se corelează cu entalpia de topire crescută și modul de stocare al lui CP. Cu toate acestea, efectul lubrifianț al tratamentului cu SC a perturbat cristalinitatea, reducând rezistența la impact. Compozitul tratat cu SC a avut cel mai mare modul redus, dar duritate mai mică, în timp ce compozitul tratat cu P prezintă un echilibru între modul și duritate.

În același timp, compozitul tratat cu SC a păstrat o rugozitate minimă, datorită efectului de lubrifiere al stearatului. Aplicațiile potențiale pentru aceste compozite se pot regăsi în piese cu rezistență la temperaturi mari și componente structurale în domeniul auto. Compozitul tratat cu SC este potrivit pentru componentele motorului, sau scuturile termice, datorită stabilității sale termice și rigidității crescute. Compozitele tratate cu P, cu rigiditate moderată și ductilitate ridicată, sunt ideale pentru aplicații de amortizare a vibrațiilor în mașini.

12.3 SERIA 2. CARACTERIZAREA COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ 6, RANFORSATĂ CU FIBRĂ DE STICLĂ ȘI DEȘEU DE CENUȘĂ TRATAT/NETRATAT

12.3.1 Modificarea poliamidei 6, ranforsată cu diferite concentrații de deșeu de cenușă netratată.

Din Figura 12.19 și Tabelul 12.14, se poate observa o scădere generală și progresivă a proprietăților mecanice și dinamic mecanice, pentru compozitele cu cenușă, față de PA6-30F. Față de PA6-30F, proprietățile mecanice scad astfel:

- Modulul Young scade cu 8% pentru PA6-25F-5C, cu 23% pentru PA6-20F-10C și 38% pentru PA6-15F-15C.
- Modulul de stocare scade cu 15% pentru PA6-25F-5C, cu 20% pentru PA6-20F-10C și 30% pentru PA6-15F-15C.

- Rezistența la tracțiune scade cu 14% pentru PA6-25F-5C, cu 35% pentru PA6-20F-10C și 48% pentru PA6-15F-15C.
- Alungirea la rupere scade cu 23% pentru PA6-25F-5C, cu 36% pentru PA6-20F-10C și 46% pentru PA6-15F-15C.
- Rezistența la impact scade cu 30% pentru PA6-25F-5C, cu 48% pentru PA6-20F-10C și 67% pentru PA6-15F-15C.

Înlocuirea fibrei de sticlă cu cenușă netratată degradează sistematic proprietățile mecanice (rigiditatea, rezistența și tenacitatea), din cauza aderenței slabe dintre matrice și umplutură și a concentrării tensiunilor în cazul formării aglomeratelor de particule.

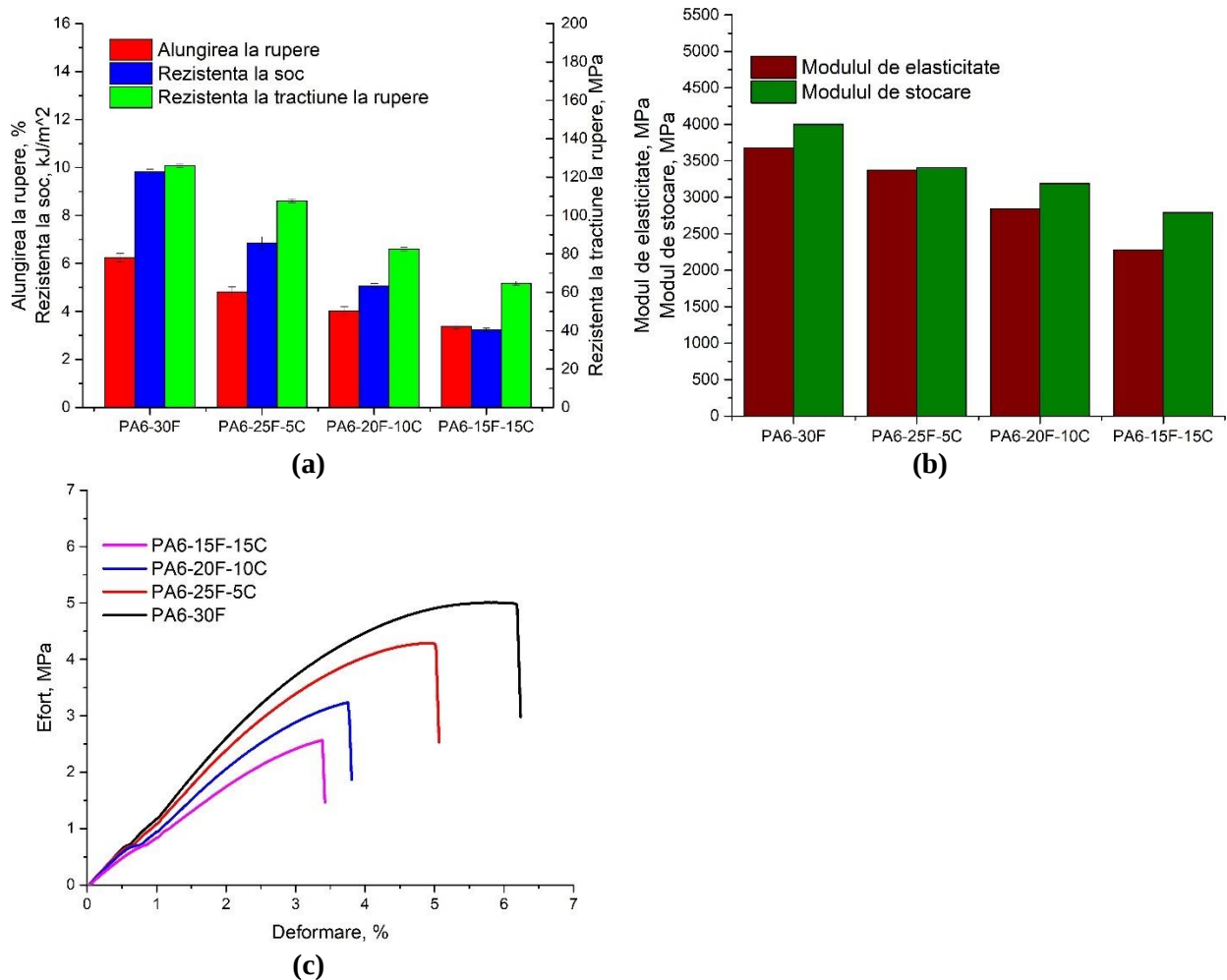


Figura 12.10. Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru compozitele pe bază de PA6 cu 30% agent de armare/cenușă netratată. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30 °C; (c) curbele efort vs deformare.

Rezultatele nanoindentării compozitelor analizate (prezentate în Figura 12.20), indică o creștere a durității și a modului redus pentru probele cu cenușă, față de PA6-30F. Modulul redus crește cu 16-19%, iar duritatea crește până la 10%, pentru probele cu deșeu de cenușă netratat. Particulele de cenușă, în ciuda eficienței lor mai mici de ranforsare în interiorul matricei polimerice, pot rigidiza local, la suprafața matricii, datorită compoziției lor anorganice. Nanoindentarea sondează regiuni mici (scara ~

μm), unde duritatea cenușii domină peste geometria discontinuă a fibrei de sticlă. O distribuție uniformă a cenușii la scară micrometrică, sporește modulul redus. Aglomerarea fibrei de sticlă, sau legătura interfacială slabă în PA6-30F, poate să creeze eterogenități, reducând rigiditatea locală. În schimb, particulele de cenușă se distribuie mai uniform la scară nanometrică, sporind E_r . Conținutul de cenușă îmbunătățește duritatea prin restrângerea mobilității lanțului polimeric.

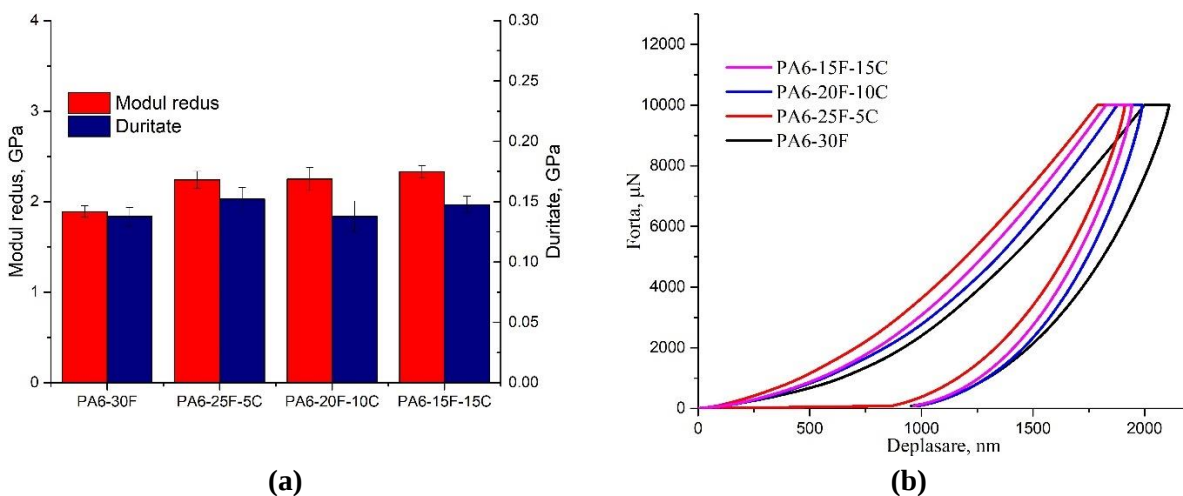


Figura 12.11. Proprietățile nanomecanice pentru compozitele cu PA6-30% fibră de sticlă/cenușă netratată; (a) duritate și modul redus; (b) curbele forță-deplasare.

În cadrul acestui set de probe, creșterea concentrației de deșeu de cenușă rezultă în formarea aglomeratelor mari, așa cum se poate vedea în Figura 12.22 (c), (d), similar cu seria de compozite pe bază de PP cu cenușă netratată. Particulele de cenușă netratate, datorită suprafeței lor hidrofile și energiei de suprafață ridicată, tind să se aglomereze pentru a minimiza tensiunea interfacială cu matricea hidrofobă PA6. Acest fenomen creează puncte de concentrare a stresului, reducând rezistența mecanică a compozitelor și promovând fracturarea lor. În imaginile la mărire 1000X, se pot vedea clar aglomerări mari de cenușă, care sunt separate și nu interacționează cu matricea polimerică. Cantitatea de reziduu polimeric rămas pe fibră, după fracturare, este moderată, fibra fiind, în continuare, bine ancorată în matricea polimerică.



(b)



(c)

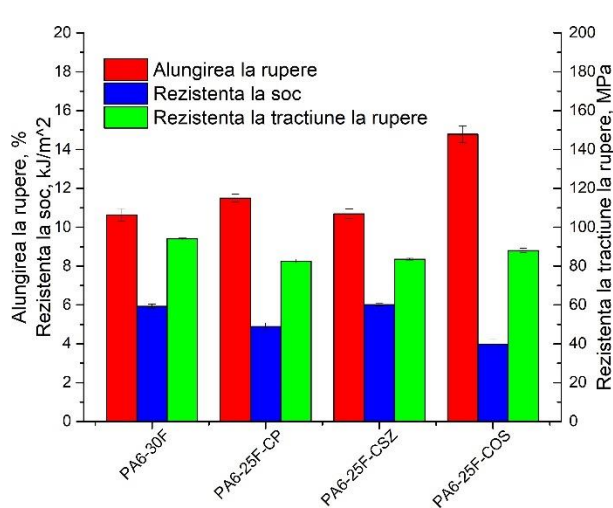


(d)

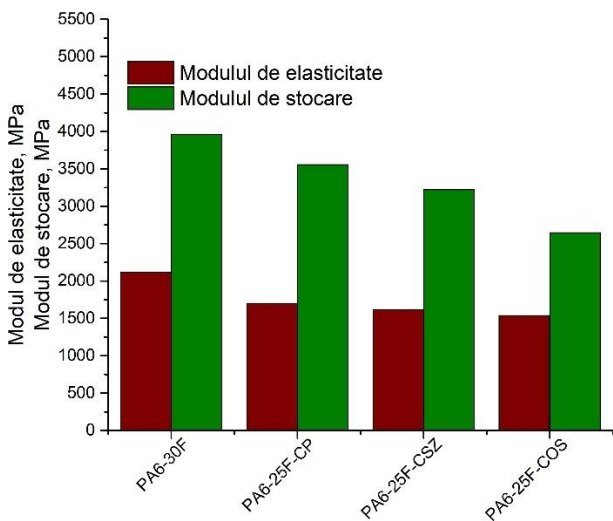
Figura 12.12. Morfologie de suprafață SEM (100X) și (1000X) pentru (b) PA6-25F-5C; (c) PA6-20F-10C; (d) PA6-15F-15C.

12.3.1.1 Modificarea poliamidei 6 ranforsate cu cenușă tratată.

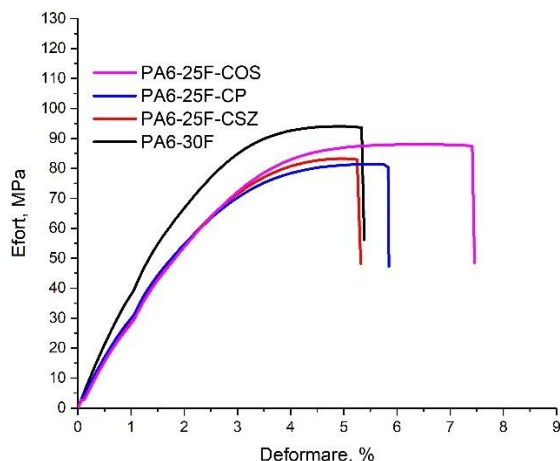
Rezultatele analizelor mecanice arată o scădere față de PA6-30F, a modulului de stocare și a rigidității, cu 10% și 8%, respectiv, pentru PA6-F-CP, 10% și 5% pentru PA6-F-CSZ și 18% și 19% pentru PA6-F-COS. Scăderea modulului Young și a modulului de stocare în compozitele cu cenușă tratată, se explică prin rigiditatea mai scăzută a cenușii și prin morfologia particulelor, care reduc eficiența armăturii în compozite, în comparație cu fibra de sticlă. Dintre compozitele tratate, PA6-25F-COS prezintă cea mai mare rezistență la tracțiune, deoarece silanul îmbunătățește aderența dintre matrice și cenușă, sporind transferul de stres și atenuând defectele. De asemenea, PA6-25F-COS prezintă cea mai mare valoare pentru alungirea la rupere, sugerând că tratamentul cu silan crește ductilitatea compozitului, prin promovarea distribuției uniforme a tensiunii și reducerea apariției fracturilor. PA6-25F-COS are cea mai scăzută rezistență la impact, o contradicție dată fiind ductilitatea sa mai mare. Acest lucru poate fi cauzat de aglomerarea materialului de umplutură, sau de dezlipirea interfeței sub efortul de impact.



(a)



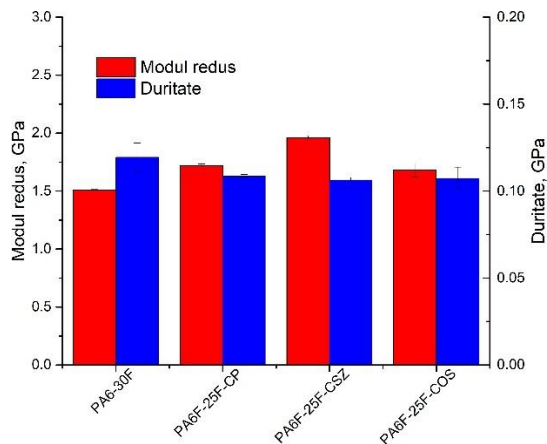
(b)



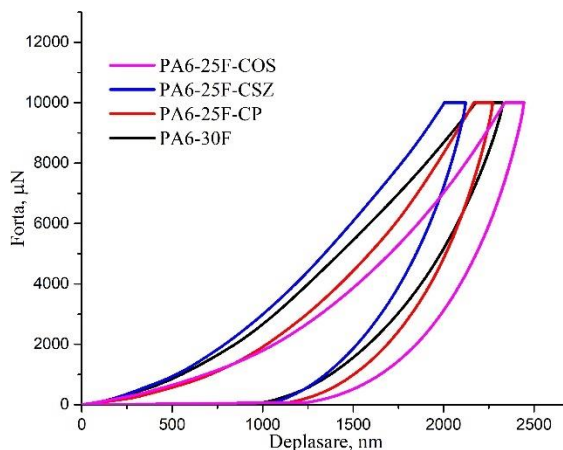
(c)

Figura 12.13. Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru compozitele pe bază de PA6 cu 30% agent de armare/cenușă tratată. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30 °C; (c) curbele efort vs deformare.

În cadrul analizei nanomecanice, modulul redus crește pentru compozitele cu cenușă tratată față de PA6-30F (crește cu 10% pentru PA6-25F-COS, cu 14% pentru PA6-25F-CP și cu 23% pentru PA6-25F-CSZ). Valoarea scăzută a modulului pentru PA6-30F se datorează geometriei discontinue a fibrei. Pentru compozitele cu cenușă, particulele de deșeu acționează ca elemente de rigidizare localizată. Stearatul de zinc (CSZ), îmbunătățește dispersia, maximizând valoarea lui E_r , în timp ce silanul (COS), poate introduce elemente organice care înmoaie ușor matricea. PA6-30F prezintă cea mai mare duritate, în timp ce compozitele cu cenușă tratată prezintă valori reduse, deoarece, datorită raportului mare dintre lungimea și diametrul fibrei de sticlă, aceasta rezistă mai bine la penetrarea indentației, decât particulele de cenușă. Scăderea durității compozitelor tratate față de PA6-30F, variază între 9-11%, ceea ce sugerează faptul că tratamentele de suprafață pentru cenușă pot plastifia matricea, scăzând duritatea.



(a)



(b)

Figura 12.14. Duritate și modul redus pentru probele din PA6 cu 30% agent de armare/cenușă tratată.

Microscopia electronică a arătat că fibra de sticlă din toate compozitele tratate, este bine încorporată și răspândită uniform în matricea polimerică, în timp ce deșeurul de cenușă poate fi găsit relativ

uniform distribuit, sub formă de aglomerate mici, sau ca structuri cubice identificate în Figura 12.28. În cazul compozitelor cu cenușă tratată, particulele mai mici și uniforme regăsite în matrice indică faptul că tratamentele de suprafață reduc aglomerarea cenușii, fie prin modificarea caracterului hidrofil al acesteia (stearatul de zinc și agentul silan reduc energia de suprafață a cenușii, îmbunătățind compatibilitatea cu PA6), fie prin împiedicare sterică (tratamentul cu poliol separă fizic particulele de cenușă, prevenind aglomerarea). Utilizarea agentului de compatibilizare (Fusabond N493), îmbunătățește legătura fibră-PA6 prin reacția atât cu grupările silanol ale fibrei de sticlă, cât și cu legăturile amidice ale PA6. De asemenea, silanul, (sau stearatul de zinc), pot îmbunătăți indirect aderența fibrei prin reducerea defectelor interfaciale induse de cenușă. Este neclar dacă cantitatea de reziduu polimeric rămas pe fibre este mai mare sau nu, în comparație cu compozitele cu cenușă netratată.

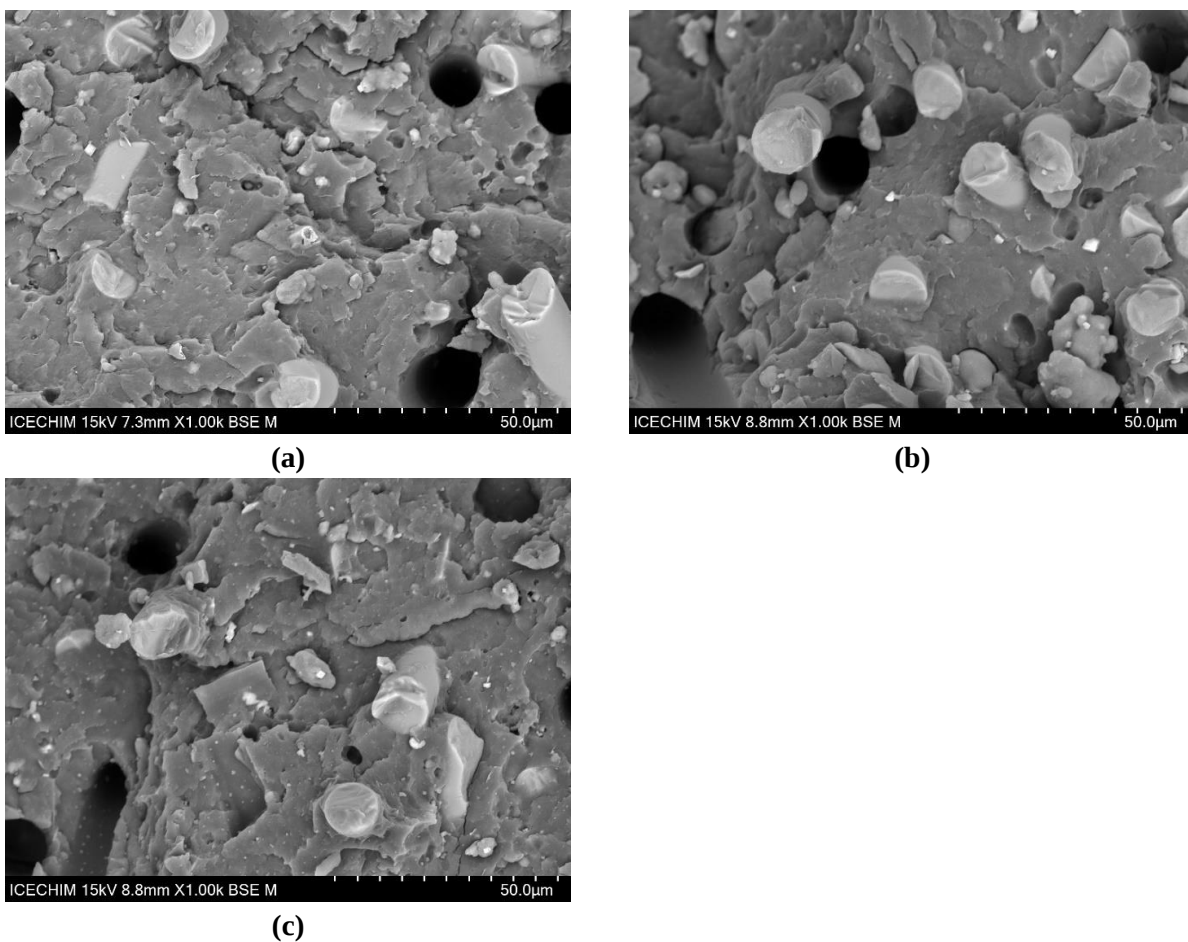


Figura 12.15. Morfologie de suprafață SEM (100X) și (1000X), pentru (a) PA6-25F-CP; (b) PA6-25F-CSZ; (c) PA6-25F-COS.

Concluzii.

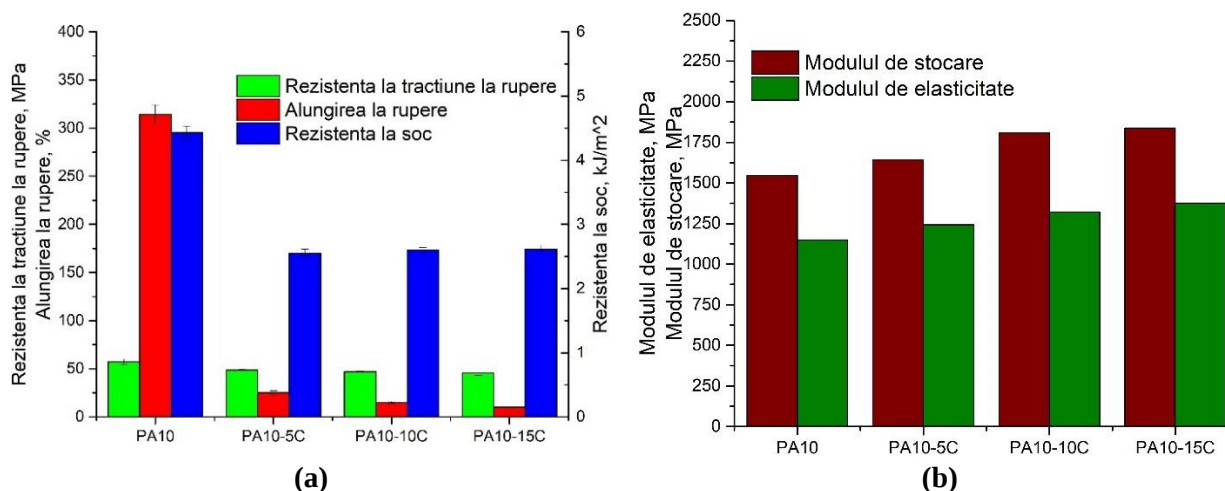
În cazul analizelor mecanice și dinamic mecanice, compozitele cu cenușă netratată au prezentat scăderi progresive ale modului Young, ale modulului de stocare, a rezistenței la impact și ale rezistenței la tracțiune, din cauza legăturii slabe dintre cenușă și matrice. Compozitele cu cenușă tratată au restabilit parțial aceste proprietăți, în special în cazul compozitelor tratate cu silan și stearat de zinc.

Din punct de vedere nanomecanic, tratamentul cenușii a rezultat într-o creștere a modulului redus pentru compozitele tratate, față de PA6-30F, reflectând rigidizarea localizată din particulele de cenușă bine dispersate. Aglomerările care apar în cazul cenușii netratate, induc defecte locale de suprafață, care reduc duritatea compozitelor. Compozitul PA6-25F-COS a avut cea mai mică rugozitate post-zgâriere, indicând o rezistență îmbunătățită la uzură, în timp ce compozitele cu cenușă netratată au prezentat uzură abrazivă, din cauza desprinderii particulelor.

Aceste rezultate indică faptul că cenușa tratată îmbunătățește stabilitatea termică și rezistența mecanică a compozitelor, dar poate reduce ductilitatea lor. Tratamentul cu silan echilibrează aceste proprietăți, făcând compozitul tratat un produs absolut potrivit pentru componente auto (de ex. piese din compartimentul motor), care necesită atât rezistență la temperatură, cât și rezistență mecanică moderată.

12.4 SERIA 3. CARACTERIZAREA COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ 10.10.

Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru PA10 și compozitele cu cenușă, sunt prezentate în Figura 12.31 și Tabelul 12.22. În comparație cu PA10, adaosul de cenușă netratată în matricea polimerică duce la o reducere drastică a rezistenței la șoc și a alungirii la rupere. Față de PA10, rigiditatea compozitelor cu cenușă crește până la 16%, în cazul probei PA10-15C. Deșeul de cenușă netratat acționează ca o umplutură rigidă în PA10, sporind rigiditatea compozitelor, prin restricționarea mobilității lanțului polimeric, iar componentele anorganice (de ex. SiO_2 , Al_2O_3), din C, inhibă deformarea plastică a compozitelor. În același timp, încorporarea cenușii în PA10 introduce puncte de concentrare a tensiunii la interfața polimer-cenușă și duce la reducerea disipării energiei în timpul impactului, rezultând formarea unor căi fragile pentru propagarea fisurilor. O scădere a rezistenței la tracțiune până la 20% și a rezistenței la șoc până la 41%, poate fi observată pentru PA10-15C, față de PA10. Legătura interfacială slabă și o dispersare slabă a particulelor de cenușă, promovează o cedare prematură a compozitului la stres, la interfața polimer-deșeu aluminosilatic. Scăderea drastică a alungirii la rupere a compozitelor, față de PA10, indică o tranziție a materialelor de la un comportament ductil (PA10 virgin), la unul casant (PA10-5C, PA10-10C și PA10-15C).



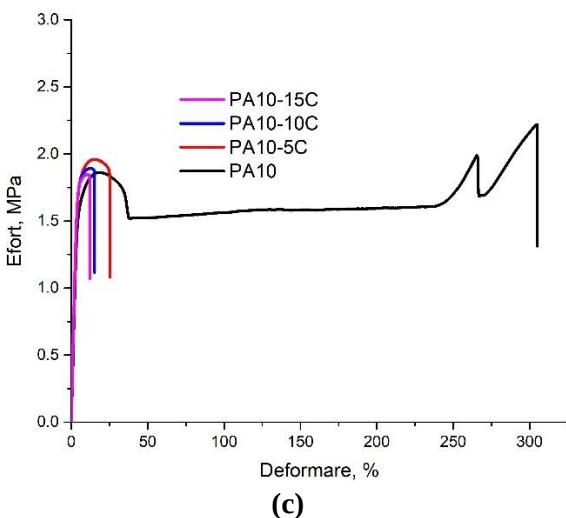


Figura 12.16. Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru compozitele pe bază de PA10 și cenușă netratată. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30°C; (c) curbele efort vs deformare.

În cadrul analizei nanomecanice (Figura 12.32), se observă o creștere progresivă a modulului redus și a durității compozitelor, odată cu creșterea concentrației de cenușă față de PA10 virgin. La concentrația cea mai mare de cenușă, proba PA10-15C are un modul redus și o duritate mai mare cu 29%, și, respectiv, 36%, față de PA10. Această creștere poate fi explicată pe de-o parte de efectul particulelor anorganice rigide din cenușă asupra poliamidei (de ex. SiO_2 , Al_2O_3), de a limita mobilitatea lanțului polimeric, sporind astfel rezistența la deformarea elastică și, pe de altă parte, particulele din deșeu de cenușă pot acționa ca agenți de ranforsare, care îmbunătățesc rezistența compozitelor la deformarea plastică. De asemenea, eroarea standard este mai mică în cazul probei PA10-5C, sugerând o dispersie mai uniformă, decât în cazul probelor PA10-10C și PA10-15C, indicând o neomogenitate a probelor la concentrații mai mari de cenușă. Curbele forță deplasare din Figura 38 (b), pot fi corelate cu valorile obținute privind rigiditatea acestor probe.

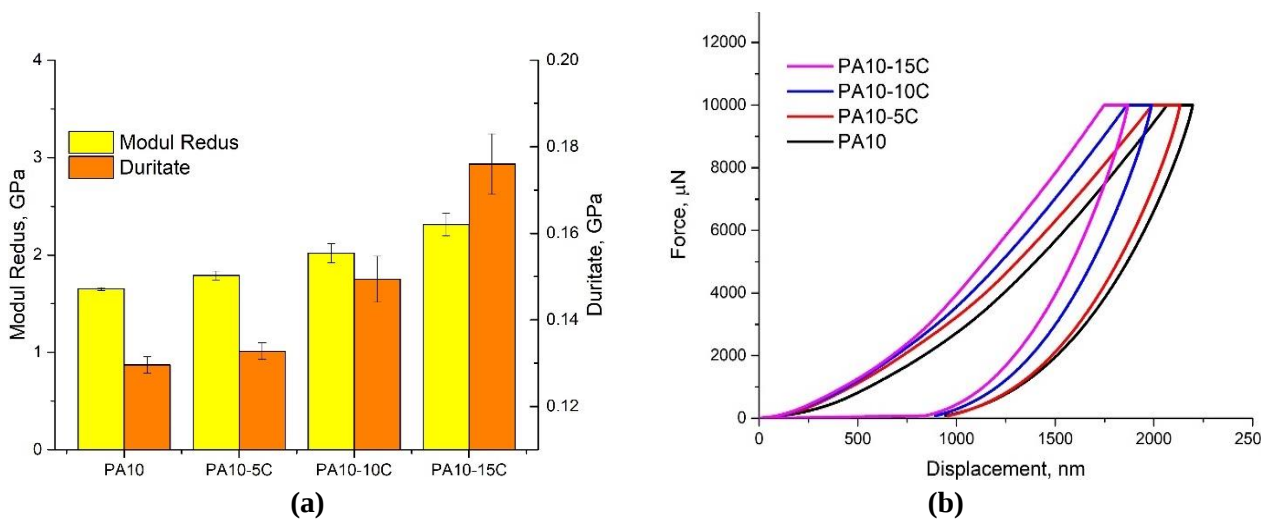


Figura 12.17. Proprietățile nanomecanice pentru compozitele cu PA10-5-15% agent de armare; (a) duritate și modul redus; (b) curbe forță deplasare.

Rezultatele microscopiei optice reprezentate în figura 12.34, indică faptul că, în comparație cu PA10 virgin, unde morfologia matricii polimerice este curată, creșterea concentrației de cenușă netratată în matricea polimerică duce la formarea unor aglomerate din ce în ce mai mari în polimer. Aceste aglomerate se prezintă sub formă de particule, sau structuri cubice necompatibile cu matricea, lucru evidențiat în imaginile de mărire 1000X, unde marginile structurilor cubice sunt separate de materialul polimerului.

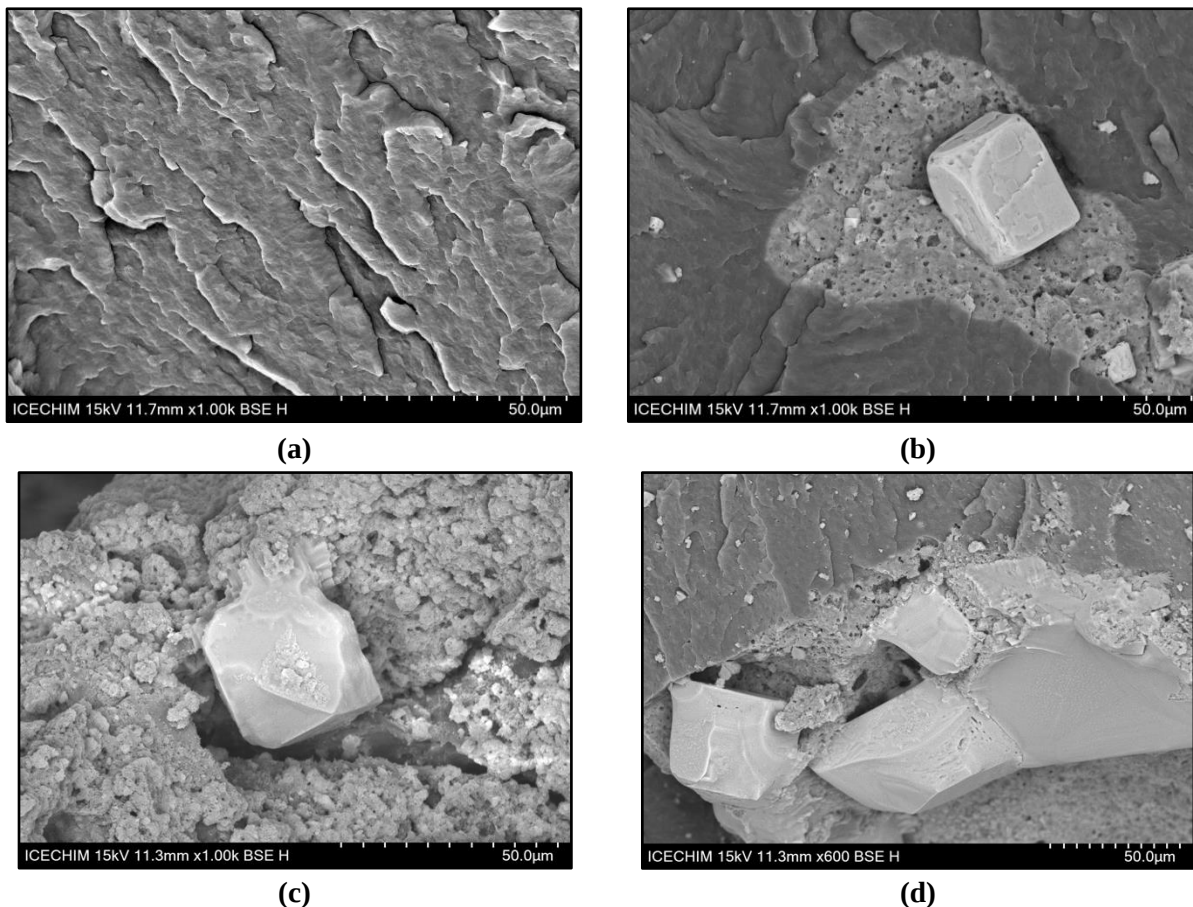


Figura 12.18. Morfologie de suprafață SEM (100X) și (1000X) pentru (a) PA10; (b) PA10-5C; (c) PA10-10C; (d) PA10-15C.

Concluzii.

Din punct de vedere mecanic, creșterea rigidității compozitelor cu cenușă față de PA10, însoțită de scăderea rezistenței la tracțiune și a ductilității, evidențiază rolul cenușii ca umplutură rigidă, care introduce zone de concentrare a stresului. Deplasarea vârfurilor tan delta pentru compozitele modificate la temperaturi mai mari, sugerează o mobilitate restricționată a lanțului polimeric și o deplasare a Tg-ului poliamidei 10.10.

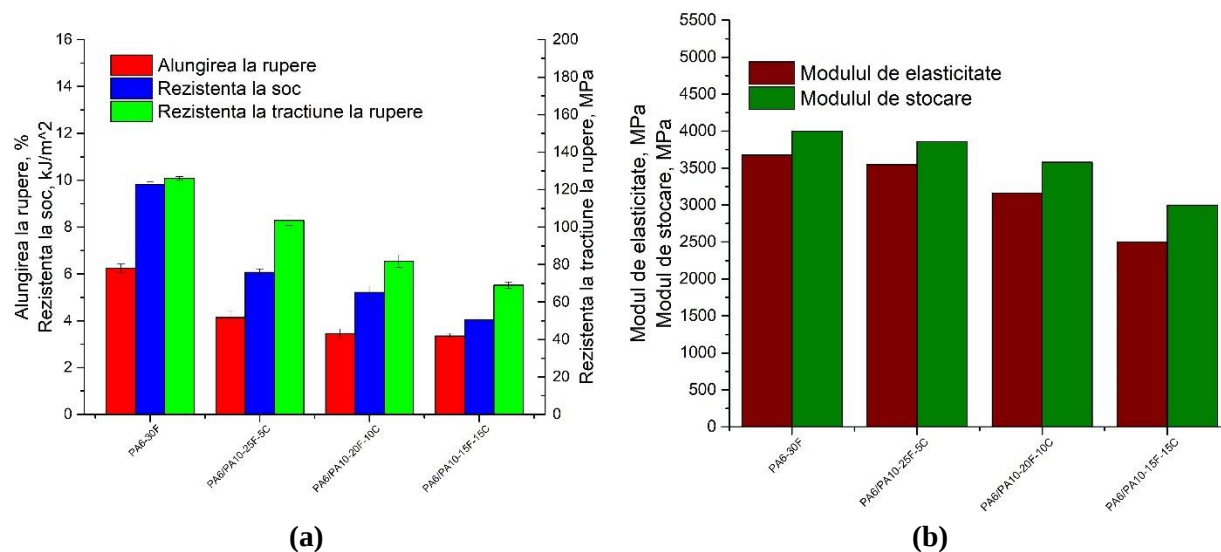
Nanoindentarea a arătat că atât duritatea, cât și modulul redus, cresc pentru compozitele cu cenușă față de PA10, în timp ce creșterea rugozității suprafeței, pentru aceste compozite, indică o fracturare fragilă mai mare la suprafață, provocată de prezența cenușii.

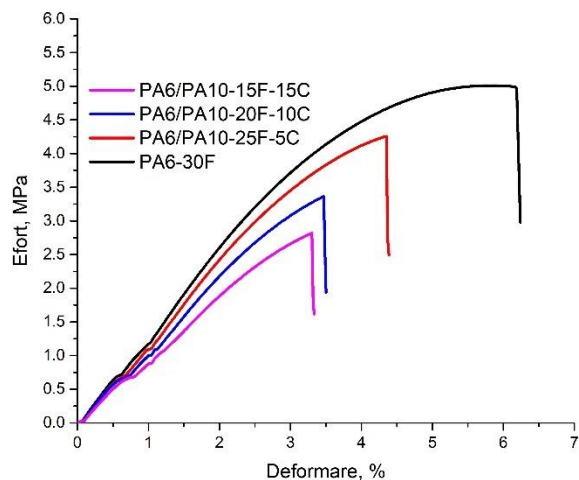
În baza rezultatelor obținute în această etapă, este clară necesitatea funcționalizării, sau tratării suprafeței cenușii de termocentrală, cu agenți de dispersie, sau de cuplare, pentru a îmbunătăți dispersia și aderența la interfața matrice-umplutură. O astfel de modificare a cenușii ar atenua scăderea proprietăților mecanice.

12.5 SERIA 4. CARACTERIZAREA COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ 6/POLIAMIDĂ 10.10.

12.5.1 Modificarea compozitelor hibrid poliamidă 6/poliamidă 10.10, ranforsate cu diferite concentrații de deșeu de cenușă netratată.

Din punct de vedere mecanic, proba PA6-30F prezintă cea mai mare rigiditate, fiind atribuită rolului dominant al fibrei de sticlă în matrice, care oferă o rigiditate superioară în comparație cu cenușa. Fibrele de sticlă sunt binecunoscute pentru creșterea rigidității, prin transferarea eficientă a tensiunii în cadrul matricei. Pe măsură ce fibra este înlocuită cu cenușă, rigiditatea scade, datorită eficienței mai scăzute a efectului de armare al cenușii (particulele de cenușă sunt mai puțin eficiente decât fibra, în limitarea mobilității lanțului polimeric, reducând capacitatea portantă). PA10 are un modul Young mai mic decât PA6, scăzând și mai mult rigiditatea compozitelor hibride. Rezistența mare la tracțiune pentru proba PA6-30F, reflectă capacitatea fibrelor de a întârzia propagarea fisurilor. Această rezistență scade cu creșterea concentrației de cenușă, datorită aderenței slabe la matrice a cenușii (particulele de cenușă creează puncte de concentrare a stresului, favorizând formarea fisurilor), iar ductilitatea scăzută se aliniază cu fragilitatea crescută a particulelor rigide de cenușă. Acest fenomen de scădere a proprietăților mecanice, se reflectă și în rezistența la impact, unde particulele de cenușă acționează ca inițiatori de fisuri, reducând absorbția de energie, iar hibridii PA6/PA10, pot prezenta separare de fază, slăbind interfața matrice-umplutură. Modulul de stocare scade pentru compozitele hibride față de PA6-30F, datorită scăderii concentrației fibrei de sticlă și creșterii concentrației de cenușă.

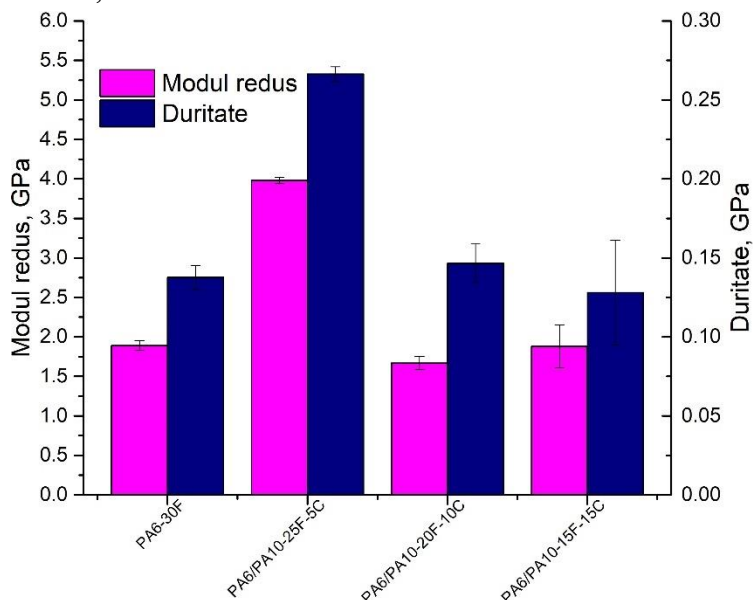




(c)

Figura 12.19. Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru compozitele hibride pe bază de PA6/PA10 cu 30% agent de armare/cenușă netratată. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30 °C; (c) curbele efort vs deformare.

Rezultatele nanoindentării reprezentate în Figura 12.38, indică o creștere bruscă a valorilor pentru E_r și H , în cazul probei PA6/PA10-25F-5C, față de PA6-30F. Această creștere se datorează prezenței cenușii, care poate acționa sinergic cu fibra de sticlă, promovând cristalizarea localizată, sau o aderență îmbunătățită între umplutură și matrice. Scăderea valorilor lui E_r și H , pentru probele PA6/PA10-25F-10C și PA6/PA10-25F-15C, sugerează o aglomerare a cenușii la concentrații mai mari, care perturbă efectul de ranforsare al fibrei. Dispersia slabă, așa cum a fost observat și în etapele anterioare, creează puncte de concentrare a stresului, care reduc duritatea materialului.



În cadrul acestei etape, amestecul de polimeri polari (PA6 și PA10), nu are ca rezultat o separare vizibilă a fazelor. Figura 12.40 arată un amestec omogen între polimeri cu fibrele de sticlă și particulele de cenușă relativ bine dispersate în material. Dacă ar fi avut loc separarea fazelor, ar fi fost de așteptat să se observe diferite picături de PA10, în interiorul matricei PA6-30F și o morfologie instabilă, care reduce

energia totală liberă a sistemului. Într-un studiu realizat de Laoutid și co. [219], încorporarea de 5% nanosilice hidrofilă a dus la o dispersie mult mai fină de poliamidă și polycarbonat într-o matrice de polipropilenă, datorită acumulării preferențiale de nanoparticule de silice la interfață. În cazul nostru, nu este clar dacă particulele de cenușă influențează interfața dintre fazele PA6 și PA10. Totuși, așa cum s-a subliniat din analiza DSC, schimbarea curbelor de topire indică o interacțiune puternică între polimeri.

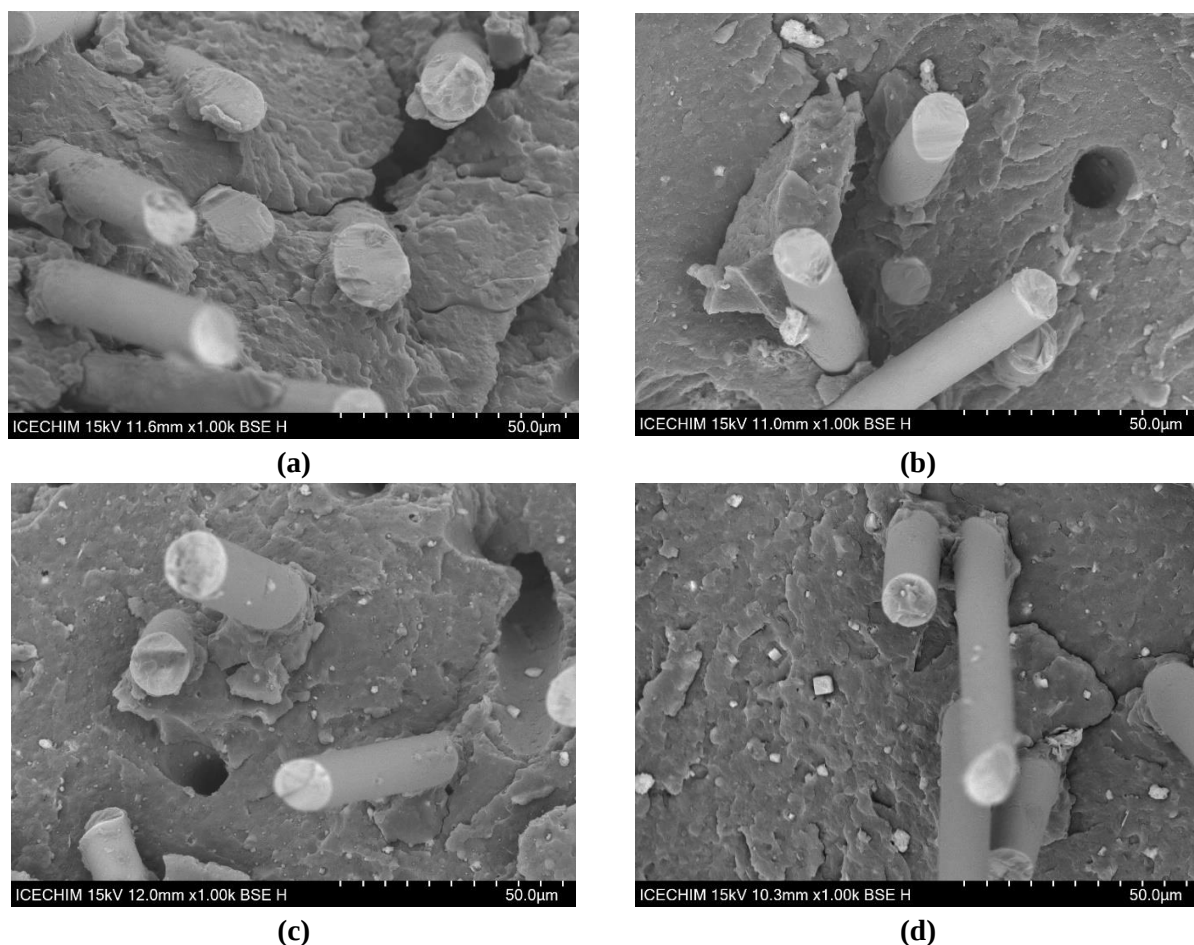


Figura 12.20. Analiza SEM (100X) și (1000X) pentru (a) PA6-30F; (b) PA6/PA10-25F-5C; (c) PA6/PA10-20F-10C; (d) PA6/PA10-15F-15C.

12.5.1 Modificarea compozitelor hibrid poliamidă 6/poliamidă 10.10, ranforsate cu cenușă tratată.

Proba PA6-30F prezintă cea mai mare rigiditate, fapt care se aliniază cu rolul fibrei ca agent de rigidizare. Fibra oferă o eficiență superioară transferului de sarcină, în comparație cu cenușa și crește rigiditatea compozitelor mai eficient prin restrângerea mobilității lanțului polimeric. Rigiditatea redusă la hibridi se corelează cu înlocuirea fibrei de sticlă de către cenușa tratată. Cenușa perturbă transferul de stres din cauza aderenței mai slabe de umplutură-matrice. Cea mai scăzută rigiditate poate fi asociată probei PA6/PA10-25F-CSZ, sugerând că stearatul de zinc acționează ca un lubrifiant, reducând și mai mult eficiența legăturii interfațale dintre umplutură și matrice. Cenușa tratată cu silan prezintă un modul mai mare, probabil datorită legăturii interfațale îmbunătățite prin agenți de cuplare cu silan.

În proba PA6-30F, rezistența mare la tracțiune reflectă proprietățile de rezistență la fisuri ale fibrei. Fibra întârzie fracturarea prin distribuirea eficientă a stresului. Reducerea rezistenței la tracțiune la

hibrizi, apare din tendința cenușii de a crea puncte de concentrare a stresului. PA6/PA10-25F-CSZ prezintă cea mai scăzută rezistență, posibil din cauza alunecării interfeței induse de stearatul de zinc. Rezistența mai mare în PA6/PA10-25F-COS, sugerează că silanul îmbunătățește aderența cenușii la matrice, atenuând inițierea fisurilor. Hibrizii prezintă o alungire la rupere mai mare decât PA6-30F, indicând o ductilitate crescută. Cristalinitatea mai scăzută a PA10 precum și efectul de plastificare al cenușii, pot îmbunătăți alungirea, în ciuda rigidității reduse. În PA6-30F fibra absoarbe energie prin mecanismele de extragere și dezlipire a fibrelor, sporind duritatea. Cenușa tratată cu silan îmbunătățește rezistența la impact, prin promovarea unei mai bune distribuții a tensiunii și reducerea propagării fisurilor.

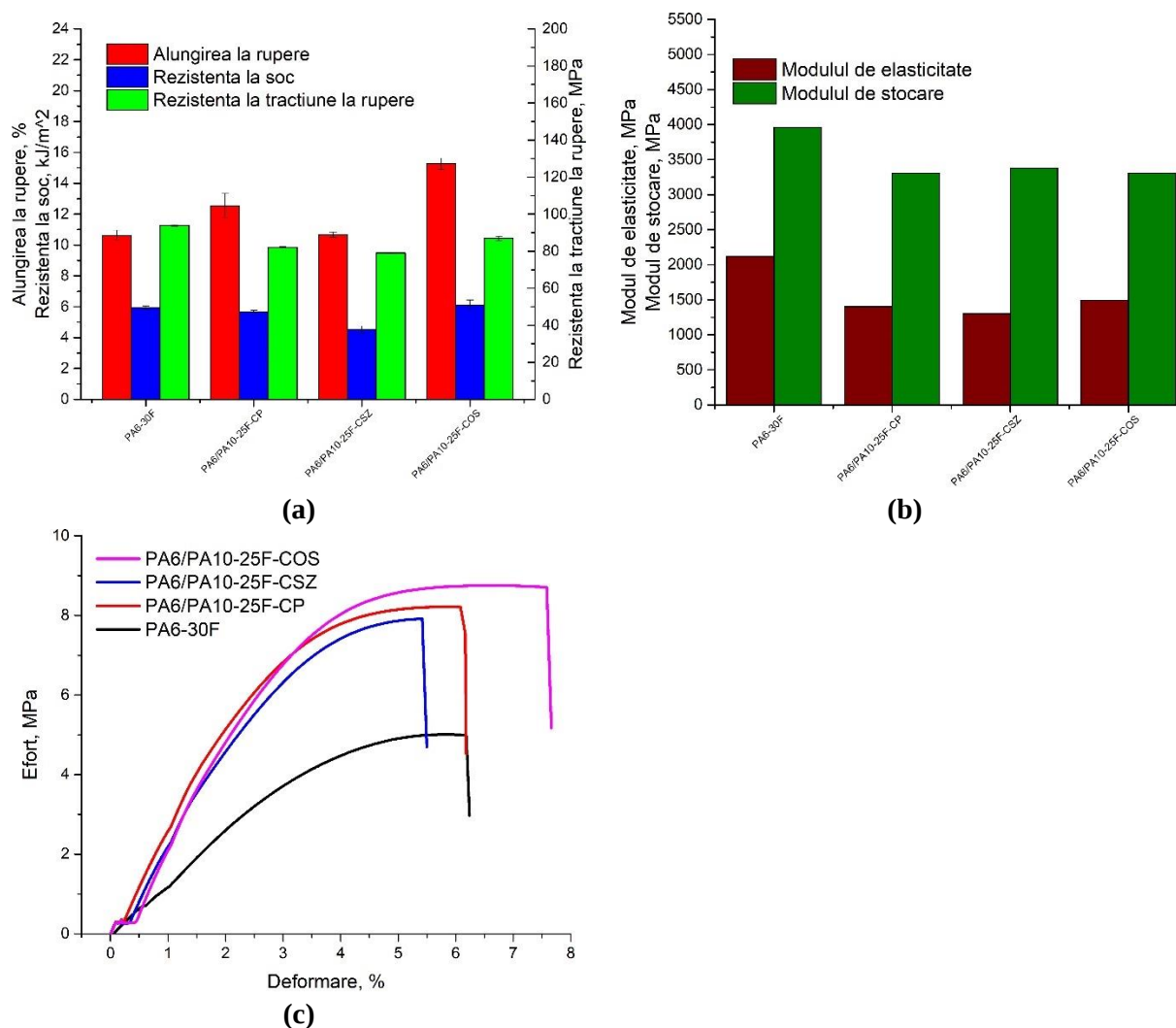


Figura 12.21. Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru compozitele hibride pe bază de PA6/PA10 cu 30% agent de armare/cenușă tratată. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30 °C; (c) curbele efort vs deformare; (d) factorul de pierdere ($\tan \delta$) și modulul de pierdere (loss modulus, E'').

În cadrul rezultatelor analizei nanomecanice s-a observat o creștere a durității și a modulului redus pentru compozitele hibride tratate. Dintre hibrizi, cele mai mari valori, pentru E_r și H , au fost asociate compozitului PA6/PA10-25F-COS, rezultat care evidențiază rolul silanului în îmbunătățirea legăturilor interfaciale dintre umplutură și matrice, promovând un transfer eficient al sarcinii și

cristalizarea localizată la interfață. În cazul compozitelor PA6/PA10-25F-CP și PA6/PA10-25F-CSZ, valorile lui Er și H sunt mai mari decât cele ale lui PA6-30F, dar mai mici față de PA6/PA10-25F-COS, sugerând o compatibilitate parțială între umplutură și matrice. Agentul de tip poliol poate plastifia ușor matricea, în timp ce efectul lubrifiant al stearatului de zinc reduce duritatea compozitului. Stearatul de zinc este cunoscut pentru reducerea frecării, dar poate slăbi proprietățile mecanice la concentrații mari.

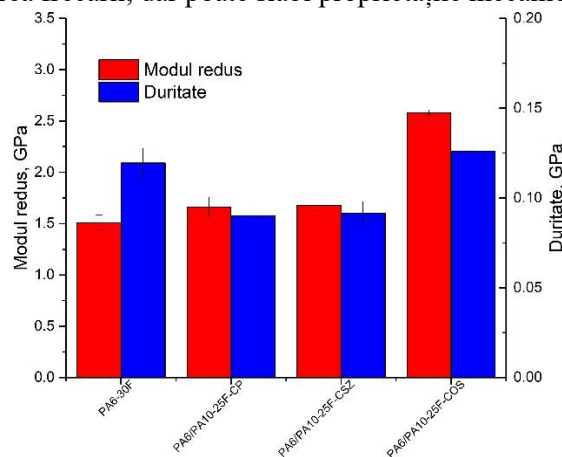


Figura 12.22. Proprietățile nanomecanice pentru compozitele PA6/PA10, cu 30% agent de armare/cenușă tratată.

Ca și în etapa precedentă, separarea fazelor polimerilor (PA6 și PA10), nu este vizibilă prin microscopie optică. Cenușa este bine dispersată în matricea polimerică, iar imaginile la mărire 100X, reflectă acest lucru. La mărire 1000X, se poate vedea mai bine faptul că cenușa nu este separată de matricea polimerică, nu există formațiuni cubice care să perturbe dispersia cenușii în polimer, iar aglomeratele sunt de dimensiuni mici.



(a)



(b)



(c)

Figura 12.23. Analiza SEM (100X) și (1000X) pentru (a) PA6/PA10-25F-CP; (b) PA6/PA10-25F-CSZ; (c) PA6/PA10-25F-COS.

Concluzii.

În cazul proprietăților mecanice, înlocuirea parțială a fibrei cu cenușă tratată și introducerea poliamidei 10.10 în PA6, duce la o reducere a rigidității compozitului, însoțită de o creștere a ductilității materialului, în comparație cu PA6-30F. Și în acest caz, tratamentul cu silan depășește performanțele celorlalte tratamente, echilibrând rezistența și deformarea compozitului, iar rezultatele analizei dinamic mecanice indică faptul că hibridii au un comportament viscoelastic mai bun, în comparație cu PA6-30F. O îmbunătățire similară poate fi observată și în cazul analizelor nanomecanice, unde proba PA6/PA10-25F-COS, a prezentat cel mai mare modul redus și duritate, atribuite aderenței îmbunătățite dintre umplutură și matrice, precum și o reducere a rugozității după zgâriere, indicând o rezistență sporită la uzură.

În baza acestor rezultate, compozitul PA6/PA10-25F-COS poate găsi aplicații în industria auto în componente nestructurale, cum sunt panourile interioare, sau conectori, unde reducerea greutateii și rezistența mecanică și termică moderată sunt critice, sau în bușe, sau angrenaje rezistente la uzură, care necesită stabilitate termică până la 150 °C.

12.6 SERIA 5. COMPOZITE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ RANFORSATĂ CU FIBRĂ DE STICLĂ, PARTICULE DE ALUMINOSILICAT ȘI ELASTOMER TERMOPLASTIC.

În baza rezultatelor analizelor mecanice, seria de compozite V-PP prezintă o rigiditate mai mare față de PP-30F, în timp ce seria N-PP are o rigiditate intermediară. Creșterea concentrației de cenușă duce la o scădere a rigidității compozitelor, din cauza posibilităților aglomerări ale umpluturii în matrice. În cadrul seriei N-PP, conținutul mai mare de SEBS reduce rigiditatea, dar dispersia îmbunătățită a fibrei de sticlă compensează parțial acest efect. În ambele serii, prezența anhidridei maleice joacă un rol important în sporirea aderenței dintre fibră, matrice și cenușă, evidențiat în proba V-PP-F-1CP-E, care prezintă o rigiditate mai mare decât PP-30F, deși are o concentrație mai mică de fibră de sticlă.

Atât seria N-PP, cât și V-PP, prezintă creșteri sporite pentru rezistența la impact, în comparație cu PP-30F, datorită efectului elastomerului SEBS, capabil să absoarbă energia de impact prin intermediul domeniilor cauciucate. Ductilitatea compozitelor cu elastomer este sporită, iar compatibilitatea și distribuția omogenă a agenților de ranforsare atenuează propagarea fisurilor. Cu toate acestea, creșterea

concentrației de cenușă prezintă un risc în formarea aglomeratelor care reduc proprietățile mecanice ale compozitelor, prin crearea unor puncte slabe, pe unde se pot propaga fisurile. Acest fenomen este evidențiat în seria V-PP și N-PP, unde rezistența la tracțiune scade cu creșterea concentrației de cenușă.

Rezultatele acestor analize subliniază importanța compatibilității și a gradului de dispersie a agenților de ranforsare, a umpluturilor și a modificatorilor pentru rezistența la impact într-o matrice polimerică. Fiecare element care alcătuiește compozitul are un rol bine definit, iar în cazul seriilor analizate efectele aditive sunt îndeplinite.

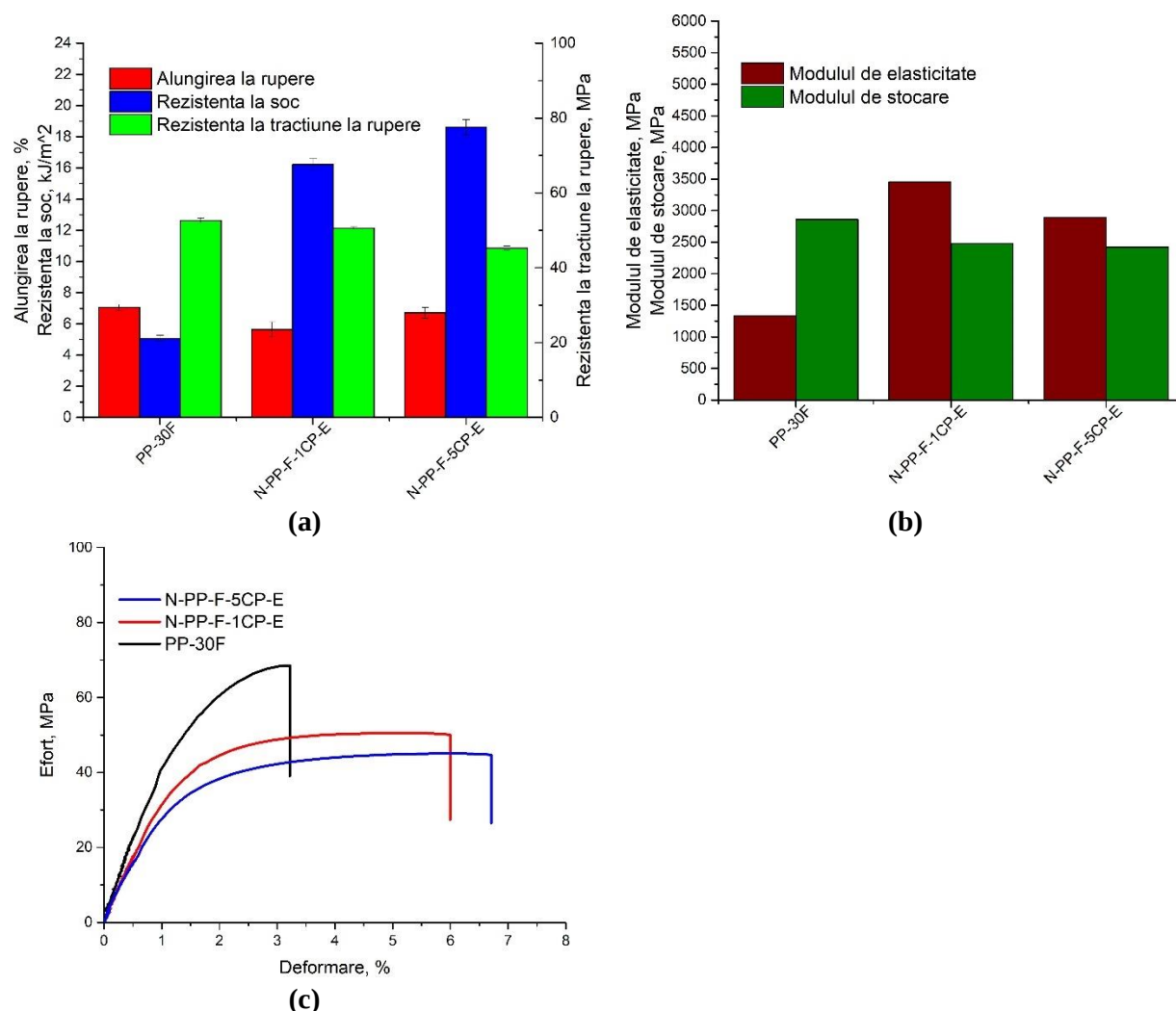


Figura 12.24. Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru compozitele din seria N-PP cu 30% agent de armare/cenușă tratată și elastomer. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30 °C; (c) curbele efort vs deformare.

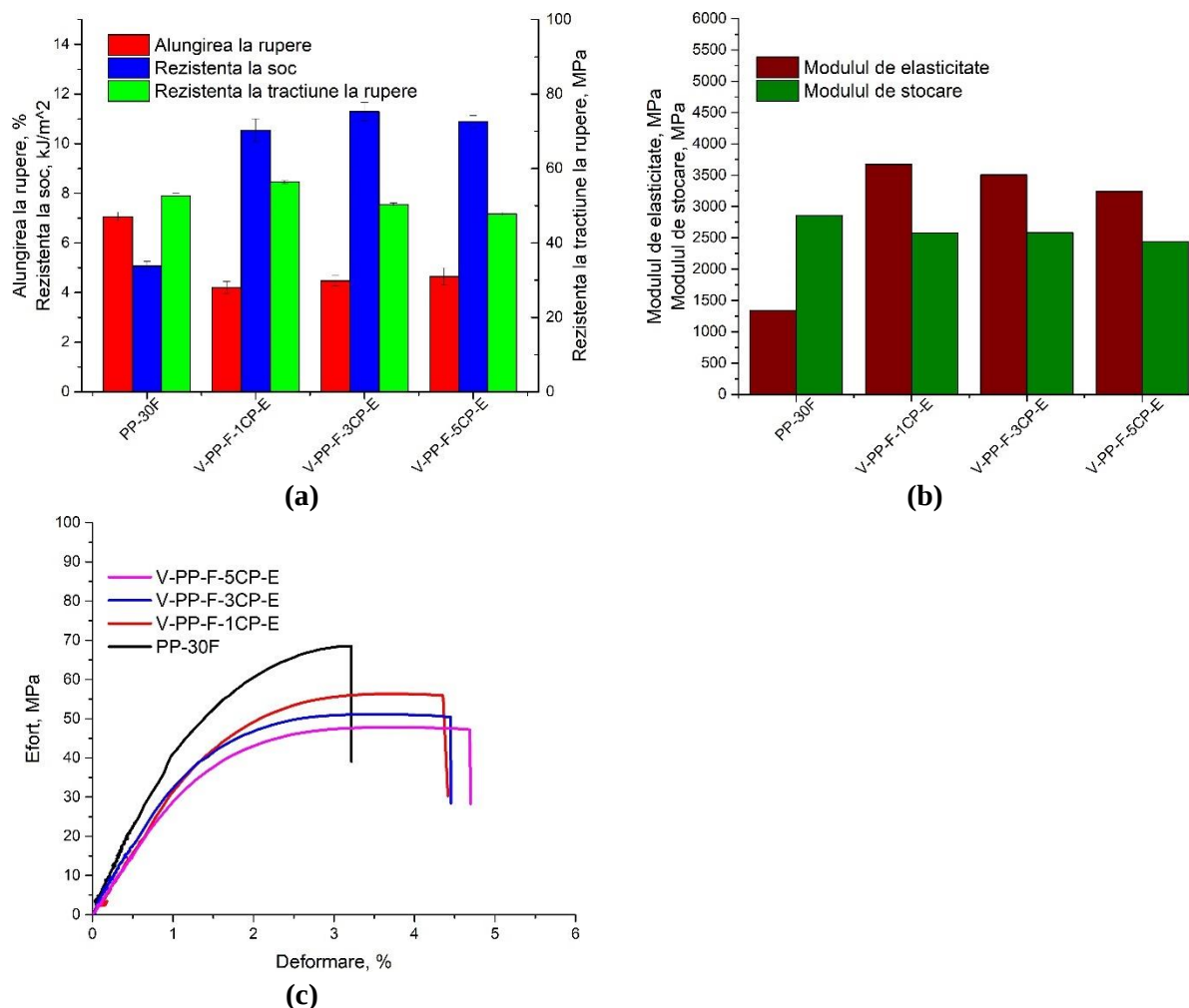


Figura 12.25. Proprietățile mecanice și dinamic mecanice pentru compozitele din seria V-PP cu 30% agent de armare/cenușă tratată și elastomer. (a) Alungirea la rupere, rezistența la șoc și rezistența la tracțiune; (b) Modulul de elasticitate și modulul de stocare la 30 °C; (c) curbele efort vs deformare.

În baza rezultatelor analizei nanomecanice se observă o variație non-liniară a modulului redus și a durității pentru compozitele din ambele serii (N-PP și V-PP). Prezența anhidridei maleice îmbunătățește legătura interfacială dintre cenușă și matrice, sporind transferul de stres, iar la concentrații mici (de ex. în proba V-PP-F-1CP-E), cenușa tratată cu agentul polioli acționează ca agent de nucleere, crescând cristalinitatea și rigiditatea compozitului. În cazul probelor V-PP-F-5CP-E și V-PP-F-5CP-E, valorile lui E_r și H scad față de PP-30F, datorită concentrației mai mare de cenușă, care duce la aglomerarea particulelor, creând puncte de concentrare a stresului.

În cadrul seriei N-PP, duritatea și modulul redus pentru cele două compozite modificate scad mult față de PP-30F, datorită concentrației mari de elastomer SEBS. Elastomerul domină matricea, introducând regiuni amorfe care reduc modulul redus și duritatea.

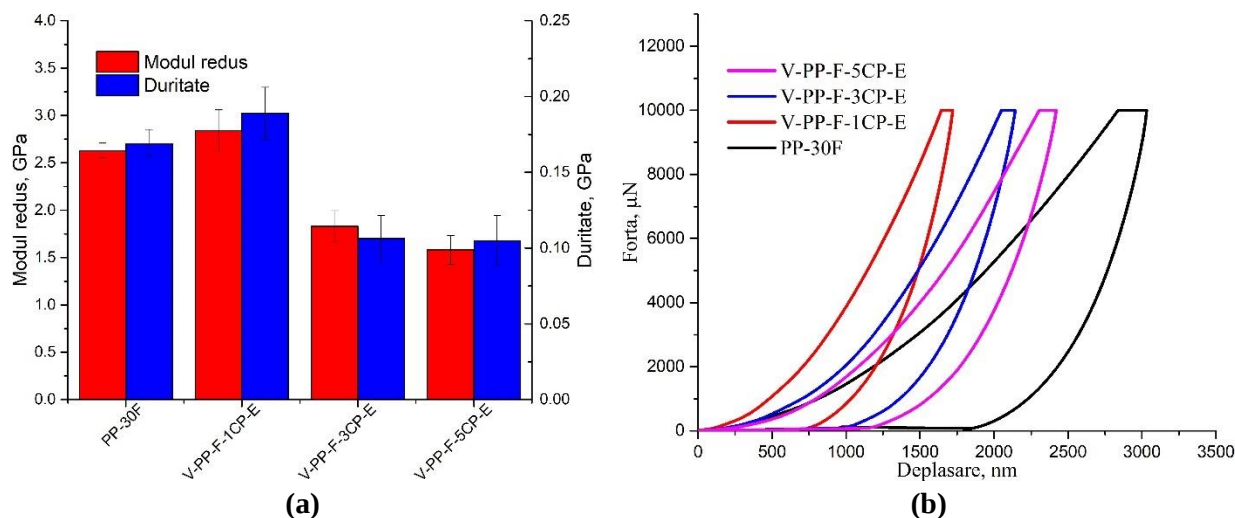


Figura 12.26. Proprietățile nanomecanice pentru compozitele din seria V-PP, cu 30% agent de armare/cenușă tratată și elastomer; **(a)** durtate și modul redus; **(b)** curbe forță deplasare.

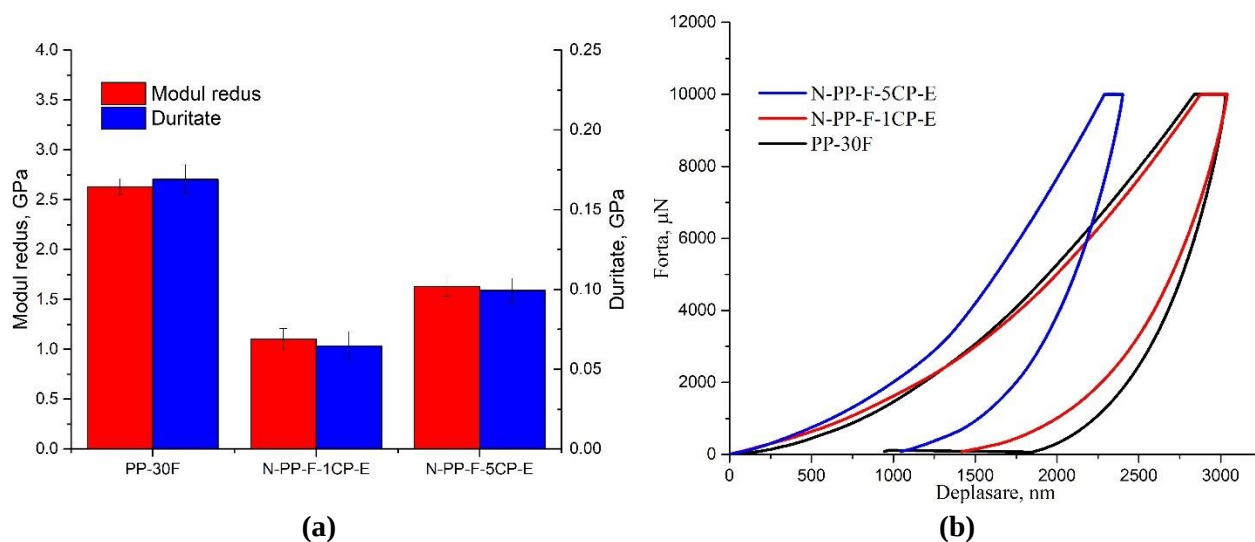


Figura 12.27. Proprietățile nanomecanice pentru compozitele din seria V-PP, cu 30% agent de armare/cenușă tratată și elastomer; **(a)** durtate și modul redus; **(b)** curbe forță deplasare.

Din microscopia optică prezentată în Figura 12.51, adăugarea de elastomer pare să prevină smulgerea fibrelor de sticlă (mai mult material organic prezent pe fibre), fibrele de sticlă fiind mai bine ancorate în matricea polimerică. Acest fenomen se corelează cu analizele anterioare din această etapă, care arată o interacțiune puternică între matricea polimerică PP, anhidridă maleică și SEBS [94]. Se mai poate sublinia faptul că forma găurilor lăsate prin smulgerea fibrelor de sticlă, nu are forme perfect rotunde, fiind încă un indicator al faptului că materialul organic din matrice rămâne atașat de fibre, atunci când este smuls. Odată cu adăugarea deșeurii de cenușă, aglomerate cu dimensiuni sub 10 μm pot fi văzute în compozitele din seriile N-PP și V-PP, la mărire 1000X. De asemenea, trebuie remarcat faptul că particulele de cenușă sunt bine încorporate în matricea polimerică, astfel încât nu se poate observa vreo separare între matrice și umplutură.

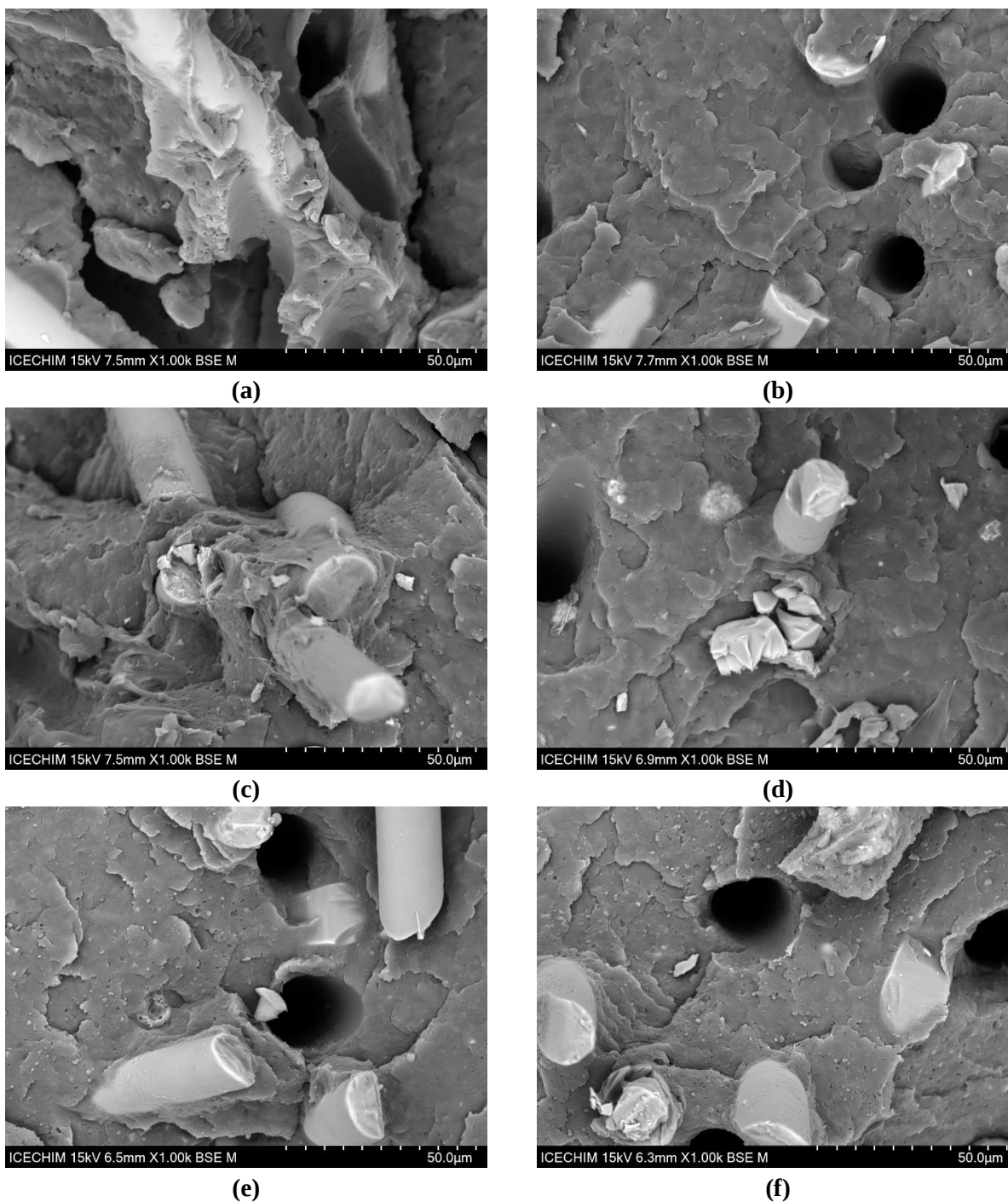


Figura 12.28. Analiza SEM (100X) și (1000X) pentru (a) PP-30F; (b) V-PP-F-1CP-E; (c) V-PP-F-3CP-E; (d) V-PP-F-5CP-E; (e) N-PP-F-1CP-E; (f) N-PP-F-5CP-E.

Concluzii.

Prezența elastomerului SEBS duce la o creștere a rezistenței la impact, prin absorbția energiei în domeniile cauciucate, însă duce la o reducere a rigidității și a cristalinității prin introducerea regiunilor amorfe. Cenușa de termocentrală îmbunătățește stabilitatea termică a compozitelor și la concentrații scăzute acționează ca agent de nucleere, în timp ce la concentrații mari, poate forma agregate care să

reducă proprietățile nanomecanice. Prezența anhidridei maleice îmbunătățește aderența interfacială dintre fibră, cenușă și PP și previne aglomerarea umpluturii. Cristalinitatea scăzută pentru compozitele cu elastomer se corelează cu rezistența crescută la impact pentru aceste compozite, datorită ductilității induse de elastomer.

Proba V-PP-F-1CP-E prezintă un echilibru optim între rigiditate, rezistență la impact și stabilitate termică. Acest echilibru ar face materialul optim pentru aplicații auto, cum ar fi panourile interioare, sau componentele de sub capotă. Proba N-PP-F-5CP-E, datorită rezistenței sale mari la impact, devine materialul optim pentru piese care necesită o rezistență mărită la șoc, cum ar fi bara parașoc. Această abordare integrată subliniază importanța adaptării formulelor la cerințele specifice aplicației, valorificând punctele forte ale fiecărei componente, abordând în același timp limitele acestora.

13 CONCLUZII - CONTRIBUȚIA ORIGINALĂ MAJORĂ

În cadrul analizelor morfo-structurale pentru deșeul de cenușă tratat a fost confirmată atât prezența agenților de tratare precum și un grad de interacțiune între cenușă și agent. Utilizarea agenților de dispersie/cuplare a permis dispersia omogenă a deșeului aluminosilicatic în matricile polimerice studiate. În general, cenușa de termocentrală este utilizată în amestecuri de mortar ca umplutură însă în anii recentți acest deșeu a început să fie utilizat ca atare sau modificat în amestecuri polimerice pentru diverse aplicații industriale. Contribuția originală majoră și gradul de noutate al acestei teze a constat în :

1. Obținerea unor materiale compozite polimerice ranforsate cu fibră de sticlă și cenușă de termocentrală tratată cu proprietăți mecanice îmbunătățite, comparabile cu polimerii ranforșați doar cu fibre de sticlă, utilizați în mod regulat în comerț.
2. Obținerea unor amestecuri compozite complexe prin adăugarea elastomerului termoplastic SEBS pentru îmbunătățirea rezistenței la șoc
3. Obținerea unor amestecuri compozite complexe prin adăugarea poliamidei 10.10 „*bio-based*” pentru îmbunătățirea sustenabilității materialelor și a ductilității lor.
4. Diseminarea corespunzătoare a rezultatelor obținute prin comunicarea și publicarea lor în reviste internaționale de prestigiu, precum și în cadrul simpozioanelor de înalt nivel științific (6 lucrări în reviste cotate ISI, 2 cereri de brevet de invenție și 16 lucrări la manifestări științifice interne și internaționale).
5. Obținerea acestor amestecuri de materiale compozite polimerice complexe reprezintă o ramură nouă de cercetare unde gradul de interacțiune dintre componenți trebuie analizat.

O dovadă a eligibilității și calității studiilor efectuate o reprezintă obținerea unui grant intern de cercetare de excelență Cod: GI-CEX-ICECHIM-NBE/2022-06 pe baza temei tezei de doctorat unde rapoartele anuale au fost evaluate pozitiv în fiecare etapă intermediară.

În cadrul celor cinci serii de compozite analizate s-a analizat efectul cenușii tratate și netratate, al elastomerului termoplastic și al poliamidei 10.10 asupra matricilor de PP și PA6 ranforsate cu fibră de sticlă.

În seria unu, au fost analizate compozite pe bază de polipropilenă ranforsată cu fibră de sticlă și cenușă de termocentrală, fiind urmărite două efecte: înlocuirea parțială a fibrei de sticlă cu cenușă netratată (5%, 10% și 15%) și înlocuirea a 5% fibră de sticlă din compozitele polimerice cu cenușă tratată cu trei agenți de dispersie/cuplare. Creșterea concentrației de cenușă netratată a pus în evidență două fenomene: importanța utilizării agenților de dispersie/cuplare pentru îmbunătățirea compatibilității dintre

umplutură și matrice și efectul de plafonare al proprietăților provocat de concentrația mare de umplutură. Din cauza absenței agenților de dispersie/cuplare și a lipsei de compatibilitate între matricea hidrofobă de polipropilenă și cenușa hidrofilă (evidențiat prin analizele de morfologie în Figura 12.10), scăderea proprietăților mecanice este de așteptat. În comparație cu PP-30F, rigiditatea compozitelor cu cenușă netratată a scăzut până la 27%, iar rezistența la șoc și la tracțiune au scăzut cu 38% și, respectiv 40% (Figura 12.7). Analiza mecanică a indicat o ușoară creștere a alungirii la rupere cu 5% pentru proba PP-25F-CP, iar analiza nanomecanică această probă a prezentat o creștere a durității și a modulului redus cu 67%, respectiv, 46% față de PP-30F. Analizele morfologice au scos în evidență omogenitatea compozitelor și dovedesc succesul încorporării agenților de dispersie/cuplare. În comparație cu materialele compozite cu cenușă netratată, scăderea proprietăților mecanice este mult diminuată, fapt evidențiat prin faptul că rigiditatea compozitului PP-25F-CP scade doar cu 0,03-1% față de PP-30F. Luând în considerare rezultatele obținute în ambele etape din această serie au fost trase următoarele concluzii: concentrația optimă de cenușă netratată/tratată utilizată ca agent de ranforsare în compozitele polimerice este de 5%, iar tratarea cenușii cu agenți de dispersie/cuplare duce la o îmbunătățire generală a proprietăților compozitelor polimerice. Dintre probele acestei serii, compozitul PP-25F-5CP se remarcă ca fiind materialul cu cele mai echilibrate proprietăți având o stabilitate termică, cristalinitate, Er și H mai mari decât PP-30F. Pentru îmbunătățirea anumitor proprietăți mecanice specifice cum ar fi rezistența la impact sau alungirea la rupere, este necesară utilizarea unor elastomeri termoplastici.

În cadrul seriei doi au fost urmărite tendințe similare seriei unu: efectul înlocuirii parțiale a concentrației de fibră de sticlă cu cenușă netratată (până la 15%) și efectul înlocuirii a 5% fibră de sticlă cu cenușă tratată cu agenți de dispersie/cuplare în compozite ranforsate pe bază de poliamidă 6. Ca și în seria unu, datorită compatibilității slabe dintre matrice și umplutură, proprietățile mecanice ale compozitelor cu cenușă netratată scad progresiv cu creșterea concentrației de cenușă față de PA6-30F. Rigiditatea acestor compozite scade până la 38% în timp ce rezistența la tracțiune și impact scad până la 48%, respectiv, 67% (Figura 12.19). Analizele nanomecanice indică și în această serie o creștere a durității (până la 10%) și a modulului redus (16-19%) (Figura 12.20), pentru compozitele cu cenușă netratată față de PA6-30F însă analizele de morfologie prezintă clar aderența slabă la interfață dintre cenușă și matricea polimerică (Figura 12.22). Modificarea poliamidei 6 ranforsate cu cenușă tratată a dus la o scădere diminuată a proprietăților mecanice, fapt evidențiat prin scăderea rigidității cu 8-10% și a rezistenței la tracțiune și la șoc cu 6-12%, respectiv, 17-33% (Figura 12.25). Rezultatele acestei serii confirmă nevoie utilizării unei concentrații mici de cenușă ca agent de ranforsare în matricea polimerică precum și necesitatea folosirii agenților de dispersie/cuplare pentru a atenua scăderea proprietăților mecanice. Dintre probele acestei serii, compozitul PA6-25F-COS a prezentat cele mai bun echilibru de proprietăți (stabilitatea termică cea mai mare și cea mai mare rezistență la tracțiune și impact), comparativ cu PA6-30F și PA6-25F-5C. Tratamentul cu silan a păstrat 93% din rezistența la tracțiune a probei PA6-30F și a îmbunătățit rezistența la impact cu 85% față de PA6-25F-5C. Pentru a putea fi utilizată în aplicații auto, este necesară o creștere a ductilității pentru proba PA6-25F-COS.

În cadrul seriei trei unde s-a urmărit efectul cenușii netratate asupra proprietăților bio-poliamidei 10.10, s-a accentuat importanța echilibrării proprietăților mecanice dintr-un compozit. Adaosul de cenușă netratată a dus la o creștere a rigidității poliamidei 10.10 cu 6-16%, însă a dus la o reducere majoră a alungirii la rupere (cu 92-97%) pentru acest tehnopolimer recunoscut pentru alungirea sa la rupere >50% (Figura 12.31). Concentrația mai mică de cenușă (5% față de 15%), are un impact mai mic asupra proprietăților mecanice ale poliamidei 10.10, însă scăderea majoră a alungirii la rupere și a rezistenței la

impact cu 41-42%, demonstrează lipsa compatibilității dintre poliamida 10.10 și deșeul de cenușă precum și necesitatea utilizării unor agenți de dispersie, cuplare, sau compatibilizare în compozite. Această lipsă a compatibilității este bine evidențiată în analizele de morfologie unde poate fi văzută separarea fazelor dintre matrice și umplutură (Figura 12.34). Analizele nanomecanice confirmă efectul de rigidizare al compozitelor cu cenușă netratată față de PA10 prin creșterea durității și a modulului redus cu până la 36%, și, respectiv, 29% (Figura 12.32).

În cadrul seriei patru au fost obținute compozite hibride pe bază de amestec de polimeri PA6/PA10 ranforsate cu fibre de sticlă și cenușă de termocentrală. A fost urmărit efectul înlocuirii parțiale al fibrei de sticlă cu cenușă netratată și efectul înlocuirii a 5% fibră cu cenușă tratată în amestecul hibrid, dar și efectul încorporării bio-poliamidei 10.10 în asupra proprietăților amestecului. În prima etapă a seriei patru, stabilitatea termică a compozitelor cu cenușă netratată scade însă la o concentrație de 5% cenușă, proba PA6/PA10-25F-5C prezintă o stabilitate termică similară cu cea a probei PA6-30F (Figura 12.35). Analizele mecanice și dinamic mecanice prezintă o scădere liniară a proprietăților mecanice odată cu creșterea concentrației de cenușă. Conform Figurii 12.37, față de PA6-30F, rezistența la tracțiune scade cu 18-45% pentru compozitele hibride cu cenușă netratată, iar rezistența la șoc și rigiditatea scad cu 39-59%, și, respectiv, 3-32%. În această serie, analizele nanomecanice au arătat o creștere bruscă pentru Er și H (Figura 12.38) doar în cazul compozitului PA6/PA10-25F-5C. Această tendință confirmă, din nou, existența efectului de plafonare în compozite precum și concentrația optimă de cenușă utilizabilă într-un amestec compozit. Imaginile obținute din analiza morfologică (Figura 12.40) prezintă lipsa compatibilității dintre matrice și umplutură, însă, în acest caz, este important de remarcat faptul că nu există o separare vizibilă între amestecul de polimeri, fapt confirmat și de analiza DSC din această serie (Figura 12.36). Rezultatele analizelor mecanice prezintă o creștere a alungirii la rupere și a rezistenței la impact cu 30%, și, respectiv, 3% pentru proba PA6/PA10-25F-COS față de PA6-30F (Figura 12.43). Este important de remarcat faptul că, în general, îmbunătățirea unor proprietăți mecanice ale unui material compozit cum este rezistența la impact și alungirea la rupere se realizează prin încorporarea unui elastomer termoplastice care reduce drastic rigiditatea compozitului. În acest caz, însă, îmbunătățirea tenacității compozitelor este realizată prin utilizarea bio-poliamidei 10.10, iar rigiditatea compozitelor hibride este similară cu cea a probei PA6-30F. Proba PA6/PA10-25F-COS a prezentat cel mai bun echilibru între ductilitate, tenacitate și rigiditate dintre compozitele hibride tratate, datorită efectului sinergic dintre poliamida 10.10 și agentului tip silan. În același timp, materialul a prezentat o stabilitate termică bună, precum și o rezistență bună la nanozgâriere și nanoindentare. În baza acestor rezultate, materialul ar fi ideal pentru componente flexibile, rezistente la impact, cum ar fi panourile interioare, sau consolele din bordul automobilelor. Dezavantajul major al acestui compozit este dat de costul său mărit de prelucrare, datorită prezenței bio-poliamidei 10.10, un material care este mult mai scump decât poliamida 6 sintetică.

Seria cinci a analizat proprietățile compozitelor pe bază de PP ranforsată cu fibră de sticlă, cenușă de termocentrală tratată și elastomer termoplastice. Au fost analizat două seturi de probe: seria V-PP (conținut mai mic de elastomer), și seria N-PP (conținut mai mare de elastomer). În cadrul analizelor proprietăților mecanice, probele din ambele serii prezintă rezultate îmbunătățite față de PP-30F în ceea ce privește rezistența la impact și rigiditatea compozitelor. În seria V-PP, rigiditatea și rezistența la impact a compozitelor cresc cu 59-64%, și, respectiv, 52-55% față de PP-30F (Figura 12.50), în timp ce, în seria N-PP, tot față de PP-30F, rigiditatea și rezistența la impact cresc cu 54-61%, și, respectiv, 69-73% (Figura 12.49). Spre deosebire de seria N-PP, în cadrul seriei V-PP, proba V-PP-F-1CP-E a prezentat o creștere a

rezistenței la tracțiune față de PP-30F cu aproximativ 7%. Analizele de morfologie au indicat o dispersie optimă a cenușii tratate în matricea polimerică. Proba N-PP-F-5CP-E a prezentat cea mai mare rezistență la impact dintre probele din seria V-PP și N-PP, precum și o ductilitate mărită și o rezistență termică bună, făcând materialul compozit ideal pentru aplicații care necesită o rezistență sporită la impact. Ca aplicații auto, materialul ar putea fi utilizat în proiectarea barei parașoc, sau în panourile ușilor. Din seria V-PP, proba V-PP-F-1CP-E prezintă un echilibru bun între rigiditate și tenacitate față de celelalte probe, făcând materialul ideal pentru componente auto care necesită o rigiditate și o absorbție de energie ridicată, cum ar fi mânerul ușilor, sau piese din compartimentul motor. Desigur, în comparație cu proba N-PP-F-5CP-E, ductilitatea probei V-PP-F-1CP-E este mai mică datorită concentrației mai mici de elastomer din compozit.

Probele N-PP-F-5CP-E, V-PP-F-1CP-E și PA6/PA10-25F-COS reprezintă materiale compozite cu grad mare de noutate în cercetare și industrie. Aceste amestecuri complexe pot fi optimizate în continuare, iar o parte din rezultate au fost publicate în literatura de specialitate.

14 LISTA DE LUCRĂRI

În baza rezultatelor obținute în experimentele ce alcătuiesc această teză de doctorat au fost obținute lucrări de specialitate publicate în reviste de specialitate în domeniul cercetării.

14.1 LUCRĂRI ÎN DOMENIUL TEZEI DE DOCTORAT

Lucrări ISI: Teodorescu, G.M.; Vuluga, Z.; Ion, R.M.; Fistoș, T.; Ioniță, A.; Slămnoiu-Teodorescu, S.; Paceagiu, J.; Nicolae, C.A.; Gabor, A.R.; Ghiurea, M. *The Effect of Thermoplastic Elastomer and Fly Ash on the Properties of Polypropylene Composites with Long Glass Fibers*. *Polymers* 2024, 16, 1238, doi: 10.3390/polym16091238.

Conferințe naționale și internaționale:

-Teodorescu, G.M.; Ion, R.M.; Vuluga, Z.; *Compararea proprietăților nanomecanice dintre poliamidă 6 și biopoliamidă 10.10. Simpozionul Cercetărilor Doctorale Avansate*, 07-08 Aprilie 2023, Târgoviște, România.

-Teodorescu, G.M.; Ion, R.M.; Vuluga, Z.; Ghiurea, M.; Nicolae, C.-A.; Gabor, A.R.; *Influence Of Surface Treated Ash Powder On The Properties Of Glass Fiber Reinforced Polypropylene*, *National Conference of Chemistry*, XXXVII Edition, Târgoviște, România.

Proiecte: Teodorescu, G.-M.; Fistoș, T.; Frone, A.N.; *Granturi interne de cercetare de excelență; Compozite polimerice ranforsate pe baza de PP sau (Bio)PA, Fibră de sticlă și cenușă, pentru aplicații industriale*; Cod: GI-CEX-ICECHIM-NBE/2022-06.

14.2 LUCRĂRI ÎN AFARA TEZEI DE DOCTORAT.

Lucrări ISI:

- Vuluga, Z., Teodorescu, G.M., Ioniță, A., Nicolae, C.-A., Ghiurea, M., Gabor, R., Rădițoiu, V., Raduly, M.F., Brezeștean, I., Marconi, D., Turcu, I., *Morphological, Thermal, and Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Bio-Polyamide and Feather Keratin-Halloysite Nanohybrid*, *Polymers* 2024, 16, 2003, doi: 10.3390/polym16142003.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Oancea, F.; Ionita, A.; Paceagiu, J.; Ghiurea, M.; Nicolae, C.-A.; Gabor, A.R.; Raditoiu, V. *Properties of Composites Based on Recycled Polypropylene and Silico-Aluminous Industrial Waste*. *Polymers* 2023, 15, 2545, doi: 10.3390/polym15112545.

-Vuluga, Z.; Teodorescu, G.M.; Sanporean, C.-G.; Panaitescu, D.; Corobea, M.C.; Nicolae, C.-A.; Gabor, A.R.; Raditoiu, V. *The Effect of SEBS/Halloysite Masterbatch Obtained in Different Extrusion Conditions on the Properties of Hybrid Polypropylene/Glass Fiber Composites for Auto Parts*. *Polymers* 13, 3560, doi: 10.3390/polym13203560.

-Levinta, N.; Corobea, M.C.; Vuluga, Z.; Nicolae, C.-A.; Gabor, A.R.; Raditoiu, V.; Osiac, M.; Teodorescu, G.-M.; Teodorescu, M. *Bio-Based Polyamide 1010 with a Halogen-Free Flame Retardant Based on Melamine–Gallic Acid Complex*. *Polymers* 2020, 12, 1482, doi 10.3390/polym12071482.

Conferințe naționale și internaționale:

-Teodorescu, G.-M.; Levinta, N.; Corobea, M.C.; Vuluga, Z.; Măinea A.A.; *The Nanomechanical and Tribological properties of Polypropylene/Fly-ash/Glass fiber composites*, 2nd Bucharest Polymer Conference Bucharest, ROMANIA - June 10-12, 2020.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Ioniță, A.; Cărăușu M.; Gabor, A.R.; *Mechanical, Dynamic Mechanical And Nanomechanical Properties Of „Bio-Based” Polyamide 1010 Vs. Polyamide 6*, *Conferință Națională de Chimie ediția a XXXVI-a*, 04-07 octombrie 2022, Călimănești-Căciulata, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Frone, A.N.; Oprică, M.G.; Ușurelu, C.D.; Fistoș, T.; Baroi, A.M.; Matei, R.I.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; *Thermal and mechanical properties of ash powder/glass fiber reinforced polyamide hybrid composites*, CEEC-TAC7 28-31 August 2023, Brno, Czech Republic.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Oancea, F.; Paceagiu, J.; *Morphological And Nanomechanical Properties Of PP/Silicate Minerals Composites*, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, 08-11 mai Târgoviște, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Paceagiu, J.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; Oancea, F.; Iorga, M.; Florea, D.; *Polypropylene/ Aluminosilicate Composite Properties*, *NeXT-Chem*, 1st edition, 2019, București, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Ghebaur, A.; Corobea, M.C.; Levinta, N.; Măinea A.A.; *Polypropylene/fly-ash nanocomposites for automotive applications*, *NeXT-Chem*, 2nd edition 2020, București, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Corobea, M.C.; Oancea, F.; Ioniță, A.; Cărăușu M.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; *The properties of recovered polypropylene from face mask wastes*, *NeXT-Chem III – 2021*, București, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Frone, A.N.; Oprică, M.G.; Ușurelu, C.D.; Fistoș, T.; Baroi, A.M.; Matei, R.I.; *Glass Fiber/Ash Reinforced Polymer Composites For Lightweight Automotive Parts*, *NeXT-Chem*, Vth ed. – 2023, București, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Frone, A.N.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; *Influence Of Treated Ash Waste On The Properties Of Glass Fiber Reinforced Polyamide 6 And Polyamide 6/Polyamide10.10 Hybrid Composites*, *NeXT-Chem VI - 2024*, București, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Oancea, F.; Ioniță, A.; Paceagiu, J.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; *The Effect Of Aluminosilicate Industrial Waste On The Properties Of Polypropylene Reinforced With Glass Fiber*, *International colloquium „Physics of Materials” PM-7*, 10-11 noiembrie 2022, București, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Corobea, M.C.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; Levinta, N.; Măinea A.A.; *Reinforcing Effect of Polypropylene Composites with Glass Fiber*, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering Constanta- Mamaia, ROMANIA - September 4 – 7, 2019.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Osiac, M.; Levinta, N.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; Corobea, M.C.; Ioniță, A.; *Injection Molding and Compression Molding of Polyamide 10.10*, *PRIOCHEM XVI*, București, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Ioniță, A.; Oancea, F.; Paceagiu, J.; Ghiurea, M.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; *Properties Of Recycled Polypropylene Composites With Aluminosilicate Industrial Waste*, *PRIOCHEM XVIII – 2022*, București, România.

-Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Frone, A.N.; Oprică, M.G.; Ușurelu, C.D.; Fistoș, T.; Baroi, A.M.; Matei, R.I.; Gabor, A.R.; Nicolae, C.-A.; *The Mechanical, Thermal, And Nanomechanical Properties Of Composites Made Of Bio-Based Polyamide And Ash Powder*, *PRIOCHEM XIX – 2023*, București, România.

Brevete:

-Z. Vuluga, J. Paceagiu, F. Oancea, G.M. Teodorescu, A. Ionita, M. Deșliu-Avram, C. Munteanu, C. Stancu; *Compoziție pe bază de polipropilenă și deșeu silico-aluminos și procedeu de obținere a acesteia*, 2024, 138107 A2.

-Z. Vuluga, M.C. Corobea, D. Florea, G.M. Teodorescu, A. Afilipoaei; *Concentrat pentru imbunatatirea rezistentei la șoc a poliamidei „biobased”, procedeu de obtinere si de utilizare a acestuia*, 2022, 135742 A2.

15 BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Pervaiz, M.; Panthapulakkal, S.; Kc, B.; Sain, M.; Tjong, J. Emerging Trends in Automotive Lightweighting through Novel Composite Materials. *Materials Sciences and Applications* 2016, 7, 26-38, doi:10.4236/msa.2016.71004.
2. Wazeer, A.; Das, A.; Abeykoon, C.; Sinha, A.; Karmakar, A. Composites for electric vehicles and automotive sector: A review. *Green Energy and Intelligent Transportation* 2023, 2, 100043, doi:https://doi.org/10.1016/j.geits.2022.100043.
3. Garcés, J.; Moll, D.; Bicerano, J.; Fibiger, R.; McLeod, D. Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications. *Advanced Materials - ADVAN MATER* 2000, 12, 1835-1839, doi:10.1002/1521-4095(200012)12:233.0.CO;2-T.
6. Srivastava, V.; Srivastava, R. Advances in Automotive Polymer Applications and Recycling. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 2013, 2, 744-746.
9. Patil, A.; Patel, A.; Purohit, R. An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications. *Materials Today: Proceedings* 2017, 4, 3807-3815, doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.278.
13. Alarifi, I.M.; Asmatulu, R. 4 - Matrix hybrid composite materials. In *Advanced Hybrid Composite Materials and their Applications*, Alarifi, I.M., Asmatulu, R., Eds.; Woodhead Publishing: 2023; pp. 67-88.
16. Bein, T.; Mayer, D.; Hagebeuker, L.; Bachinger, A.; Bassan, D.; Pluymers, B.; Delogu, M. Enhanced Lightweight Design – First Results of the FP7 Project ENLIGHT. *Transportation Research Procedia* 2016, 14, 1031-1040, doi:https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.173.
20. Yu, W.J.; Kim, H.C. Double tapered FRP beam for automotive suspension leaf spring. *Composite Structures* 1988, 9, 279-300, doi:https://doi.org/10.1016/0263-8223(88)90049-9.
21. Venkatarajan, S.; Athijayamani, A. An overview on natural cellulose fiber reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings* 2021, 37, 3620-3624, doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.773.
30. Mazitova, A.; Zaripov, I.; Aminova, G.; Ovod, M.; Suntsova, N. Fillers for polymer composite materials. *Nanotechnologies in Construction A Scientific Internet-Journal* 2022, 14, 294-299, doi:10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299.
32. Zhu, J.; Abeykoon, C.; Karim, N. Investigation into the effects of fillers in polymer processing. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture* 2021, 4, 370-382, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2021.04.003.
34. Salzano de Luna, M.; Filippone, G. Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends – Challenges and opportunities. *European Polymer Journal* 2016, 79, 198-218, doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.023.
37. Teodorescu, G.-M.; Vuluga, Z.; Oancea, F.; Ionita, A.; Paceagiu, J.; Ghiurea, M.; Nicolae, C.-A.; Gabor, A.R.; Raditoiu, V. Properties of Composites Based on Recycled Polypropylene and Silico-Aluminous Industrial Waste. *Polymers* 2023, 15, 2545.
38. Kasar, A.K.; Gupta, N.; Rohatgi, P.K.; Menezes, P.L. A Brief Review of Fly Ash as Reinforcement for Composites with Improved Mechanical and Tribological Properties. *JOM* 2020, 72, 2340-2351, doi:10.1007/s11837-020-04170-z.
39. Kuranlı, Ö.F.; Uysal, M.; Abbas, M.T.; Cosgun, T.; Niş, A.; Aygörmmez, Y.; Canpolat, O.; Al-mashhadani, M.M. Evaluation of slag/fly ash based geopolymers concrete with steel, polypropylene and polyamide fibers. *Construction and Building Materials* 2022, 325, 126747, doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126747.
40. Liu, J.; Wang, Z.; Xie, G.; Li, Z.; Fan, X.; Zhang, W.; Xing, F.; Tang, L.; Ren, J. Resource utilization of municipal solid waste incineration fly ash - cement and alkali-activated cementitious materials: A review. *Science of The Total Environment* 2022, 852, 158254, doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158254.
47. Clive Maier, T.C., April, 1998. Polypropylene The Definitive User's Guided and Databook, *Plastics Design Library*. 1998, 1, 452.

58. Peyser, P. The Effect of Fillers on Polymer Properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1978**, *10*, 117-129, doi:10.1080/03602557809409224.
67. Canedo, E.; Carvalho, L.; Farias Neto, S.; Lima, A. Moisture Transport Process in Vegetable Fiber Composites: Theory and Analysis for Technological Applications. 2013; pp. 37-62.
70. Santosha, P.V.C.R.K.; Shiva Shankare Gowda, A.S.; Manikanth, V. Effect of fiber loading on thermal properties of banana and pineapple leaf fiber reinforced polyester composites. *Materials Today: Proceedings* **2018**, *5*, 5631-5635, doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.155.
71. Thomason, J.L. The influence of fibre length, diameter and concentration on the impact performance of long glass-fibre reinforced polyamide 6,6. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2009**, *40*, 114-124, doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.10.013.
76. Leonard, L.W.H.; Wong, K.J.; Low, K.O.; Yousif, B.F. Fracture behaviour of glass fibre-reinforced polyester composite. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L* **2009**, *223*, 83-89, doi:10.1243/14644207jmda224.
77. Kumar, D.; Mandal, A. Review on manufacturing and fundamental aspects of laminated bamboo products for structural applications. *Construction and Building Materials* **2022**, *348*, 128691, doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128691.
84. Bosenbecker, M.W.; Silva, E.V.; Paganotto, G.F.d.R.; Zanon, T.T.M.; Langone, F.; Rodrigues, M.B.B.; Marini, J.; Labidi, J.; Missio, A.L.; de Oliveira, A.D. Effect of Different Compatibilizers on the Properties of Green Low-Density Polyethylene Composites Reinforced with Bambusa Vulgaris Bamboo Fibers. *Polymers* **2024**, *16*, 1760.
91. Kashyap, S.; Datta, D. Process parameter optimization of plastic injection molding: a review. *International Journal of Plastics Technology* **2015**, *19*, 1-18, doi:10.1007/s12588-015-9115-2.
94. Lin, J.-H.; Huang, C.-L.; Liu, C.-F.; Chen, C.-K.; Lin, Z.-I.; Lou, c.-w. Polypropylene/Short Glass Fibers Composites: Effects of Coupling Agents on Mechanical Properties, Thermal Behaviors, and Morphology. *Materials* **2015**, *8*, 8279-8291, doi:10.3390/ma8125451.
98. Uwa, C.A.; Sadiku, E.R.; Jamiru, T.; Nnachi, A.F. Synthesis and characterisation of polypropylene nanocomposites for food packaging material. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *38*, 1197-1202, doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.781.
137. Wei, X.-F.; Kallio, K.J.; Bruder, S.; Bellander, M.; Olsson, R.T.; Hedenqvist, M.S. High-performance glass-fibre reinforced biobased aromatic polyamide in automotive biofuel supply systems. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *263*, 121453, doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121453.
151. Zhang, S.-L.; Wang, G.-B.; Jiang, Z.-H.; Wang, D.; Ma, R.-T.; Wu, Z.-W. Impact properties, phase structure, compatibility, and fracture morphology of polyamide-1010/thermoplastic poly(ester urethane) elastomer blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 1177-1185, doi:https://doi.org/10.1002/polb.20410.
152. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Boronat, T.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Evaluation of the engineering performance of different bio-based aliphatic homopolyamide tubes prepared by profile extrusion. *Polymer Testing* **2017**, *61*, 421-429, doi:https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.06.004.
153. Radzik, P.; Leszczyńska, A.; Pielichowski, K. Modern biopolyamide-based materials: synthesis and modification. *Polymer Bulletin* **2020**, *77*, 501-528, doi:10.1007/s00289-019-02718-x.
154. Kuciel, S.; Romańska, P.; Jakubowska, P. Properties of composites based on polyamide 10.10 reinforced with carbon fibers. *Polimery* **2016**, *61*, 106-112, doi:10.14314/polimery.2016.106.
156. Li, B.; Zhang, L. ESR approach to free radicals trapped in irradiated polyamide-1010. *Radiation Physics and Chemistry* **1997**, *49*, 575-579, doi:https://doi.org/10.1016/S0969-806X(96)00192-2.
170. Qin, C.; Lu, W.; He, Z.; Qi, G.; Li, J.; Hu, X. Effect of Silane Treatment on Mechanical Properties of Polyurethane/Mesoscopic Fly Ash Composites. *Polymers* **2019**, *11*, 741.
186. Tarani, E.; Arvanitidis, I.; Christofilos, D.; Bikiaris, D.N.; Chrissafis, K.; Vourlias, G. Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study. *Journal of Materials Science* **2023**, *58*, 1621-1639, doi:10.1007/s10853-022-08125-4.

190. Kshatriya, A.S.; Kshatriya, A.S.; Kumar Mishra, A.; Janani kavi Priya, V.S. Jute and E-glass fiber-reinforced polypropylene composites: Comparative study. *Materials Today: Proceedings* **2023**, doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.231>.
192. Sayed Mohammad Akid, A.; Hossain, S.; Imtiaz Uddin Munshi, M.; Elahi, M.M.A.; Habibur Rahman Sobuz, M.; Tam, V.W.Y.; Saiful Islam, M. Assessing the influence of fly ash and polypropylene fiber on fresh, mechanical and durability properties of concrete. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* **2023**, *35*, 474-484, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.06.005>.
193. Nath, D.; Bandyopadhyay, S.; Yu, A.; Zeng, Q.; Das, T.; Blackburn, D.; White, C. Structure-property interface correlation of fly Ash-isotactic polypropylene composites. *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 6078-6089, doi:[10.1007/s10853-009-3839-3](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3839-3).
201. Zoukrami, F.; Haddaoui, N.; Sclavons, M.; Devaux, J.; Vanzeveren, C. Rheological properties and thermal stability of compatibilized polypropylene/untreated silica composites prepared by water injection extrusion process. *Polymer Bulletin* **2018**, *75*, doi:[10.1007/s00289-018-2344-8](https://doi.org/10.1007/s00289-018-2344-8).
202. Qi, Y.; Caillard, J.; Long, R. Fracture toughness of soft materials with rate-independent hysteresis. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2018**, *118*, 341-364.
219. Laoutid, F.; Estrada, E.; Michell, R.M.; Bonnaud, L.; Müller, A.J.; Dubois, P. The influence of nanosilica on the nucleation, crystallization and tensile properties of PP-PC and PP-PA blends. *Polymer* **2013**, *54*, 3982-3993, doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.031>.