



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI

Școala Doctorală de Chimie Aplicată și Știința
Materialelor



Materialle compozite pe bază de matrici termoplastice și termoreactive cu impact redus asupra mediului -REZUMAT-

Coordonator:

Profesor Dr. Ing. HUBCA Gheorghe

Doctorand:

Ing. COMAN Alina Elena

București,
2021

Cuprins teză în extenso

Listă de abrevieri.....	5
Materiale compozite.....	6
1. Introducere	6
1.1. Scurt istoric	7
1.2. Compozitele polimerice - structură.....	8
2. Scopul și obiectivele tezei de doctorat	10
3. Contribuții originale.....	11
4. Compozite polimerice pe bază de PVC	14
4.1. Introducere – studiu critic al literaturii	14
4.2. Studiul influenței agentului de lubrifiere asupra caracteristicilor compozitelor pe bază de PVC.....	24
4.2.1. Introducere	24
4.2.2. Partea experimentală.....	25
4.2.3. Rezultate și discuții	31
4.2.4. Concluzii	50
4.3. Influența naturii plastifiantului și a modului de procesare asupra caracteristicilor compozitelor flexibile din PVC	51
4.3.1. Introducere	51
4.3.2. Partea experimentală.....	52
4.3.3. Rezultate și discuții	55
4.3.4. Concluzii	65
4.4. Studiul unor sisteme de ignifugare asupra caracteristicilor compozitelor pe bază de PVC.....	66
4.4.1. Introducere	66

4.4.2. Partea experimentală.....	67
4.4.3. Rezultate și discuții	71
4.4.4. Concluzii	82
5. Sinteza unor compozite cu matrice poliuretanică	83
5.1. Introducere	83
5.2. Obținerea polioliilor și a spumelor pe bază de ulei din măsline epoxidat	89
5.2.1. Introducere	89
5.2.2. Partea experimentală.....	96
5.2.3. Rezultate și discuții	103
5.2.4. Concluzii	127
6. Concluzii generale	129
7. Referințe bibliografice	132
Diseminare rezultate	149

Listă de abrevieri

AS – acid stearic

ATH – trihidratul de aluminiu

CaCO₃ – Carbonat de calciu

DINP – diizoononil ftalat

DOTP – dioctil tereftalat

EOO – ulei din măsline epoxidat

EOO_AA – polioli din ulei din măsline obținut prin deschiderea ciclului epoxidic a EOO cu acid acetic (AA)

EOO_DEA - polioli din ulei din măsline obținut prin deschiderea ciclului epoxidic a EOO cu dietil amină (DEA)

EOO_EtOH - polioli din ulei din măsline obținut prin deschiderea ciclului epoxidic a EOO cu etanol (EtOH)

HCl – acid clorhidric

HMH – hidromagnezită și huntită

LOI – indicele limită de oxigen

MDH – hidroxid de magneziu

MDI - difenil metan 4, 4' diizocianat

OO – ulei din măsline

pbw – parts by weight (părți masice)

pcs- pieces (părți)

phr - părți la 100 părți de rășină -PVC

PVC – policlorură de vinil

ROI – regiuni de interes

SC – stearat de calciu

SPF – spume poliuretanic flexibile

S. Ref. – spuma de referință

VO1 – carbonat de calciu 1 μm

VO2 - carbonat de calciu 2 μm

1. Introducere

Referitor la materiile compozite actualmente se manifestă pe plan mondial două tendințe importante.

Prima tendință constă în înlocuirea compozitelor pe bază de rășini termoreactive cu compozite polimerice pe bază de matrici termoplastice. Acest lucru se datorează faptului că materialele compozite pe bază de matrici polimerice termoreactive nu sunt biodegradabile și constituie o importantă sursă de poluare a mediului înconjurător. Utilizarea matricilor polimerice termoplastice elimină acest neajuns, compozitele fiind total reciclabile (atât deșeurile de fabricație cât și produsele scoase din uz) și se prelucrează prin metodele de mare productivitate caracteristice materialelor plastice: extrudarea, injecția, formarea sub vacuum etc.

De subliniat faptul că proprietățile fizico-mecanice ale compozitelor sunt similare cu cele obținute din matrici polimerice termoreactive, iar multe din materialele plastice utilizate se obțin actualmente din precursori de natură vegetală ca urmare a „chimiei verzi”.

Cea de a doua tendință constă în obținerea unor compozite pe bază de rășini termoreactive (necesare în anumite aplicații) dar, în care, cel puțin una din componente să se obțină din materii prime regenerabile și nu din materii prime fosile.

Aceeași tendință se manifestă în cazul spumelor poliuretane, fapt demonstrat de numărul însemnat de studii, din literatura de specialitate, referitoare la sinteza polioliilor destinați producției acestora din uleiurile vegetale.

Actuala teză de doctorat se înscrie pe această linie urmărind obținerea unor „granule verzi” lipsite de Sb_2O_3 care este cancerigen și a spumelor poliuretane flexibile pe bază de polioli obținuți din uleiul din măsline.

În referatul ce urmează se prezintă principalele date obținute în urma celor două studii efectuate.

Menționăm că numerotarea capitolelor, a figurilor și a tabelelor corespunde lucrării în extenso.

Cuvinte cheie: mediul înconjurător, emisii scăzute de fum, resurse regenerabile, ulei din măsline, spume flexibile

2. Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Prezenta teză de doctorat are drept scop studiul unor materiale compozite și este alcătuită din două părți. Prima parte este dedicată studiului unor compozite cu matrici termoplastice, respectiv pe bază de PVC.

Scopul central al primei părți l-a constituit obținerea unor „granule verzi” pe bază de PVC cu potențiale utilizări la fabricarea cablurilor electrice.

Termenul de „granule verzi” se referă la obținerea unor compozite cu impact redus asupra mediului înconjurător, inofensive pentru sănătatea omului, cu rezistență ridicată la flacără și cu proprietăți mecanice superioare.

Pentru realizarea acestui deziderat s-au propus următoarele obiective specifice:

1. Studiul influenței acidului stearic și a stearatului de calciu, utilizați ca lubrifianți, asupra proprietăților compozitelor aditivate cu carbonat de calciu, trihidrat de aluminiu și amestec de hidromagnezită și huntită;
2. Studiul influenței naturii plastifiantului și a modului de procesare asupra proprietăților compozitelor pe bază de PVC;
3. Studiul influenței unor sisteme de ignifugare asupra proprietăților compozitelor pe bază de PVC, scopul final fiind obținerea unor granule cu rezistență ridicată la flacără, fără trioxid de stibiu, care este cancerigen.

Scopul principal al celei de a doua părți este obținerea unor spume PU flexibile pe bază de matrii prime regenerabile.

Obiectivele specifice pentru realizarea acestui studiu au fost:

1. Studiul procesului de obținere a uleiului din măsline epoxidat;
2. Studiul procesului de obținere a polioliilor din uleiul din măsline epoxidat;
3. Sinteza unor spume PU flexibile utilizând polioli și amestecuri de polioli sintetizați din uleiul din măsline epoxidat;
4. Caracterizarea spumelor PU flexibile în vederea stabilirii unei formulări optime.

3. Contribuții originale

Europa și țara noastră se confruntă cu provocări în domeniul energiei: cum putem asigura resurse alternative de energie, cum putem crește siguranța furnizării de energie și cum putem reduce emisiile de gaze cu efect de seră.

Tendențele actuale ale pieței granulelor din PVC cu emisii scăzute de fum sunt în expansiune rapidă, deoarece conform noilor reglementări în ceea ce privește performanța cablurilor electrice cu privire la reacția la foc (Regulamentul privind produsele pentru (CPR) Performanța cablurilor electrice cu privire la reacția la foc SR EN 50575:2015 / A1:2016), producătorii de cabluri sunt din ce în ce mai riguroși, iar producătorii de granule din PVC trebuie să asigure un produs cât mai eficient, din punct de vedere al rezistenței la foc.

Astfel, s-a realizat această teză de doctorat, care contribuie la protejarea mediului înconjurător prin folosirea „granulelor verzi” obținute din PVC, utilizate la fabricarea cablurilor electrice. Așadar, folosirea acestor granule permite scăderea emisiilor de fum și de HCl în cazul incendiilor, cablurile electrice obținute din aceste granule având rezistență la ardere nu permit extinderea flăcării, datorită trihidratului de aluminiu (ATH), amestecului de hidromagnezitei și huntinei (HMH) și a boratului de zinc, aditivi utilizați la fabricarea acestor „granule verzi”. Pe de altă parte, prin fabricarea acestor granule noi se va înlocui și trioxidul de stibiu care este cancerigen. Acest aditiv este folosit în prezent de majoritatea producătorilor de granule din PVC pentru cabluri electrice și conferă granulelor rezistență la flacără.

De asemenea, un alt aspect important în ceea ce privește protejarea mediului înconjurător și utilizarea unor resurse regenerabile, îl reprezintă spumele poliuretanice. Acestea se obțin din reacția unui polioli obținut din resurse petroliere și un diizocianat. Datorită scăderii drastice a resurselor petroliere, dar și din dorința de a obține produse din resurse regenerabile, contribuind la sustenabilitatea mediului înconjurător se vor obține noi polioli din uleiul din măsline cu aplicații ulterioare în spumele poliuretanice flexibile.

În urma celor descrise anterior, în cadrul acestei teze de doctorat, structurată în două părți, se vor prezenta două categorii de materiale diferite: o parte va fi atribuită matricilor termoplastice, iar cea de a doua matricilor termoreactive.

Ambele lucrări au ca scop protejarea mediului înconjurător, prin înlocuirea parțială sau totală a materiilor prime obținute din petrol, care prezintă un risc crescut asupra sănătății umane și a mediului înconjurător.

În prima parte, se vor prezenta studii realizate pe materiale compozite pe bază de policlorura de vinil (PVC), armat cu diferiți agenți de armare, contribuind la diminuarea poluării mediului înconjurător prin obținerea unor materiale cu emisii scăzute de fum, în cazul arderii.

În a doua parte, vor fi studiate, spume poliuretanice flexibile care înlocuiesc parțial polioli comerciali, obținuți din petrol, cu polioli obținuți din uleiul de măsline.

Pentru primul studiu realizat, granulele obținute se pot folosi în industria cablurilor electrice. În ceea ce privește compoziția cablurilor electrice, se cunoaște rolul esențial al acestora asupra controlului riscurilor de incendiu. În prezent, există numeroase sisteme ale căror proprietăți finale depind de natura și dimensiunea materialului de ranforsare sau a celui de ignifugare, după caz.

Pentru compozitele pe bază de PVC s-au realizat trei studii, constituind obiectivele specifice ale primei părți:

1. Studiul influenței naturii lubrifiantului asupra proprietăților granulelor din compozite pe bază de PVC a scos în evidență că stearatul de calciu constituie varianta optimă, deoarece asigură o compatibilitate mai bună a materiilor prime (demonstrată prin analizele SEM), determină creșterea hidrofobității și conduce la granule omogene, cu proprietăți fizico-chimice superioare, care le recomandă pentru aplicații în industria cablurilor electrice.

Gradul de noutate al acestui studiu îl reprezintă studierea în paralel a celor două tipuri de lubrifianți, folosiți pentru compozitele din PVC, pentru a putea determina formularea optimă, din punct de vedere al lubrifiantului folosit, dar și din punct de vedere al interacțiunii lubrifiantului cu agentul de armare, respectiv de ignifugare.

Originalitatea acestui studiu este dată și de folosirea amestecului de huntită și hidromagnezită ca agent de ignifugare în compozitele pe bază de PVC. De asemenea, s-au realizat studii comparative între carbonatul de calciu, folosit în mod uzual în compozitele din PVC pentru cablurile electrice, ATH și HMM.

2. Studiul influenței naturii plastifiantului și a modului de procesare asupra proprietăților compozitelor din PVC a condus la concluzia că dioctil tereftalatul oferă cele mai bune proprietăți fizico-mecanice.

Omogenitatea probelor (demonstrată prin analize SEM) a arătat importanța modului de obținere a granulelor din PVC. Cele mai omogene sunt granaulele obținute prin două treceri prin extruder.

Ca urmare, compozitele obținute cu DOTP ca plastifiant și obținerea granulelor prin două treceri prin extruder prezintă proprietăți optime cu potențiale aplicații la izolarea cablurilor electrice.

Gradul de noutate este reprezentat de studiul comparativ al plastifianților folosiți la scară industrială și a modului de procesare al compozitelor prin trecerea de două ori prin extruder a amestecurilor pe bază de PVC, pentru o omogenizare mai bună.

3. Studiul unor sisteme de ignifugare asupra caracteristicilor compozitelor pe bază de PVC a scos în evidență faptul că utilizarea unui amestec de ATH cu borat de zinc, poate înlocui cu succes utilizarea în acest scop a Sb_2O_3 în formulările pentru obținerea granulelor ignifuge. Prin aceasta se obțin „granule verzi” lipsite de Sb_2O_3 , care este cancerigen.

Gradul de noutate este dat de formulările noi și de studiile comparative cu privire la înlocuirea trioxidului de stibiu.

În cea de a doua parte a prezentei teze de doctorat se obțin spumele poliuretanic flexibile, compozite polimerice în care agentul de armare este reprezentat de aer. Aceste studii au fost realizate ca urmare a focus-ului industriei și cercetării asupra producției chimice de materiale prietenoase cu mediul, care înlocuiesc materiile prime obținute din petrol cu materii prime regenerabile.

În categoria materiilor prime regenerabile, uleiurile vegetale sunt cea mai diversificată sursă naturală de precursori, folosită pentru sinteza polimerilor. În acest studiu, polioli sintetizați din uleiul de măsline, prin modificarea chimică a acestuia, au fost utilizați pentru obținerea spumelor poliuretanic flexibile, care pot fi utilizate ca spume cu memorie în industria tapițeriilor, a saltelelor și altele.

Sinteza spumelor poliuretanic flexibile cuprinde trei pași:

- ✓ Epoxidarea uleiului din măsline;
- ✓ Sinteza poliolilor din uleiul din măsline epoxidat, prin deschiderea ciclului epoxi cu acid acetic, etanol și dietilamină;
- ✓ Sinteza spumelor poliuretanic folosind poliol comercial și diizocianat. Formulările conțin 15, 25, respectiv 35 % poliol derivat din uleiul din măsline.

Partea originală a celei de a doua părți constă în obținerea de spume flexibile pe bază de polioli obținuți din materii prime regenerabile, respectiv din uleiul din măsline.

Utilizarea acestuia constituie o premieră pe plan mondial, iar proprietățile compozitelor obținute din amestecuri polioli de proveniență petrochimică – polioli sintetizat din materii prime regenerabile, constituie o dovadă clară a necesităților de înlocuire a materiilor prime fosile cu materii prime de origine vegetală, recuperabilă.

4. Compozite polimerice pe bază de PVC

Prima parte a tezei conține studii asupra compozitelor din PVC:

- Studii asupra a două tipuri de compozite pe bază de PVC, cu diferiți lubrifianți: acid stearic și stearat de calciu, aditivate cu diferite minerale cu rol de agenți de ranforsare/agenți de ignifugare, cum ar fi carbonatul de calciu, trihidratul de aluminiu (ATH), amestec de hidromagnezită și huntită – (HMH- denumire comercială Ultracarb®);
- Studii asupra unor compozite din PVC pentru a determina influența plastifiantului și a modului de procesare asupra proprietăților compozitelor din PVC;
- Studii asupra unor compozite cu diferite sisteme de ignifugare, cum ar fi ATH sau HMH, carbonat de calciu, și agenți sinergici, borat de zinc, utilizați ca potențiale sisteme de înlocuire a trioxidului de stibiu, care este cancerigen.

Se vor prezenta pe scurt câteva dintre rezultatele obținute.

Pentru primul studiu asupra lubrifianților, analizele FTIR prezintă benzile caracteristice PVC, DINP, ale lubrifianților și ale agenților de ignifugare.

Curba termogravimetrică a PVC-ului brut, determinată în atmosferă inertă de N₂ este prezentată în **Figura 4.2.3.2.**, unde este comparată cu curbele termogravimetrice ale compozitelor. Degradarea termică a PVC-ului are loc în două etape: în prima etapă, 260 – 380 °C, se eliberează acidul clorhidric, urmată de formarea de poliene, iar în etapa a doua, 380 – 550 °C, are loc ciclizarea structurilor polienice cu formarea de compuși aromatici. Descompunerea termică în a doua etapă este reprezentată de de degradarea lanțului polimeric a PVC-ului și astfel are loc formarea unor compuși cu mase moleculare mici, producându-se fum [66-69].

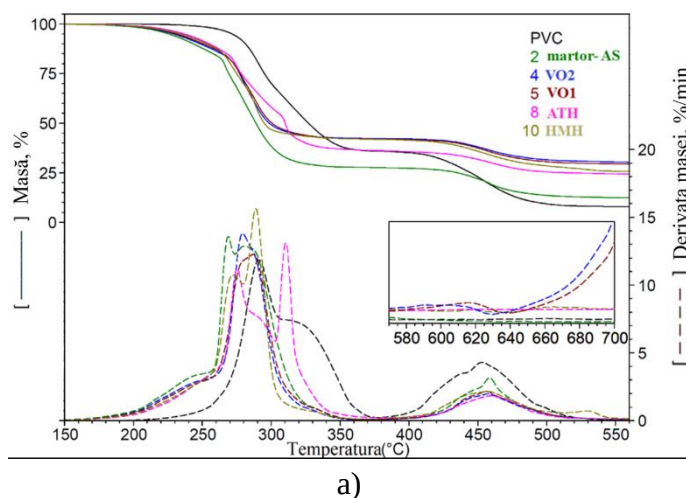


Figura 4.2.3.2. Analiza termogravimetrică pentru compozitele din PVC a) compozite cu acid stearic, b) compozite cu stearat de calciu [65]

În diagramele DSC din **Figura 4.2.3.3. a și b**, deplasarea T_g în cazul probelor este evidentă. Variațiile T_g depind de tipul de agent folosit, dar și de tipul de lubrifiant.

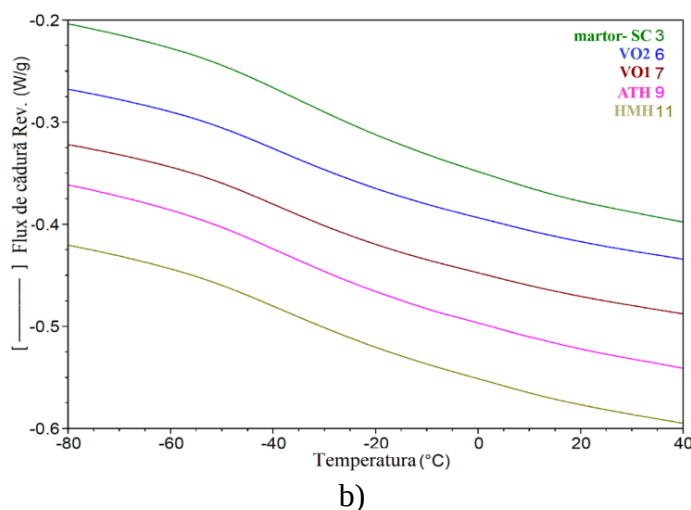


Figura 4.2.3.3. Curbele DSC pentru compozitele din PVC a) cu acid stearic, b) cu stearat de calciu [65]

Efectul încărcării agentului mineral asupra proprietăților dinamo-mecanice s-a studiat. DMA s-a folosit pentru determinarea modulului de stocare și de pierdere.

Când modulul de stocare (E') crește cu încărcarea agentului mineral, de obicei indică că mobilitatea lanțului polimeric este scăzută de prezența agentului de armare/ignifugare [79, 80].

În acest studiu, s-a observat că încorporarea agentului de armare/ignifugare în matricea polimerică scade amortizarea mecanică, **Figura 4.2.3.4. a și b**.

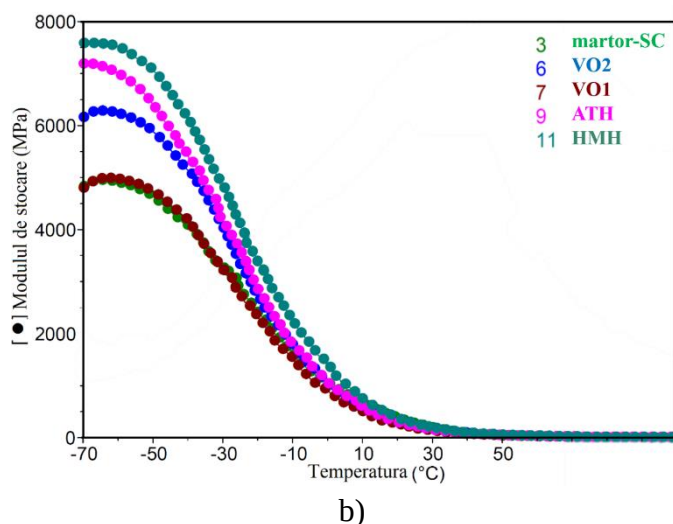


Figura 4.2.3.4. Curbele DMA pentru compozitele din PVC a) cu acid stearic, b) cu stearat de calciu [65]

Pentru a evalua calitatea compozitelor PVC flexibile în aplicații industriale, una dintre cele mai importante proprietăți este rezistența la tracțiune. Se poate observa din **Figura 4.2.3.6. a, b, c și d** că alungirea la rupere și rezistența la tracțiune a probelor testate scade cu încorporarea

agentului mineral în fiecare probă. Această scădere a proprietăților mecanice este atribuită restricției mișcării lanțurilor polimerice [81, 82]. Pentru probele martor se obțin cele mai ridicate valori. Stearatul de calciu asigură proprietăți mecanice mai bune, datorită compatibilității mai mari cu carbonatul de calciu.

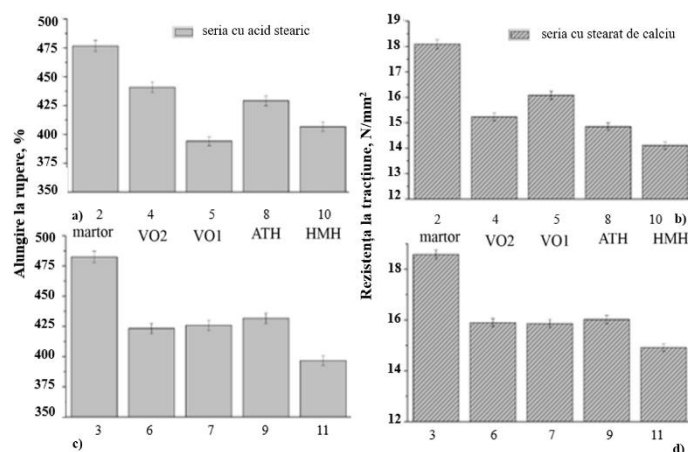


Figura 4.2.3.6. Proprietățile mecanice ale compozitelor din PVC a) alungire la rupere pentru compozitele cu acid stearic, b) rezistența la tracțiune pentru compozitele cu acid stearic, c) alungire la rupere pentru compozitele cu stearat de calciu, d) rezistența la tracțiune pentru compozitele cu stearat de calciu [65]

Valorile LOI ale compozitelor din PVC testate sunt prezentate în **Figura 4.2.3.7. a și b.** Pentru probele martor, 2 și 3, valoarea LOI este situată în jurul valorii 21, astfel că probele pot arde în aer ușor. Așa cum era de așteptat, când se adaugă agenți de armare/ignifugare, valorile LOI cresc.

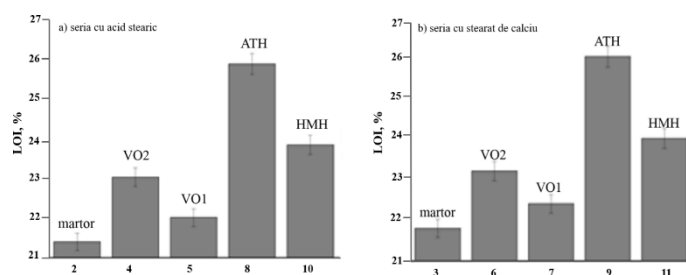


Figura 4.2.3.7. Valorile LOI pentru compozitele PVC a) cu acid stearic, b) cu stearat de calciu [65]

Unghiul de contact este cel mai important parametru folosit pentru a cuantifica hidrofilia suprafețelor solide. În acest sens, necesitatea de a păstra și a spori hidrofobicitatea materialelor compozite, folosite în aplicații exterioare, se referă la stabilitatea pe termen lung în medii umede și conservarea proprietăților ignifuge [92].

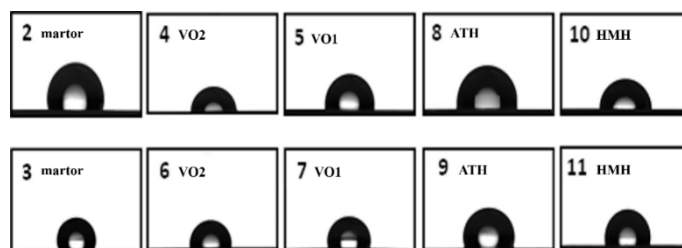
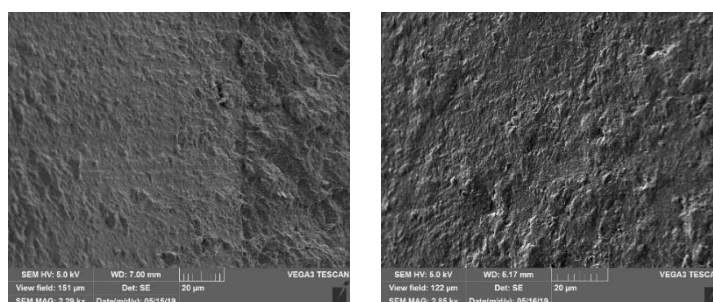


Figura 4.2.3.9. Unghiul de contact pentru seriile de compozite PVC a) cu acid stearic, b) cu stearat de calciu [65]

Pasul final pentru determinarea formulării optime a compozitelor flexibile din PVC ignifuge a fost microscopia electronică de baleiaj.

Așa cum se poate vedea în **Figura 4.2.3.10.**, stearatul de calciu conduce la compozite mai omogene, iar prezența macroporilor este redusă, comparativ cu seriile cu acid stearic. Probele martor, 2 și 3 prezintă numeroase rugozități și pori de dimensiuni mari. În momentul adăugării agenților de armare, respectiv de ignifugare, aglomerările încep să se diminueze, observându-se suprafețe netede în cazul unor probe.



Proba 11-HMH cu stearat de calciu Proba 10-HMH cu acid stearic

Figura 4.2.3.10. Microfotografiile SEM seriilor de compozite PVC a) seriile cu acid stearic, b)seriile cu stearat de calciu [65]

Astfel, prin realizarea acestui studiu s-a atins **primul obiectiv al primei părți a tezei, și anume influența acidului stearic și a stearatului de calciu, utilizați ca lubrifianți, asupra proprietăților compozitelor aditivate cu carbonat de calciu, trihidrat de aluminiu și amestec de hidromagnezită și huntită**, demonstrând faptul că stearatul de calciu este compatibil cu materiile prime folosite pentru obținerea compozitelor din PVC.

În ceea ce privește agentul de ignifugare cel mai eficient s-a dovedit a fi ATH, demonstrat prin analizele DSC și LOI.

Subiectul celui de al doilea studiu se referă la influența naturii plastifiantului și a modului de procesare asupra caracteristicilor compozitelor PVC. Astfel, în acest studiu două tipuri de plastifianți industriali s-au folosit pentru a studia influența lor asupra proprietăților finale ale

compozitelor. Lubrifiantul folosit a fost acidul stearic, cel mai comun și ieftin aditiv folosit în industrie pentru fabricarea cablurilor.

Analizele FTIR sunt asemănătoare studiului prezentat anterior, deoarece nu se creează legături chimice între componente.

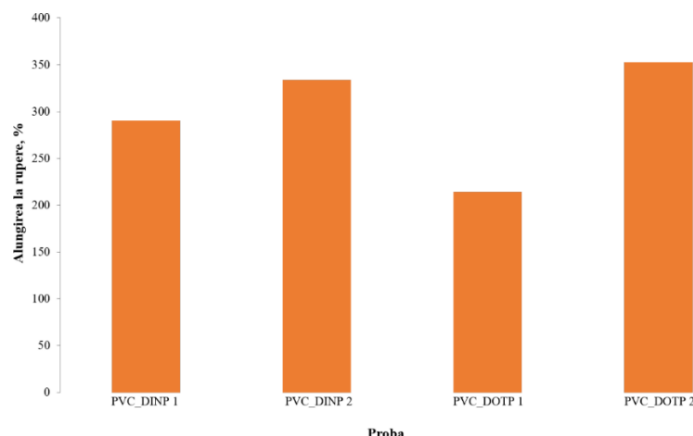
Dintre cele două serii de compozite, s-a observat că seria 2, compozitele trecute de două ori prin extruder prezintă temperaturi de descompunere mai mari, indicând o omogenitate mai bună a materialului, ceea ce este de dorit pentru a preveni descompunerea PVC-ului înaintea procesării.

Astfel, curbele TGA, subliniază faptul că compozitele cu DINP prezintă stabilitate termică similară cu cele cu DOTP, dar un comportament termic mai bun comparativ cu PVC-ul brut sau prima serie de compozite, trecută o singură dată pe extruder.

Tabelul 4.3.3.1. Rezultatele analizei termogravimetrice pentru compozitele PVC [103]

Proba	40 -150 °C	150 – 380 °C		380 – 540 °C		540 – 640 °C		Start	Reziduu LA 700 °C		
	Pierdere masică	Pierdere masică	Tmax ₁	Pierdere masică	Tmax ₂	Pierdere masică	Tmax ₃	Temp	Pierdere masică	(N ₂)	(Aer)
	%	%	°C	%	°C	%	°C	°C	%	%	%
PVC BRUT	0,01	64,19	291	27,85	453,2	0,42	-	274,2	99,99	7,29	0,001
PVC_DINP 1	0,15	51,49	286,4	16,70	458	1,81	620,4	253,7	98,98	28,63	19,48
PVC_DINP 2	0,16	46,73	275,7	16,89	459,1	2,38	597,9	262,8	98,95	32,78	19,76
PVC_DOTP 1	0,08	61,31	284,6	14,43	456,8	1,02	622,1	261,4	99,06	21,22	13,54
PVC_DOTP 2	0,08	49,18	274,3	11,38	453,3	1,56	556,9	261,8	99,10	33,86	26,77

Din proprietățile mecanice se pot vedea diferențele dintre plastifianți. Compozitele cu DINP creșterea rezistenței la tracțiune și a alungirii la rupere este de aproximativ 14 %, iar pentru cele cu DOTP creșterea a fost de aproximativ 65 % pentru a doua trecere. Probele cu DOTP sunt mai eficiente, observându-se creșteri majore ale proprietăților pentru a doua serie de compozite. Îmbunătățirea acestora se datorează creșterii mobilității PVC [106].



b) Alungirea la rupere

Figura 4.3.3.4. Proprietățile mecanice pentru cele două serii de compozite PVC [103]

Compozitele plastificate sunt mai inflamabile decât cele rigide, datorită plastifiantului. Cel mai mare LOI s-a obținut pentru proba PVC_DINP 2, iar cel mai mic pentru PVC_DINP 1. Comparând cele două serii de compozite, cu DINP și DOTP, se poate vedea că cel mai mare LOI este atins atunci când probele sunt trecute de două ori prin extruder. Astfel, probele cu DINP cu două treceri prezintă un LOI de 26%, iar cele cu DOTP de 24,5 %.

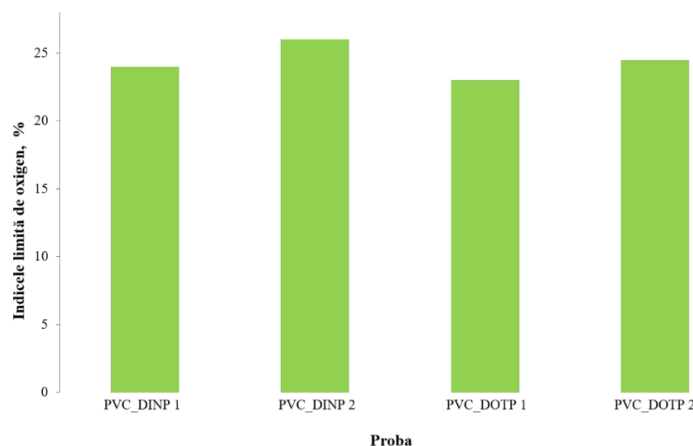


Figura 4.3.3.5. Valorile LOI pentru compozitele PVC [103]

Ultimele determinări făcute probelor din PVC au vizat studiul morfologiei acestora. Așa cum se poate vedea din **Figura 4.3.3.6.**, probele trecute de două ori prin extruder sunt mai omogene. Materiile prime se amestecă mai bine, evitându-se formarea aglomerărilor. Plastifiantul are o influență asupra morfologiei suprafeței de asemenea, probele cu DOTP prezintă o suprafață mai netedă comparativ cu cele cu DINP. Acest lucru sugerează asigurarea compatibilității DOTP cu celelalte materiale.

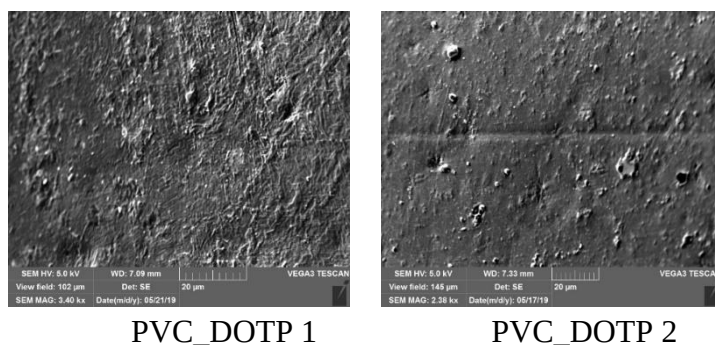


Figura 4.3.3.6. Analizele SEM pentru compozitele PVC

Astfel, ca urmare a studiului efectuat asupra influenței naturii plastifiantului folosit și a modului de procesare utilizat, si anume două treceri prin extruder, se poate concluziona faptul că folosirea plastifiantului DOTP conduce la proprietăți optime pentru obținerea compozitelor din PVC, deoarece acest plastifiant este compatibil cu materiile prime folosite, demonstrat prin analizele de morfologie SEM.

Ca urmare a rezultatelor obținute, **cel de al doilea obiectiv al primei părți, studiul influenței naturii plastifiantului și a modului de procesare asupra proprietăților compozitelor pe bază de PVC, a fost atins**, demonstrându-se avantajul folosirii DOTP ca plastifiant în compozitele PVC și trecerea prin extruder a probelor de două ori pentru o omogenizare mai bună.

Cel de al treilea studiu se bazează pe analiza unor sisteme de ignifugare asupra caracteristicilor compozitelor pe bază de PVC. Cel mai des utilizat este trioxidul de stibiu, însă acesta prezintă toxicitate datorită impurităților conținute, cum ar fi arseniu.

Ca rezultat, obiectivul principal al acestui studiu a fost înlocuirea sau substituția folosirii trioxidului de stibiu. În acest sens, s-au investigat sisteme de ignifugare, ATH, HMH, carbonat de calciu și agenți sinergici, cum ar fi boratul de zinc.

Figura 4.4.3.9. arată rezultatele LOI ale materialelor caracterizate. Așa cum era de așteptat, cea mai mare valoare a LOI este atinsă de proba 5, LOI= 32 %, care conține 5 phr trioxid de stibiu și 5 phr borat de zinc. Se consideră că HMH, din probele 4, 5 și 6 prezintă valori acceptabile ale LOI de aprox. 26 %. Probele cu borat de zinc, conduc la LOI de 27 %, iar probele cu ATH la valori de aprox. 25 %. Astfel, compozitele obținute prezintă valori ale LOI acceptabile pentru a fi considerate compozite cu rezistență la flacără.

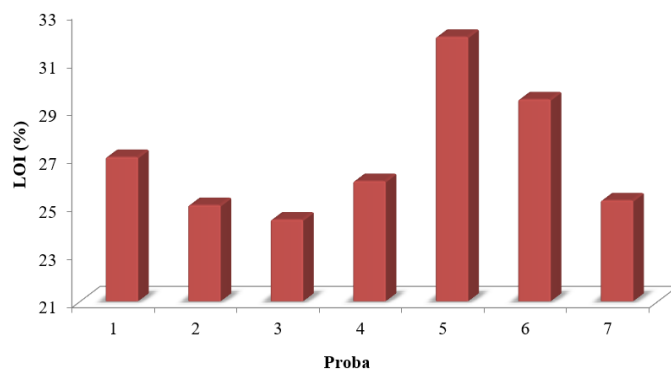


Figura 4.4.3.9. Valorile LOI pentru compozitele PVC

1 - $\text{CaCO}_3(38)\text{-ATH}(30)\text{-Sb}_2\text{O}_3(1,5)\text{-borat de Zn}(1)$, 2 - $\text{CaCO}_3(38)\text{-ATH}(30)\text{-borat de Zn}(1)$, 3 - $\text{CaCO}_3(50)\text{-ATH}(40)\text{-borat de Zn}(1)$, 4 - $\text{HMH}(50)$, 5 - $\text{HMH}(75)\text{-Sb}_2\text{O}_3(5)\text{-borat de Zn}(5)$, 6 - $\text{HMH}(50)\text{-ATH}(30)\text{-borat de Zn}(5)$, 7 - $\text{CaCO}_3(40)\text{-ATH}(40)\text{-borat de Zn}(5)$ [115]

Din microscopia digitală holografică, prezentată în **Figura 4.4.3.10.**, imaginile tridimensionale au fost folosite pentru evaluarea rugozității probelor reprezentative, probele 2-7.

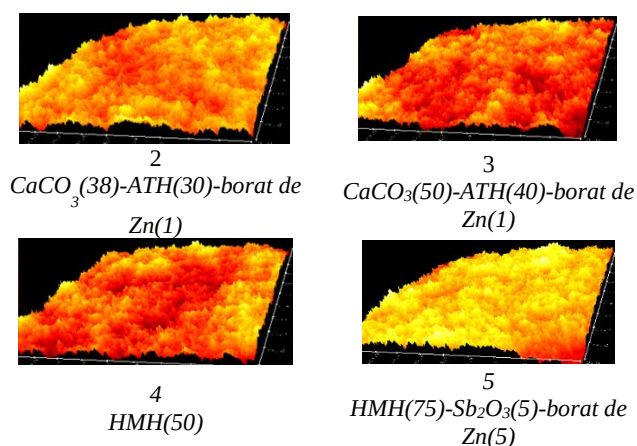


Figura 4.4.3.10. Imaginile tridimensionale ale compozitelor PVC (probele 2, 3, 4, 5, 6 și 7), diferite regiuni de interes (ROI) folosite pentru a calcula parametrii rugozității [115]

Compoziția optimă (satisfăcătoare) din punct de vedere a proprietăților, în care s-a înlocuit Sb_2O_3 , este proba 6.

Astfel în urma rezultatelor obținute se poate concluziona că s-a atins și **cel de al treilea obiectiv al primei părți a tezei de doctorat și anume studiul influenței unor sisteme de ignifugare asupra proprietăților compozitelor pe bază de PVC, scopul final fiind obținerea unor granule cu rezistență ridicată la flacără, fără trioxid de stibiu, care este cancerigen.**

5. Sinteza unor compozite cu matrice poliuretanică

Scopul acestui studiu a fost sinteza spumelor flexibile poliuretanice (SPF) folosind polioli derivați din uleiul din mășline și analiza efectului substituției până la 35 % din polioliul comercial, cu obținerea SPF cu impact scăzut asupra mediului.

Spuma de referință (S. Ref.), folosită pentru compararea proprietăților conține 100 % polioli comercial (ARCOL P1374).

S-a considerat structura uleiului din mășline o trigliceridă a acidului oleic, predominant 83 %. Duplele legături C=C, din ulei au fost convertite în epoxizi pentru a obține uleiul din mășline epoxidat (EOO). Sinteza de EOO a fost urmată de deschiderea ciclului epoxidic cu etanol (EtOH), EOO_EtOH, sau acid acetic (AA), EOO_AA, sau dietilamină (DEA), EOO_DEA, pentru a obține polioli aferenți, conform **Figurii 5.2.1.4**.

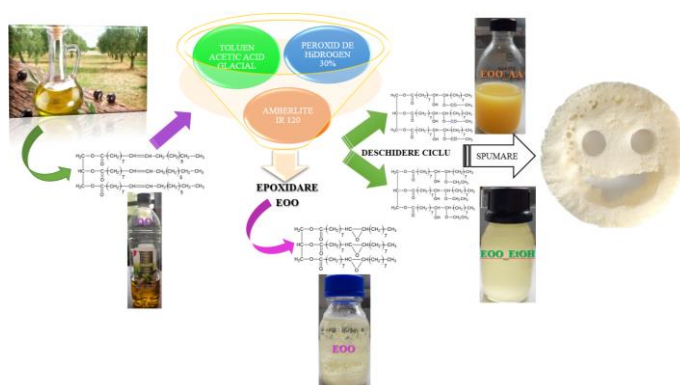


Figura 5.2.1.4. Procesul de sinteză al spumelor flexibile (SPF) [184]

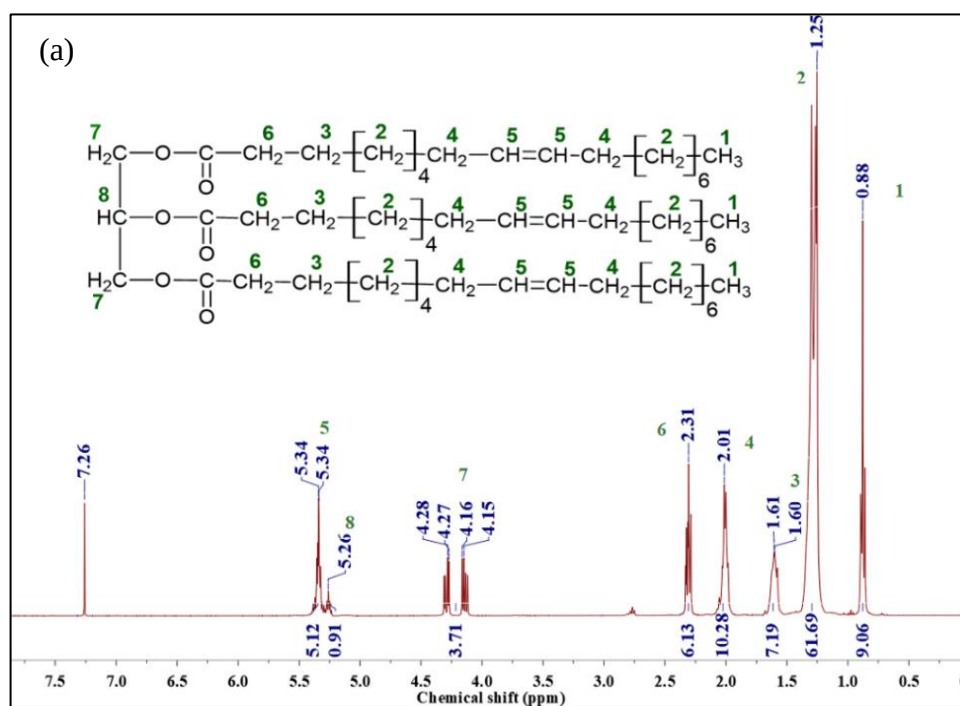
Proprietățile polioliilor sintetizați au fost determinate prin rezonanță magnetică nucleară de proton (^1H RMN), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), cromatografie de excludere a mărimii (SEC), reologie, indice hidroxil.

3 serii diferite de spume au fost obținute. Toate au fost obținute printr-un proces în două etape. Spumele au fost lăsate să crească liber într-un pahar din plastic la temperatura camerei. Prima serie (Seria A) a fost sintetizată din EOO_EtOH, cea de a doua din EOO_AA, iar a treia conține amestec de polioli 1:1 EOO_EtOH și EOO_AA.

Structura celulară a spumelor a fost obținută cu ajutorul microscopului optic. De asemenea s-au determinat și alte proprietăți mecanice, termice și structurale precum densitatea, pierderea histerezei din testele de compresie, DSC, TGA și FTIR.

- **Obținerea polioliilor din uleiul din măsline**

Stabilitatea termică și oxidativă a uleiului din măsline este îmbunătățită prin modificarea chimică, transformând nesaturările din catena uleiului (considerat predominant acid oleic) în grupări epoxidice. Este deja demonstrat în alte studii [186-189] că prezența dublelor legături din lanțul uleiului accelerează degradarea oxidativă. Reacția de epoxidare a fost realizată cu acid peroxoacetic obținut ‘in situ’ așa cum a fost descris mai sus. Epoxidarea ‘in situ’ este caracterizată de două reacții principale: prima reacție este formarea acidului peroxoacetic catalizată acid, din acid acetic și peroxid de hidrogen, iar cea de a doua este formarea epoxizilor, epoxidarea dublelor legături din ulei cu acidul peroxoacetic format anterior, necatalizată. În același timp, o gamă largă de produși secundari se pot forma, cum ar fi deschiderea ciclului epoxidic urmată de dimerizare [190-192]. Conform altor studii cu rezultate relevante raportul molar pentru epoxidarea OO a fost 1:0,5:1,5 – duble legături:din OO:acid acetic:peroxid de hidrogen [189-192]. Potrivit spectrului RMN prezentat în **Figura 5.2.3.2. a și b**, 85 % din C=C legăturile duble din OO au fost transformate în epoxizi, conform scăderii ariei integralei a semnalului pentru protonii vinilici de la dublele legături $\delta=5,34$ ppm și apariția semnalului epoxi la $\delta=2,91$ ppm. Acest procent de 85 % reprezintă selectivitatea procesului.



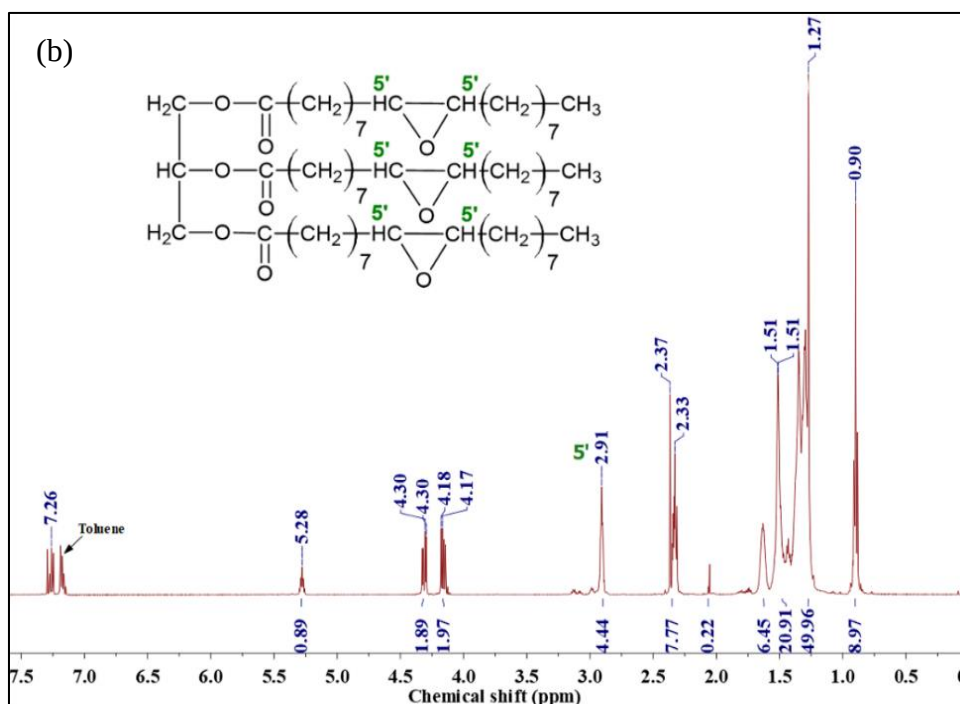


Figura 5.2.3.2. Spectre ^1H RMN pentru OO a) și EOO b)

Al doilea pas pentru obținerea polioliilor este deschiderea ciclului epoxidic a EOO cu AA, EtOH și DEA. Rezultatele calculate din RMN au indicat o selectivitate de 98 % pentru EtOH, 72 % pentru AA și 50 % pentru DEA.

Vâscozitatea la temperatura camerei, indicele de hidroxil (I_{OH}), M_n și M_w ale OO, EOO și polioliilor folosiți în formulările SPF au fost determinate și sunt prezentate în **Tabelul 5.2.3.1.** Se poate observa că vâscozitatea crește cu creșterea masei moleculare, confirmând realizarea reacției de epoxidare cu succes.

Diferența dintre valoarea teoretică a I_{OH} (calculată pentru o selectivitate de 100 %) și valoarea experimentală determinată prin analiză, confirmă diferența de selectivitate calculată din RMN. Reacțiile secundare care au loc în special după deschiderea ciclului epoxidic se referă la oligomerizare, iar acest lucru poate explica diferența I_{OH} dintre polioli. EOO_AA a fost sintetizat în condiții mai acide, care au favorizat oligomerizarea epoxidului. Această supoziție a fost confirmată de masele moleculare determinate din SEC. Peak-urile dominante ale EOO_AA și EOO_EtOH corespund derivaților hidroxilici ai EOO. Peak-urile mici și largi observate în cromatograme corespund dimerilor și trimerilor rezultați în timpul reacțiilor de deschidere a ciclului ale EOO.

Tabelul 5.2.3.1. *Proprietățile fizice ale OO, EOO și ale polioliilor folosiți în formulările spumelor*

Poliol	I _{OH} th	I _{OH} exp	Vâscozitate la 25 °C, mPa·s	M _n	M _w	M _w teoretic	PDI
OO	-	-	70	878	902	884	1,028
EOO	-	-	170	973	994	932	1,021
EOO_AA	112	99,43	2489	1190	1236	1112	1,039
EOO_EtOH	120	134,25	375	1033	1055	1070	1,022
EOO_DEA	153	86	2500	1067	1096	1099	1,027
ARCOL P1374	-	27	1170	10129	10270	-	1,014

Spectrele FTIR din **Figura 5.2.3.5.** confirmă finalizarea reacției de epoxidare și a reacțiilor de deschidere a ciclului. Uleiul din măsline și derivații prezintă benzi caracteristice trigliceridelor.

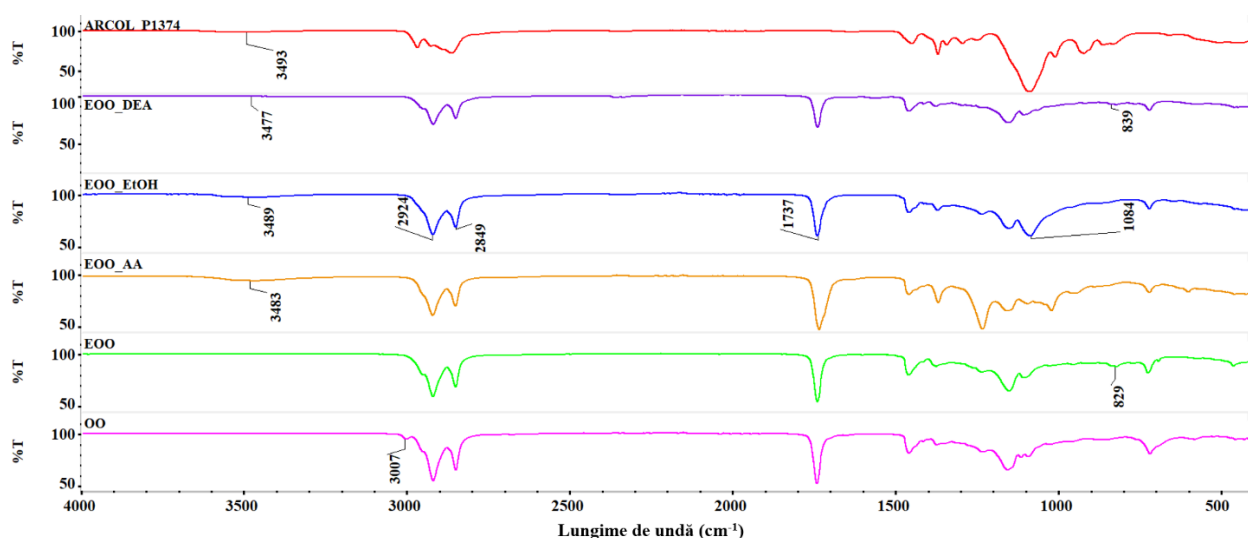
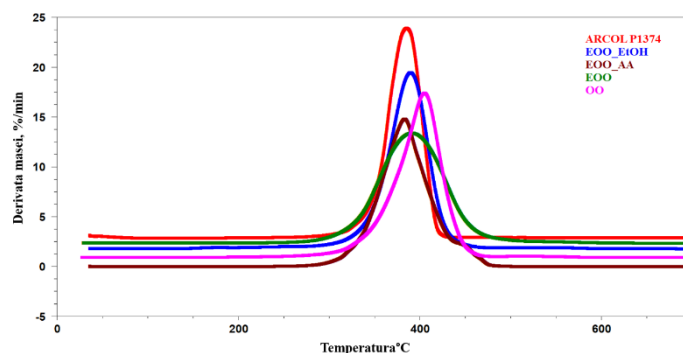


Figura 5.2.3.5. *Spectrele FTIR pentru OO, EOO și polioli*

Proprietățile termice ale polioliilor sunt de asemenea prezentate. Pierderea masică și rezultatele DTG sunt prezentate în **Figura 5.2.3.6.** Pentru reacția de epoxidare s-a deplasat temperatura de degradare maximă de la 322 °C pentru OO la 332 °C pentru EOO.

Pentru polioli, degradarea maximă este diferită. Pentru poliolul comercial este la 310 °C, în timp ce pentru EOO_AA este 336 °C, 304 °C pentru EOO_EtOH, iar pentru EOO_DEA începe după 380 °C. Pentru probele cu DEA nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare, astfel că aceste grafice nu vor fi prezentate.



b) Derivata pierderii masice pentru polioli, EOO și OO

Figura 5.2.3.6. Analizele termogravimetrice pentru polioli, EOO și OO

Termogramele calorimetriei diferențiale de baleaj pentru polioli din ulei diferă semnificativ unele de celelalte și față de OO. Curbele DSC au furnizat o importanță evidență în ceea ce privește existența fazelor cristaline din uleiul din măsline și derivați, lucru care explică creșterea vâscozității după fiecare pas realizat. Termogramele prezintă temperaturile de cristalizare și topire ale materialelor analizate. OO prezintă cea mai scăzută temperatură, -47 °C.

Tabelul 5.2.3.2. Punctele de topire și cristalizare pentru polioli, uleiul epoxidat și uleiul din măsline

Numele probei	Temperatura de topire, °C	Temperatura de cristalizare, T _{C1} , °C	Temperatura de cristalizare, T _{C2} , °C
OO	-47	-6	-
EOO	-16	-7	-18
EOO_AA	-29	-41	-10
EOO_ETOH	-20	-10	-19
EOO_DEA	-16	-71	-14
ARCOL P 1374	-15	-68	-

- **Obținerea SPF din polioli pe bază de ulei din măsline**

După sinteza și analiza poliolilor, a fost realizat procesul de spumare.

Toate spumele flexibile au fost sintetizate folosind metoda în doi pași. Spumele au fost obținute prin amestecarea a două soluții A și B, folosind un pahar din plastic.

Compoziția părții A: polioli, catalizatorii, apa și surfactantul a fost amestecată folosind un agitator mecanic pentru 2 min la 2000 rpm.

Compoziția părții B conține diizocianatul și este adăugată rapid în compoziția părții A și amestecată riguros pentru 5 s, apoi spuma este lăsată să crească liber.

Spumele au fost lăsate la temperatura camerei pentru 24 h înainte de analiză. Polioliul din petrol a fost înlocuit masic treptat de către polioliul din uleiul vegetal.

Indicele de izocianat a fost menținut constant ($II=90$) în toate formulările. În acest sens, toate grupările hidroxil reactive (din apă și din polioli) s-au luat în calcul pentru determinarea cantității de diizocianat. Cantitatea maximă de polioli din ulei a fost de 35 %.

S-a încercat și înlocuirea totală, sau în cantități mai mari a polioliului comercial, dar reacțiile de gelifiere și spumare nu erau echilibrate cu cantitățile de catalizatori stabilite, astfel că spumele rezultate nu erau acceptabil pentru analize ulterioare.

Surfactantul, catalizatorul de gonflare și de gelifiere au fost setate la 0,15, 0,1 și 0,28 părți masice (pbw), pentru toate spumele.

Analizele FTIR confirmă prezența grupării uretan. În **Figura 5.2.3.8.** sunt spectrele SPF sintetizate. În grafice sunt reprezentate spumele cu procent maxim de polioli din ulei vegetal și spuma de referință.

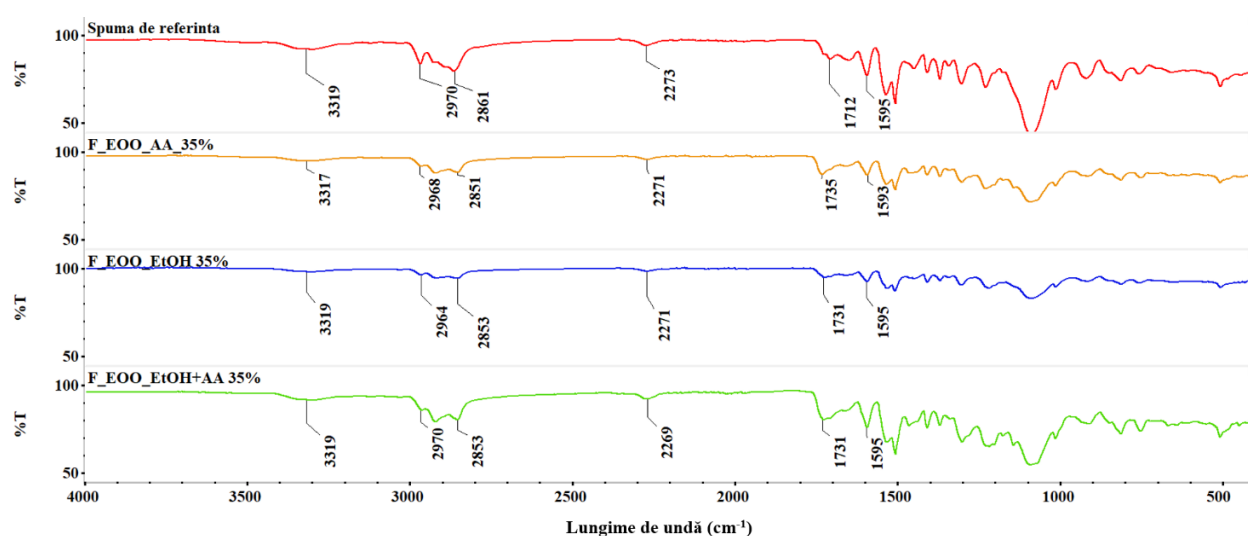


Figura 5.2.3.8. Spectrele FTIR ale SPF

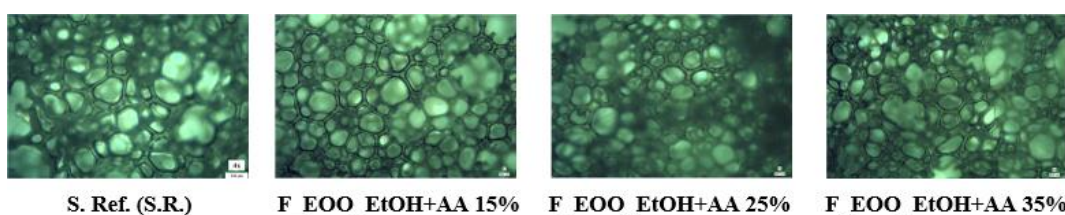
Măsurătorile de densitate, dimensiunea celulelor și histereza spumelor sunt prezentate în **Tabelul 5.2.3.7.**

Tabelul 5.2.3.7. Densitatea, dimensiunea celulelor și histereza SPF sintetizate

Denumirea spumei	ρ , kg/m ³	SD	SE	Dim. cel. (μ m)	SD	SE	Pierdere histerezei %
S. Ref.	51	± 9	± 4	124	± 9	± 2	52
F_EOO_AA 15%	48	± 8	± 4	109	± 14	± 3	55
F_EOO_AA 25%	41	± 3	± 2	115	± 20	± 4	56
F_EOO_AA 35%	54	± 6	± 4	119	± 14	± 3	60
F_EOO_EtOH 15%	53	± 10	± 5	100	± 13	± 4	55
F_EOO_EtOH 25%	62	± 15	± 9	130	± 20	± 5	57
F_EOO_EtOH 35%	74	± 11	± 5	140	± 16	± 3	58
F_EOO_EtOH+AA 15%	54	± 7	± 3	112	± 11	± 2	56
F_EOO_EtOH+AA 25%	51	± 2	± 1	114	± 12	± 2	64
F_EOO_EtOH+AA 35%	56	± 2	± 1	120	± 18	± 4	66

Valorile densității spumelor este mai mare comparativ cu spuma de referință (S. Ref.), datorită indicilor de hidroxil mai mari ai polioliilor din ulei și a maselor moleculare. Toate seriile de spume respectă aceeași tendință, densitatea crește cu cantitatea de bio-poliol. Aceeași predispoziție este observată în studiile efectuate pe polioli din uleiul din soia [210, 211].

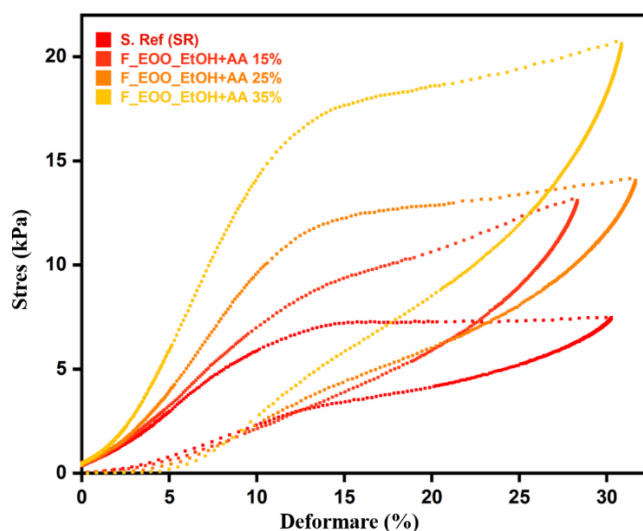
În **Figura 5.2.3.9.** sunt prezentate microgramele optice ale SPF sintetizate. Este evidentă structura celulelor deschise pentru fiecare spumă. Dimensiunea celulelor crește cu creșterea cantității de bio-poliol. A treia serie, cu bio-polioli amestecați este omogenă, având dimensiunea celulelor apropiată (112-120 μm), relativ apropiată de spuma de referință (124 μm). Această serie cu bio-polioli amestecați (50% EOO_AA și 50% EOO_EtOH) prezintă dimensiuni și formă regulate ale celulelor. Mai mult decât atât, densitatea este în același interval (51-56 kg/m^3).



c) Seria 3: Spuma de referință, F_EOO_EtOH+AA 15%, F_EOO_EtOH+AA 25%, F_EOO_EtOH+AA35%

Figura 5.2.3.9. Micrograficele optice ale SPF

A treia serie de spume, conduce la formarea unei rețele uretanice strânsă cu conținut de celule închise și omogenitate bună. F_EOO_EtOH+AA prezintă valorile histerezei între 56 și 66 %. În afara uniformității celulelor aceste spume prezintă de asemenea proprietăți mecanice bune.



c) Seria 3: Spuma de referință, F_EOO_EtOH+AA 15%, F_EOO_EtOH+AA 25%, F_EOO_EtOH+AA35%

Figura 5.2.3.10. Comportarea histerezei mecanice măsurată în modul compresie pentru toate seriile de SPF investigate

Stabilitatea termică a SPF este controlată de aditivi, reactanți și condițiile de lucru. Se cunoaște faptul că descompunerea grupării uretanice corespunde primei etape de degradare [227], care este legată cu disocierea izocianatului și alcoolului, formarea aminelor primare și secundare și CO₂ [228]. Descompunerea legăturii ester/eter prin ruperea lanțului are loc în a doua etapă de degradare [227]. A treia etapă de degradare, la temperaturi considerabil ridicate (cca 540 °C) poate fi asociată cu ruperea legăturilor C-C din lațul polimeric [228]. Cele 3 mari etape de degradare se pot observa în toate seriile de spume. Un alt aspect ce poate fi observat este faptul că cantitatea de bio-poliol nu influențează stabilitatea termică.

Temperatura de tranziție sticloasă a rețelelor SPF a fost determinată din rezultatele DSC. Rezultatele arată faptul că nu există schimbări semnificative în ceea ce privește T_g pentru spumele sintetizate. T_g apare în jurul valorii de 60 °C pentru toate spumele. Rezultatele sunt prezentate în **Tabelul 5.2.3.8.**, alături de rezultatele TGA.

Tabelul 5.2.3.8. Proprietățile termice ale SPF sintetizate

Proba	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C	Pierdere masică max. (a doua etapă), %	T _g , °C
S. Ref. (S.R.)	302	389	488	71	58
F_EOO_AA 15%	298	395	478	65	60
F_EOO_AA 25%	296	400	475	66	59
F_EOO_AA 35%	294	404	474	65	60
F_EOO_EtOH 15%	297	394	485	71	56
F_EOO_EtOH 25%	298	402	478	71	61
F_EOO_EtOH 35%	298	405	480	70	56
F_EOO_EtOH+AA 15%	300	395	482	66	61
F_EOO_EtOH+AA 25%	299	401	476	61	60
F_EOO_EtOH+AA 35%	295	404	474	64	55

Concluziile rezultate din experimentele realizate permit selectarea spumelor F_EOO_EtOH+EOO_AA ca fiind spume ecologice optime pentru aplicații în industria saltelelor și a tapițeriilor, datorită testelor de compresie bune, densități potrivite acestui domeniu, uniformității dimensiunii celulelor și a temperaturilor de degradare.

Astfel, s-au îndeplinit cele patru obiective specifice părții a doua:

1. Studiul procesului de obținere a uleiului din măsline epoxidat;
2. Studiul procesului de obținere a polioliilor din uleiul din măsline epoxidat;
3. Sinteza unor spume PU flexibile utilizând polioli și amestecuri de polioli sintetizați din uleiul din măsline epoxidat ;
4. Caracterizarea spumelor PU flexibile în vederea stabilirii unei formulări optime.

6. Concluzii generale

În urma cercetărilor realizate pentru elaborarea prezentei teze de doctorat *„Materiale compozite pe bază de matrici termoplastice și termoreactive cu impact scăzut asupra mediului”*, se pot formula următoarele concluzii generale:

✓ Capitolul 4 prezintă rezultatele cercetărilor referitoare la obținerea compozitelor pe bază de PVC.

✓ Subcapitolul 4.2 tratează problematica obținerii de compozite flexibile ignifuge.

Cel mai eficient agent de ignifugare este ATH, iar carbonatul de calciu este benefic pentru scăderea valorii T_g și optimizarea proprietăților mecanice (elasticitatea, alungirea la rupere și rezistența la tracțiune).

De asemenea, stearatul de calciu, utilizat ca lubrifiant, constituie varianta optimă, deoarece asigură o compatibilitate mai bună a materiilor prime (demonstrată prin analize SEM), determină creșterea hidrofobicității și conduce la granule omogene, cu proprietăți fizico-chimice superioare care le recomandă pentru aplicații în industria cablurilor electrice.

✓ Subcapitolul 4.3 este dedicat studiului naturii plastifiantului și a modului de procesare asupra caracteristicilor compozitelor flexibile din PVC.

Omogenitatea probelor (demonstrată prin analiza SEM) a arătat importanța modului de obtinere a granulelor de PVC. Cele mai omogene sunt granulele obținute prin două treceri prin extruder.

Ca urmare, compozitele obținute cu DOTP ca plastifiant și obținerea granulelor prin două treceri prin extruder prezintă proprietăți optime cu potențiale aplicații la izolarea cablurilor electrice.

✓ Subcapitolul 4.4 prezintă datele obținute privind influența unor sisteme de ignifugare asupra caracteristicilor compozitelor pe bază de PVC.

Studiul unor sisteme de ignifugare asupra caracteristicilor compozitelor pe bază de PVC a scos în evidență faptul că utilizarea unui amestec de ATH cu borat de zinc practic poate înlocui cu succes utilizarea în acest scop a Sb_2O_3 în formulările pentru obținerea granulelor ignifuge. Prin aceasta se obțin „granule verzi” lipsite de Sb_2O_3 care este cancerigen. Se prezintă în același timp efectul benefic al celorlalte componente asupra caracteristicilor principale ale granulelor obținute.

✓ În capitolul 5 Partea a doua a lucrării debutează cu o scurtă introducere asupra analizei informațiilor prezentate în literatura de specialitate. Se prezintă o clasificare a spumelor

poliuretanice și se trece în revistă principalele materii prime și materiale utilizate la sinteza acestora (polioli, catalizatori, surfactanți siliconici, etc.).

✓ Subcapitolul 5.2 tratează problematica sintezei poliolilor din ulei din măsline epoxidat.

Sinteza poliolilor necesită trei pași: epoxidarea uleiului de măsline, deschiderea ciclului epoxidic pentru obținerea poliolilor și sinteza spumelor poliuretanice pe baza acestora.

Epoxidarea uleiului din măsline este o premieră și s-a realizat prin oxidarea acestuia cu un amestec de acid acetic cu apă oxigenată în prezența Amberlite IR 120 în calitate de catalizator. Reacția s-a produs în mediu de toluen.

Întrucât obținerea unor spume utilizând numai polioli din uleiul din măsline nu a condus la rezultate corespunzătoare, pentru a evidenția influența poliolilor asupra caracteristicilor spumelor poliuretanice flexibile, s-au utilizat amestecuri cu un polioli industrial. În aceste amestecuri procentul de polioli obținut din uleiul din măsline a variat între 15 și 35%.

Rezultatele mai slabe, obținute numai cu polioli rezultați din uleiurile din măsline, se datorează probabil raportului nesatisfăcător dintre indicele epoxi și masa moleculară a poliolului (cu alte cuvinte, concentrației de grupări epoxidice).

✓ În paragraful 5.2.2 sunt prezentate materiile prime și materialele utilizate pentru sinteză, caracteristicile acestora și modul de lucru pentru sinteza uleiului din măsline epoxidat, a poliolilor și a spumelor flexibile.

Concluziile obținute în urma studiilor întreprinse pentru sinteza spumelor flexibile pe bază de ulei din măsline sunt: impactul major asupra proprietăților materialelor sintetizate și caracterul de plastifiant, al poliolului obținut din uleiul din măsline, care determină scăderea Tg.

Spumele prezintă caracteristicile similare cu ale spumelor de referință, fapt ce indică posibilitatea utilizării industriale în domeniul saltelelor și a tapițeriei. Astfel, se poate concluziona că spumele F_EOO_EtOH+EOO_AA prezintă proprietăți optime pentru utilizarea lor în industria saltelelor și a tapițeriilor, datorită rezultatelor bune obținute în urma testelor de compresie, densităților potrivite acestui domeniu, uniformității dimensiunii celulelor și a temperaturilor de degradare mai ridicate.

7. Extras de bibliografie

27. M. Biron, Thermoplastics: Economic Overview. In Material Selection for Thermoplastic Parts, William Andrew Publishing, 2016,77–111, Oxford
37. E. K. Petrovic, L. K. Hamer, Improving the Healthiness of Sustainable Construction: Example of Polyvinyl Chloride (PVC), Buildings, 8(28), 2018
65. **A. E. Coman, A. R. Gabor, S. Stoian, C. A. Nicolae, V. Raditoiu, I. C. Gifu, T. V. Iordache, Gh. Hubca, New Formulations of Flame-retardant Flexible Polyvinylchloride Composites, Mat. Plast., 56(3), 2019, 568-577**
103. **A. E. Coman, A. R. Gabor, C. A. Nicolae, V., Raditoiu Gh. Hubca, T.-V. Iordache, The Influence of Plasticizer Nature and of Processing Mode Upon the Characteristics of Flexible Poly(vinyl chloride) Composites, Mat. Plast. , 56(4), 2019, 845-851**
115. **A. E. Coman, A. R. Gabor, V. Raditoiu, C. A. Nicolae, T. V. Iordache , Gh. Hubca, M. Mihailescu, A study for a class of flame retardant systems based on thermal, optical and mechanical analysis, U.P.B. Sci. Bull., Series A, 81(4), 2019**
159. New Insight on the Study of the Kinetic of Biobased Polyurethanes Synthesis Based on Oleo-Chemistry, Julien Peyrton 1, Clémence Chambaretaud 1,2 and Luc Avérous Molecules 2019, 24, 4332; doi:10.3390/molecules24234332
167. J. Peyrton, C. Chambaretaud, A. Sarbu, L. Averous, Biobased Polyurethane foams based on new polyols architectures from microalgae oil, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10.1021/acssuschemeng.0c03758
184. **A. E. Coman, J. Peyrton, Gh. Hubca, A. Sarbu, A. R. Gabor, C. A. Nicolae, T. V. Iordache, L. Averous, Synthesis and characterization of renewable polyurethane foams using different biobased polyols from olive oil, European Polymer Journal, 149, 2021**
189. C. Carré, Y. Ecochard, S. Caillol, L. Averous, From the Synthesis of Biobased Cyclic Carbonate to Polyhydroxyurethanes: A Promising Route towards Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes, ChemSusChem, 12 (15), 2019, <https://doi.org/10.1002/cssc.201900737>
208. P. Furtwengler, R.Perrin, A. Redl, L. Avérous, Synthesis and characterization of polyurethane foams derived of fully renewable polyester polyols from sorbitol, European Polymer Journal, 97 2017, 319–327
228. A. Prociak, E. Malewska, M. Kurańska, S. Bąk, P. Budny, Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-polyols obtained with the use of different oxirane ring opener Industrial Crops & Products, 69(77), 2018, 115