



UNIVERSITATEA “POLITEHNICA”
BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ
ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR
ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE
CHIMICĂ



TEZĂ DE DOCTORAT

**MATERIALE COMPOZITE POLIMERICE ARMATE CU
FIBRE AVÂND PROPRIETATEA DE AUTO-REPARARE**

**FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITE MATERIALS
WITH SELF-HEALING PROPERTIES**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Autor: ing. Ionuț-Sebastian VINTILĂ

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Horia IOVU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte			
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Horia IOVU	de la	Univ. “Politehnica” din București
Referent	Conf. dr. ing. Paul Octavian STĂNESCU	de la	Univ. “Politehnica” din București
Referent	Prof. dr. ing. Sorina Alexandra GÂREA	de la	Univ. “Politehnica” din București
Referent	Prof. dr. ing. Cătălin Zaharia	de la	Univ. “Politehnica” din București

București, 2022

CUPRINS

ABREVIERI, NOTAȚII ȘI SIMBOLURI.....	4
CAPITOLUL 1	5
MOTIVAȚIA TEMEI ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT	5
1.1. Considerații generale	5
1.2. Motivație și obiective	5
1.3. Structura tezei	6
CAPITOLUL 2.....	9
STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL MATERIALELOR CU PROPRIETĂȚI DE AUTO-REPARARE	9
CONTRIBUȚII ORIGINALE	10
CAPITOLUL 3.....	10
CONTRIBUȚII PRIVIND METODELE DE SINTEZĂ ȘI INTEGRARE ÎN MATRICEA EPOXIDICĂ A SISTEMELOR DE AUTO-REPARARE SUB FORMĂ DE MICROCAPSULE	10
3.1. Dezvoltarea sistemului de auto-reparare PUF-DCPD	10
3.2. Dezvoltarea sistemului de auto-reparare ENB	11
3.3. Analize microstructurale și termo-mecanice ale sistemelor dezvoltate.....	12
3.3.1. Analize microstructurale	12
3.3.2. Analize termo-mecanice ale sistemelor dezvoltate	14
3.4. Analize privind stabilitatea termică a sistemelor de auto-reparare dezvoltate	16
3.5. Analize privind metodele de integrare a sistemelor de auto-reparare dezvoltate.....	17
3.5.1. Integrare prin dispersie magnetică	17
3.5.2. Integrare prin ultrasonare	18
3.6. Analize microstructurale ale metodelor de dispersie.....	18
3.7. Evaluarea metodelor de dispersie prin teste mecanice de încovoiere în trei puncte .	19
CAPITOLUL 4.....	20
CONTRIBUȚII PRIVIND METODELE DE SINTEZĂ ȘI INTEGRARE ÎN MATRICEA EPOXIDICĂ A SISTEMELOR DE AUTO-REPARARE SUB FORMĂ DE REȚEA MICROVASCULARĂ.....	20
4.1. Dezvoltarea sistemului microvascular	20
4.2. Analize microstructurale și termo-mecanice ale sistemului microvascular	21
4.3. Evaluarea proprietăților de auto-reparare prin teste de încovoiere în trei puncte	21
4.4. Analize microstructurale.....	23
CAPITOLUL 5.....	25
CONTRIBUȚII PRIVIND EFECTUAREA ANALIZELOR NUMERICE CU ELEMENTE FINITE ASUPRA STĂRII DE TENSIUNE A MATRICEI POLIMERICE	25
5.1. Efectul prezenței sistemelor de auto-reparare asupra stării de tensiune	25
CAPITOLUL 6.....	27
CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR DE AUTO-REPARARE A MATERIALELOR COMPOZITE POLIMERICE CE CONȚIN SISTEME DE AUTO-REPARARE MICROÎNCAPSULATE	27
6.1. Evaluarea proprietăților de auto-reparare prin teste de încovoiere în trei puncte	27
6.1.1. Efectuarea testelor mecanice de încovoiere în trei puncte	28
6.2. Evaluarea proprietăților de auto-reparare prin realizarea testelor de impact.....	31
6.3. Analiza dimensională a zonei impactate	36
CAPITOLUL 7.....	38
CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR DE AUTO-REPARARE A MATERIALELOR COMPOZITE POLIMERICE CE CONȚIN SISTEMUL DE AUTO-REPARARE MICROVASCULAR	38

7.1. Fabricarea epruvetelor de încovoiere în trei puncte	38
7.2. Efectuarea testelor mecanice și evaluarea proprietăților de auto-reparare	38
CAPITOLUL 8	41
CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE.....	41
8.1. Concluzii generale	41
8.2. Gradul de noutate.....	44
8.3. Contribuții originale	45
8.4. Perspective de dezvoltare ulterioară	45
LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE	46

ABREVIERI, NOTAȚII ȘI SIMBOLURI

Abrevieri

ASTM	Societatea Americana pentru Testare si Materiale
CFRP	Polimer ranforsat cu fibre de carbon
CNT	Nanotuburi de carbon
DA	Diels-Alder
DCPD	Diciclopentadienă
DMA	Analize termomecanice
DMF	Dimetil formamină
DSC	Calorimetrie cu scanare diferențială
DTA	Analiza termica diferențială
E	Modul de elasticitate
EDX	Spectroscopie cu raze X cu dispersie energetică
EMMA	Etilen metil metacrilat
ENB	Etilen norbornenă
F	Forța de încărcare la rupere
FRP	Polimer ranforsat cu fibre
FT-IR	Spectroscopia în infraroșu
GFRP	Polimer ranforsat cu fibre de sticlă
INCD	Institut Național de Cercetare-Dezvoltare
ISI	Institutul pentru Informații Științifice
ISO	Organizația Internațională de Standardizare
MUF	Melamină uree formaldehidă
MWCNT	Nanotuburi de carbon cu pereți multipli
PAN	Poliacrilonitril
PEEK	Polieter eter cetonă
PMMA	Polimetil metacrilat
PUF	Poliuree formaldehidă
PVA	Alcool polivinilic
ROMP	Polimerizarea metatezei cu deschidere a inelului
SEM	Microscopie electronică de baleiaj
SLS	Sodiu lauril sulfat
TEM	Microscopie electronică de transmisie
Tg	Temperatura de tranziție vitroasă
TGA	Analize termogravimetrice
UF	Uree formaldehidă

CAPITOLUL 1

MOTIVAȚIA TEMEI ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

1.1. Considerații generale

Tendința actuală în industria aeronautică este de a crea structuri cu performanțe tot mai ridicate, utilizând materiale noi cu proprietăți deosebite și mult superioare materialelor tradiționale ce nu pot îndeplini în totalitate cerințele actuale ale industriilor de top. De asemenea, dezvoltarea producției globale și a nivelului de trai a fost influențată de o serie de factori ce includ și dezvoltarea materialelor de-a lungul istoriei.

Industria aerospațială este un domeniu în care greutatea minimă și rezistența crescută sunt elemente esențiale (elemente ce se transpun în faza de proiectare în factorul de siguranță), aceasta reprezentând încă de la începuturile sale un domeniu de avangardă în tehnica mondială, în care au fost utilizate cele mai noi rezultate ale progresului tehnologic și cele mai performante materiale. De asemenea, în cadrul acestei industrii dezvoltarea de materiale cu proprietăți mecanice îmbunătățite și masă mică progresează împreună cu un management de control și prevenire a posibilelor defecte ce pot apărea în timpul utilizării ca urmare a expunerii la solicitări mecanice. Acest concept se bazează pe ideea că deteriorarea unui material nu este problematică atâta timp cât acesta este contracarată printr-un proces autonom, de "gestionare" sau "vindecare" a defectelor. Defectele nu implică în mod necesar o pierdere totală a funcționalității sistemului, ci mai degrabă o degradare a acestuia față de nivelul funcționării sistemului în mod ideal.

Pentru evitarea procesului de cedare/deteriorare a materialului, domeniul ingineria materialelor s-a concentrat pe dezvoltarea de soluții pentru diminuarea propagării fisurilor, astfel proiectându-se materiale cu proprietăți de auto-reparare ("self-healing").

Astfel, prezenta lucrare abordează o tematică de actualitate, și anume studierea procesului de auto-reparare a materialelor compozite polimerice armate cu fibre. Obiectivul general al tezei este de a investiga sisteme cu proprietăți de auto-reparare pentru materialele compozite care să conducă la creșterea duratei de viață a structurilor în cazul degradării acestora prin apariția microfisurilor. Prin activarea sistemelor polimerice cu caracter auto-reparator integrate în structura de bază (matricea polimerică) are loc blocarea in-situ încă din stadiul incipient al fenomenelor de degradare ale materialului, eliminând defectele la nivel microscopic și restaurând (cel puțin parțial) proprietățile structurale ale materialului, evitându-se degradarea structurii respective. Structurile fabricate din materiale ce prezintă proprietăți de auto-reparare sunt caracterizate prin performanțe și durabilitate ridicate în timpul funcționării, aceste aspecte având o influență asupra unor factori economici și nu numai, contribuind la: reducerea consumului de materii prime și energie asociate cu înlocuirea componentei, optimizarea costurilor de mentenanță, creșterea siguranței prin minimizarea riscurilor de defectare totală în fața unei solicitări neprevăzute, etc.

1.2. Motivație și obiective

Teza de doctorat are ca obiectiv general să contribuie la dezvoltarea și implementarea de materialele compozite polimerice cu proprietăți de auto-reparare care pot fi cu ușurință translatate spre industria aerospațială, vizând prelungirea duratei de viață a structurilor. Din

moment ce materialele compozite polimerice își găsesc cu ușurință aplicabilitatea în marile domenii de interes, dezvoltarea unor astfel de sisteme este considerată o opțiune importantă pentru a le îmbunătăți și pentru a oferi pieței produse mai competitive care să răspundă normelor de mediu actuale. Implementarea unor astfel de materiale și structuri se translatează direct către reducerea timpilor de mentenanță și implicit a factorului economic. Prin urmare, prezenta lucrare de doctorat își propune dezvoltarea unor sisteme de auto-reparare ce pot fi integrate în compozite stratificate pentru fabricarea structurilor primare și secundare a industriei aerospațiale și nu numai.

În continuare sunt prezentate obiectivele specifice ale tezei de doctorat:

- Analize aprofundate privind aplicativitatea sistemelor de auto-reparare materialelor polimerice și compozite polimerice;
- Dezvoltarea și evaluarea proceselor de sinteza a sistemelor de auto-reparare sub formă de microcapsule cu diferiți agenți de reparare;
- Dezvoltarea și evaluarea sistemelor de auto-reparare sub forma unei rețele microvasculare;
- Definirea procesului optim de integrare în matricea polimerică și în materialul compozit stratificat a sistemelor de auto-reparare dezvoltate;
- Analize privind stabilitatea termică a sistemelor dezvoltate;
- Studii privind introducerea unor elemente nanoranforsante în vederea îmbunătățirii procesului de reparare;
- Realizarea de simulări numerice pentru evaluarea comportamentului elementelor constitutive sistemelor de auto-reparare asupra proprietăților mecanice ale materialului în care sunt integrate;
- Evaluarea eficacității sistemelor de auto-reparare prin teste mecanice specifice și validarea procesului de reparare.

1.3. Structura tezei

Teza de doctorat “**Materiale compozite polimerice armate cu fibre având proprietatea de auto-reparare**” este structurată în 7 capitole, anexe și bibliografie, astfel:

- **Capitolul 1**, intitulat “**Motivația temei și obiectivele tezei de doctorat**”, pune în evidență necesitatea cercetărilor privind introducerea și aplicabilitatea sistemelor de auto-reparare în materialele compozite polimerice, cu precădere în domeniul aerospațial, împreună cu propunerea unor obiective în vederea desfășurării cercetării științifice, respectiv a etapelor de lucru asociate;

- **Capitolul 2** intitulat „**Stadiul actual al cercetării în domeniul materialelor cu proprietăți de auto-reparare**” cuprinde o analiză pe baza literaturii de specialitate cu privire la metodele de reparare a materialelor compozite polimerice, studii privind analizele numerice aplicate sistemelor de auto-reparare și aplicații ale materialelor compozite cu auto-reparare în domeniile de mare interes, precum domeniul aerospațial.

- **Capitolul 3** intitulat „**Contribuții privind metodele de sinteză și integrare a sistemelor de auto-reparare sub forma de microcapsule**”, constă în dezvoltarea a două sisteme de auto-reparare. De asemenea, au fost realizate investigații privind stabilitatea termică a de sistemelor de auto-reparare dezvoltate în vederea identificării condițiilor optime de integrare în materialul compozit armat cu fibre. Aceste analize au stat la baza evaluării proprietăților de

auto-reparare a sistemelor dezvoltate. Totodată, au fost realizate analize privind cea mai eficientă metodă de integrare a sistemelor de auto-reparare în matricea polimerică și analize de microscopie electronică de baleiaj și microscopie electronică de transmisie pentru a evidenția fabricarea sistemelor de auto-reparare și analize termomecanice.

- **Capitolul 4** intitulat „*Contribuții privind metodele de sinteză și integrare a sistemelor de auto-reparare sub forma de rețea microvasculară*”, urmărește dezvoltarea și analiza unuia dintre cele mai puțin studiate sisteme de auto-reparare din domeniu, mai exact sistemul de auto-reparare microvascular. Utilizând acest sistem microvascular, au fost realizate analize microstructurale pentru a evidenția existența fibrelor de tip “core-shell”, respectiv analize termodinamice. De asemenea, au fost fabricate epruvete din material compozit ce integrează sistemul microvascular de tip “core-shell” dezvoltat pentru realizarea unor teste mecanice prin care s-au evaluat proprietățile de auto-reparare ale sistemului.

- **Capitolul 5** intitulat „*Contribuții privind efectuarea analizelor numerice cu element finit asupra stării de tensiune a matricei polimerice*” evidențiază o serie de investigații proprii asupra efectelor prezenței sistemelor de auto-reparare în matricea epoxidică. Mai exact, analizele numerice cu element finit prezintă efectele asupra stării de tensiune și efectul sistemelor de auto-reparare microîncapsulate asupra rezistenței la rupere a matricei polimerice. Totodată, în acest capitol au fost efectuate și investigate prin simulări numerice analize asupra delaminării materialului compozit polimeric ranforsat ce conține sisteme de auto-reparare integrate.

- **Capitolul 6** intitulat „*Contribuții privind evaluarea proprietăților de auto-reparare a materialelor compozite polimerice ce conțin sisteme de auto-reparare microîncapsulate*” prezintă o evaluare asupra potențialului de recuperare a proprietăților mecanice ale materialului compozit ranforsat cu fibre ce conține cele două sisteme de auto-reparare sub formă de microcapsule. Mai precis, în acest capitol sunt evaluate influența volumului sistemului de reparare introdus în matrice asupra proprietăților mecanice ale materialului compozit, cât și eficacitatea procesului de auto-reparare prin realizarea de teste mecanice de încovoiere în trei puncte și teste de impact.

- **Capitolul 7** intitulat „*Contribuții privind evaluarea proprietăților de auto-reparare a materialelor compozite polimerice ce conțin sistemul de auto-reparare microvascular*” prezintă o evaluare asupra potențialului de recuperare a proprietăților mecanice ale materialului compozit ranforsat cu fibre însă cu sistemul de auto-reparare de tip “core-shell”. În acest sens, au fost fabricate epruvete specifice ce au fost supuse la teste de încovoiere în trei puncte și teste de impact. Astfel, am evaluat eficiența unui sistem nou de auto-reparare, sistem dezvoltat și analizat în cadrul acestei teze de doctorat.

- **Capitolul 8** intitulat „*Concluzii finale, contribuții originale și perspective de viitor*” prezintă evaluarea performanțelor materialelor de auto-reparare obținute și eficiența acestora în vederea prelungirii duratei de viață a materialelor compozite polimerice. De asemenea, în acest capitol sunt precizate și posibile perspective de viitor în vederea continuării cercetării fundamentale și aplicative privind dezvoltarea unor sisteme de auto-reparare superioare, ce pot fi înglobate în materiale compozite polimeri pentru industriile de vârf, dar și posibilitatea de industrializare a unor astfel de sisteme.

MULȚUMIRI

Doresc sa subliniez că toată munca din spatele acestei cercetări nu s-ar fi putut materializa în prezenta teză de doctorat dacă nu aş fi beneficiat de sprijinul altor persoane, de la cei apropiați mie pana la colegi, profesori, respectiv specialiști cu vastă experiență în domeniu. Sunt mulți cei cărora vreau să le mulțumesc, de la cei care m-au încurajat până la cei care m-au ajutat concret să duc la bun sfârșit această lucrare. Aportul acestora este unul incontestabil. Rămân profund recunoscător și vreau să mulțumesc tuturor pentru tot ce au făcut pentru mine.

Mulțumesc conducătorului meu științific, domnul prof.dr.ing Horia IOVU, pentru îndrumare, sprijinire și încurajare de-a lungul perioadei de pregătire a doctoratului, de elaborare a tezei, precum și în activitatea profesională. De asemenea, doresc să subliniez capacitatea de motivare a domnului profesor care mi-a fost insuflată pe toată perioada stagiului doctoral. Fără sprijinul dumneavoastră nu aş fi putut realiza teza de doctorat.

Mulțumesc pentru suportul logistic (acces la infrastructura de cercetare) oferit de Institutul Național de Cercetare Dezvoltare Turbomotoare COMOTI cât și de Universitatea Politehnica din București, suport ce a contribuit semnificativ la obținerea rezultatelor și la creșterea valorii științifice a tezei de doctorat.

Mulțumesc tuturor colegilor și conducerii din cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare Turbomotoare COMOTI care m-au sprijinit continuu și au avut un aport semnificativ în atingerea obiectivelor cercetării și în finalizarea tezei.

Mulțumesc pe această cale tuturor profesorilor care mi-au fost mentori pe parcursul activității mele profesionale, contribuind la formarea mea ca inginer, respectiv cercetător. Astfel, aş dori să înaintez mulțumiri următorilor profesori: Prof.dr.ing. Alina Bădănoiu, Prof.dr.ing. Ștefania Stoleriu, Prof.dr.ing. Andreia Cucuruz, Prof.dr.ing. Horia Alexandru Petrescu, Prof.dr.ing. Sorin Drăghici, Dr. Jana Ghițman, ing. Mădălina Necolau, Prof.dr.ing. Sorina Alexandra Gârea, Prof.dr.ing. Paul Octavian Stănescu, Prof.dr.ing. Cătălin Zaharia.

Nu în ultimul rând, mulțumesc și sunt profund recunoscător familiei mele, pentru sprijinul moral, înțelegerea și răbdarea de care am beneficiat în toată aceasta perioada.

CAPITOLUL 2

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL MATERIALELOR CU PROPRIETĂȚI DE AUTO-REPARARE

Odată cu trecerea timpului, componentele structurale își pot pierde integritatea, capacitatea de operare sau utilitatea din cauza fenomenelor de degradare apărute odată cu creșterea perioadei de utilizare sau a încărcărilor fizice/mecanice la care sunt supuse. Aceste degradări apar la nivel micro (microfisuri, pori, etc.), cât și la nivel macro (rupere, delaminări, coroziune, etc.). În principal, deteriorarea materialelor/structurilor este influențată de doi factori [1]:

- factori interni, nerespectarea parametrilor de fabricare a structurilor determină prezența defectelor în interiorul pieselor/semifabricatelor);
- factori externi, nerespectarea parametrilor tehnologici în timpul proceselor de prelucrare mecanică a pieselor/structurilor sau contactul distructiv cu diverse obiecte sau interacțiunea cu soluții chimice.

O detecție a acestor defecte este foarte importantă din punct de vedere al factorului de siguranță dar și economic, iar în acest sens au fost dezvoltati diferiți senzori în funcție de aplicație și de domeniul de interes. O altă metodă de prevenire este folosirea unor sisteme de auto-reparare, integrate în material sau folosite ca acoperiri de suprafață în funcție de natura materialului, care pot prelungi durata de viață a materialului și implicit de a reduce costurile aferente proceselor de înlocuire sau de reparare convențională. Astfel de mecanisme de auto-reparare sunt raportate sub formă de microcapsule, fibre goale și rețele microvasculare.

Compozitele de tip FRP sunt utilizate pe scară largă pentru fuselajul aeronavelor, iar cele mai mari aeronave civile (Boeing 787 și Airbus A350) sunt dezvoltate cu peste 50% compozite polimerice. Cu toate acestea, compozitele polimerice sunt susceptibile deteriorărilor în urma fenomenelor de impact de mică viteză, ceea ce duce la necesitatea proiectării mai amănunțite a structurilor pentru a îndeplini cerințele de siguranță.

Procesul de auto-reparare este unul dintre cele mai promițătoare abordări pentru reducerea vulnerabilității în urma acestui fenomen de impact și pentru proiectarea unor structuri de fuselaj din materiale compozite care să aibă o greutate și o mentenanță redusă. Majoritatea materialelor compozite utilizate în domeniul aerospațial sunt materiale plastice armate cu fibre de carbon, ceea ce a condus la un număr ridicat de studii concentrate pe evaluarea proprietăților mecanice ale acestora, mai ales în urma integrării sistemelor de auto-reparare.

Cele mai multe sisteme de încapsulare raportate până în prezent nu oferă stabilitate la temperaturi înalte și datorită acestui motiv se limitează la utilizarea în polimeri și materiale compozite polimerice cu temperaturi de reticulare relativ joase. Factorii care influențează realizarea microcapsulelor sunt solubilitatea, reactivitatea, vâscozitatea, volatilitatea și pH-ul materialului care trebuie încapsulat.

Pentru a crește eficiența acestor sisteme de auto-reparare, trebuie cunoscut comportamentul diferiților constituenți, cât și cel al interacțiilor dintre aceștia. Deși acest lucru poate fi analizat experimental, o analiză numerică poate fi benefică. Se pot analiza numeric trei etape ale procesului de reparare:

- formarea și creșterea fisurii datorită factorilor externi;
- transportul materialului de reparare lichid în fisuri;

- repararea fisurii prin reacții chimice între agentul de reparare și catalizator.

Deși există un număr de studii experimentale pentru acest tip de probe, există puține simulări numerice care să se adreseze acestui tip de experiment. În realizarea simulărilor numerice parametri de calcul consideră polimerul ca un material omogen și cu proprietăți uniforme, deoarece aceste simulări se orientează strict către propagarea fisurilor.

În cadrul analizei numerice sunt introduse și propagate fisuri de-a lungul microstructurii luând în considerare distribuția microcapsulei, interacțiunea microcapsulă-matrice polimerică și grosimea microcapsulei. Proprietățile generale pot fi estimate de la elementul de volum reprezentativ. Pornind de la aceste rezultate, se pot analiza comportamentul propagării fisurii și proprietățile materialului polimeric cu sisteme de auto-reparare cu microcapsule de dimensiuni, fracții volumetrice și grosimi diferite. Obiectivul acestor simulări a constat în optimizarea parametrilor de design precum raza și grosimea microcapsulelor, cât și fracțiile volumetrice.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 3

CONTRIBUȚII PRIVIND METODELE DE SINTEZĂ ȘI INTEGRARE ÎN MATRICEA EPOXIDICĂ A SISTEMELOR DE AUTO-REPARARE SUB FORMĂ DE MICROCAPSULE

În cadrul acestui capitol au fost efectuate mai multe iterații de dezvoltare a două sisteme de auto-reparare inovative sub formă de microcapsule, primul utilizând poli-uree-formaldehidă pentru învelișul microcapsulelor și dicitlopentadienă ca agent de reparare, iar cel de-al doilea sistem format din melamină-uree-formaldehidă pentru învelișul microcapsulelor și 5-etiliden-2-norbonenă ca agent de reparare.

După stabilirea procesului și a parametrilor de dezvoltare a celor două sisteme de auto-reparare și realizarea acestora, acestea au fost supuse unor analize termomecanice, pe baza cărora am realizat o serie de optimizări. Aceste optimizări au avut în vedere stabilitatea termică, pentru a identifica pierderile de masă în funcție de temperatura de polimerizare a matricei polimerice. De asemenea, au fost investigate două metode de integrare a sistemelor de auto-reparare în matricea epoxidică, iar pe baza unui plan de testare, aceste epruvete au fost analizate microstructural și mecanic prin efectuarea unor teste de încovoiere în trei puncte.

3.1.Dezvoltarea sistemului de auto-reparare PUF-DCPD

Într-un pahar gradat cu un volum de 1000 ml s-au adăugat 300 ml de apă distilată, 7,0 g uree, 0,5 g resorcinol și 0,5 g clorură de amoniu. Soluția a fost așezată pe o plită magnetică la o viteză de 400 rot/min pentru omogenizare, la temperatura camerei. Amestecului i-au fost adăugați 100 ml de soluție de copolimer cu 5% anhidridă maleică, iar după omogenizare, pH-ul soluției a fost ajustat la valoarea de 3,5 utilizând NaOH și HCl. Amestecul a fost agitat mecanic la aceeași viteză de 400 rot/min. Temperatura plitei a fost ridicată la 50°C, fiind adăugată pe plită și un pahar de laborator de 250 ml în care au fost introduși 60 g DCPD.

Cele două soluții au fost încălzite în același timp pe plită pentru a preveni transformarea DCPD din lichid (după topire) înapoi în stare de gel, odată cu introducerea acesteia în soluția obținută precedent. Deoarece cantitatea de DCPD a fost mărită față de procesele anterioare de fabricare, timpul necesar pentru topirea DCPD a fost mai mare, de aproximativ 25 minute. După

cele 25 de minute soluția de DCPD a fost introdusă treptat peste prima soluție și lăsată să se omogenizeze timp de 10-15 minute, pentru obținerea unor picături cu diametrul mediu de 200-300 μm , la o viteză de 500 rot/min. Emulsiei obținute i-a fost adăugată 20 g formaldehidă (37%), temperatura fiind apoi crescută la 60°C și menținută timp de 150 minute. Apoi au fost adăugați 200 ml de apă distilată și lăsat amestecul încă 150 minute la această temperatură. La final, amestecul a fost răcit până la temperatura ambiantă și au fost separate microcapsulele. Suspensia ce conținea microcapsulele a fost diluată cu 200 ml de apă distilată, ulterior fiind spălate microcapsulele cu apă (trei spălări cu câte 500 ml apă). Microcapsulele au fost separate prin folosirea unui filtru grosier și o pâlnie Buchner.

Ulterior încheierii procesului de sinteză a microcapsulelor, după răcire, s-a putut observa o cantitate de monomer DCPD neîncapsulat, ce a cristalizat la suprafață. Acest lucru poate fi pus pe seama diferențelor de agitare față de raportările din literatură, unde au fost folosite viteze de agitare de 300 rot/min. În urma uscării materialului filtrat s-a obținut o cantitate de aproximativ 30 g microcapsule, din care au fost prelevate probe pentru analize microstructurale și analize termo-mecanice. Materialele necesare au fost achiziționate prin reprezentantul Redox Lab Supplies (<http://www.redox.ro>) de la Sigma-Aldrich (<https://www.sigmaaldrich.com>).

3.2. Dezvoltarea sistemului de auto-reparare ENB

Agentul de reparare DCPD a fost înlocuit cu monomerul 5-etiliden-2-norbonenă (ENB) care este cunoscut pentru o reacție de polimerizare mai puternică, iar din acest motiv prezintă o reactivitate mai bună decât dicitlopentadiena. Procesul de microîncapsulare a fost efectuat prin polimerizarea in-situ a melaminei, ureei și soluției de formaldehidă 37% mas. pentru obținerea microcapsulelor MUF în soluție apoasă. A fost utilizat ca emulsificator sodiu-lauril-sulfat și alcool polivinilic ca stabilizator. Procesul include următoarele etape:

- Preparare soluție de sodiu-lauril-sulfat și soluție de alcool polivinilic;
- Prepararea polimerului melamină-uree-formaldehidă;
- Dispersarea agentului de reparare în soluția de uree.

Prima soluție a constat în omogenizarea unei cantități de 1 g uree în 50 ml apă distilată sub agitare continuă (400 rot/min) la temperatura camerei până la dizolvarea și omogenizarea ureei, aproximativ 15 minute. A doua soluție, formată dintr-un amestec de melamină-formaldehidă, 100 ml apă distilată, 7 g melamină și 10 g formaldehidă (37%), au fost introduse într-un pahar de 500 ml și lăsate timp de 25 de minute la temperatura de 70°C pentru a reacționa și omogeniza sub viteza constantă de 400 rot/min. Ulterior, aceasta a fost lăsată să se răcească la temperatura camerei. A treia soluție a fost formată din sodiu-lauril-sulfat (0,5% mas.), lăsată timp de 20 de minute pentru omogenizare la temperatura de 70°C sub aceeași viteză de agitare de 400 rot/min, iar după omogenizare, soluția a fost lăsată să se răcească la temperatura camerei. Cea de-a patra soluție a fost formată din alcool polivinilic (6,3% mas.) lăsată timp de 2 ore sub agitare continuă, la temperatura camerei.

După obținerea soluției de uree s-au adăugat 50 ml de soluție de sodiu-lauril-sulfat și 50 ml de soluție de alcool polivinilic. Pentru ca cele trei soluții să se omogenizeze, viteza de agitare a fost crescută la 500 rot/min. După omogenizare (aproximativ 10-15 minute) s-au adăugat treptat 50 ml ENB. Deoarece acesta nu este miscibil cu apă, s-au format sferulite, sub agitare continuă. Viteza de agitare a fost menținută timp de 15 minute la temperatura camerei, după care temperatura a fost crescută la 90°C. Procesul de învelire a microcapsulelor obținute în soluția polimerică de MUF are loc la o temperatură de aproximativ 86°C, dar pentru a asigura

procesul a fost utilizată o temperatură de 90°C, timp de 6 ore. După finalizarea reacției, plita a fost oprită și soluția a fost lăsată să se răcească sub agitare continuă. Emulsia obținută a fost filtrată în vid și spălată de 3 ori cu 300 ml apă distilată, după care a fost lăsată la uscare timp de 12 ore la temperatura camerei. După uscare s-a observat o tendință de aglomerare a microcapsulelor, acestea fiind separate individual printr-o agitare ușoară. Faptul că microcapsulele obținute se separă ușor prin operația de agitare, evidențiază că procesul de obținere a fost realizat cu succes.

În urma uscării microcapsulelor s-a obținut o cantitate de aproximativ 28 g microcapsule, din care au fost prelevate probe pentru analize microstructurale și analize termomecanice. Materialele necesare au fost achiziționate prin reprezentantul Redox Lab Supplies (<http://www.redox.ro>) de la Sigma-Aldrich (<https://www.sigmaaldrich.com>).

3.3. Analize microstructurale și termo-mecanice ale sistemelor dezvoltate

3.3.1. Analize microstructurale

Analizele structurale la stereomicroscop, au evidențiat formarea microcapsulelor celor două sisteme de auto-reparare, cât și existența unor urme de monomer neîncapsulat pe suprafața acestora, chiar și după spălare. S-a observat că la spargerea pereților microcapsulelor, agentul de reparare se evaporă, iar zona de fisură a microcapsulei se închide la culoare. Analizând mărimea microcapsulelor MUF-ENB, comparativ cu microcapsulele PUF-DCPD, s-a putut observa o diferență majoră. Având în vedere că o diviziune reprezintă 100 μm, se poate observa că majoritatea microcapsulelor au dimensiuni sub 100 μm, ceea ce face ca integrarea sistemului MUF-ENB să fie mai ușor de efectuat, iar defectele induse rășinii epoxidice să fie mai reduse.

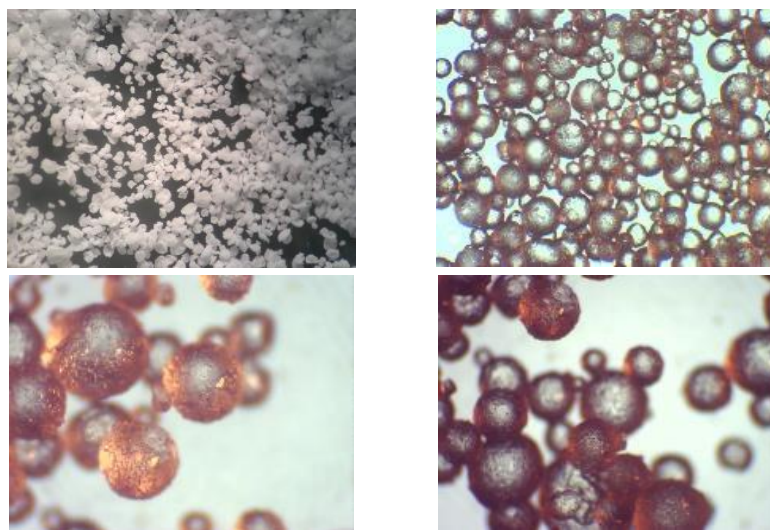


Figura 3.1. Observarea microcapsulelor de PUF-DCPD folosind stereomicroscopul (mărire până la 25x)

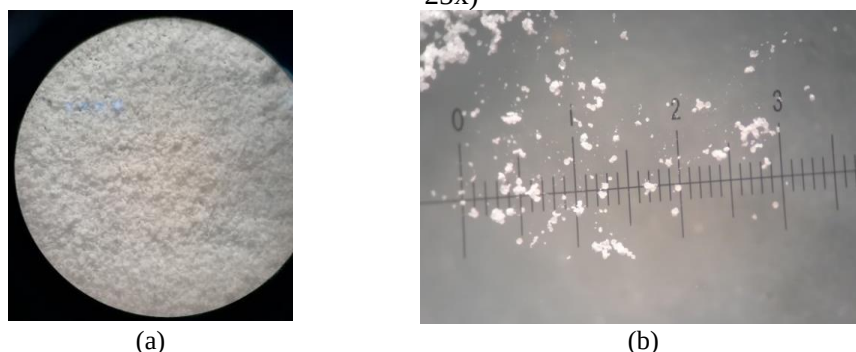


Figura 3.2. Imagini stereomicroscop ale a) microcapsulelor MUF-ENB; b) imagini în reflexie

Investigațiile SEM evidențiază mai clar urmele de monomer neîncapsulat ce aderă la suprafața microcapsulelor PUF-DCPD, cât și dimensiunile microcapsulelor. Se poate observa în Figura 3.3, Figura 3.4 și Figura 3.5 că dimensiunile sunt cuprinse în intervalul 100-300 μm , cu o majoritate a acestora care nu depășește 250 μm .

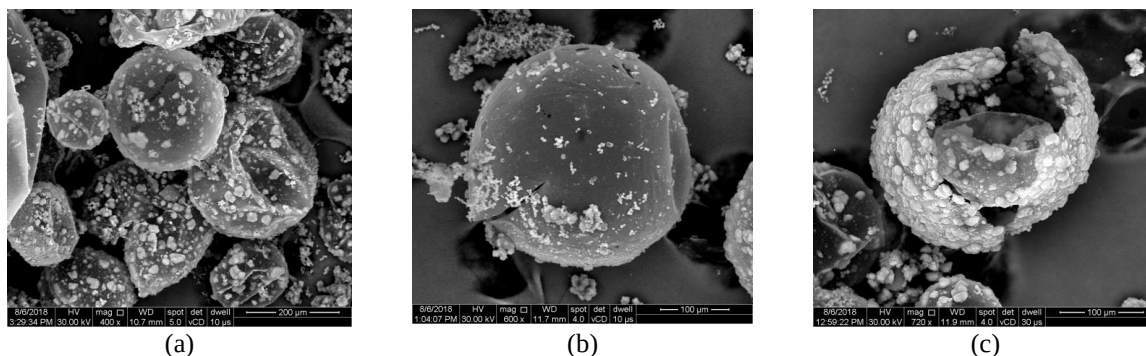


Figura 3.3. Imagini SEM evidențiind a) aglomerare de microcapsule; b) microcapsule mai mari de 250 μm ; c) microcapsulă spartă

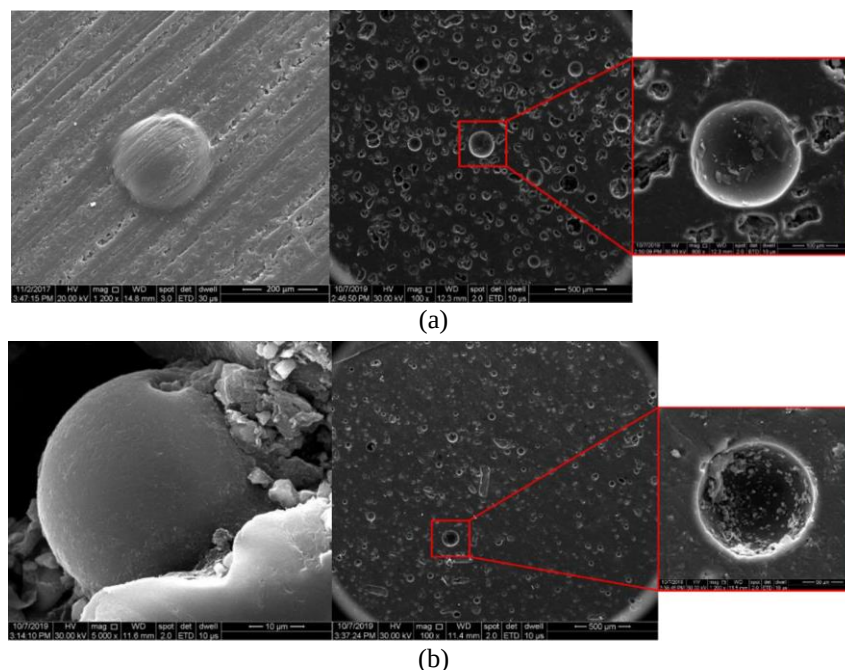


Figura 3.4. Imagini SEM ale a) unei microcapsule înglobate în rășină și a unor microcapsule sparte pentru sistemul PUF-DCPD, respectiv pentru b) sistemul MUF-ENB

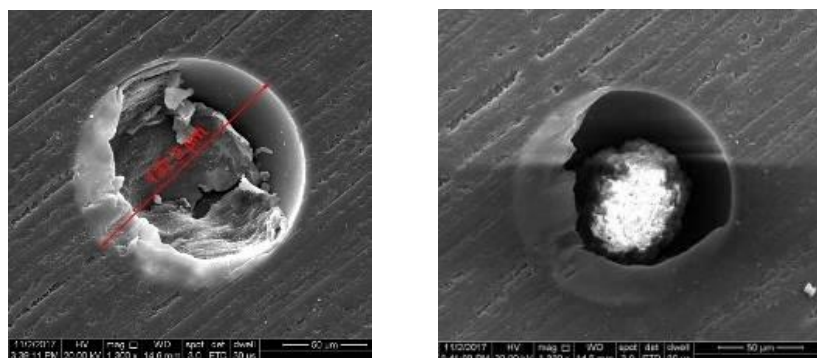


Figura 3.5. Microcapsule degradate în timpul procesului de înglobare în sistemul polimeric, și prezența unor reziduuri în interiorul acestora

Analizele TEM au fost realizate pentru a observa dacă în interiorul microcapsulelor celor două sisteme sunt înglobați agenții de reparare PUF-DCPD, respectiv MUF-ENB. În urma analizelor au fost identificate și evaluate învelișul sferic al microcapsulelor, grosimea de perete (aproximativ 150 nm) cât și existența celor doi agenți.

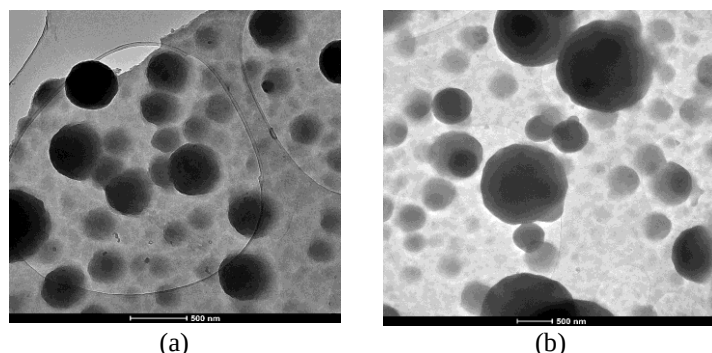


Figura 3.6. Imagini TEM ale sistemului a) PUF-DCPD și b) MUF-ENB

3.3.2. Analize termo-mecanice ale sistemelor dezvoltate

rezultatelor DSC obținute (Figura 3.7), temperatura de tranziție vitroasă pentru sistemul PUF-DCPD este de 107,8°C, iar pentru sistemul MUF-ENB este de 115°C. Diferența dintre aceste temperaturi se datorează componentelor celor două sisteme, mai exact a melaminei care are un punct de topire ridicat (345°C), putând favoriza de asemenea și stabilitatea termică a acestui sistem.

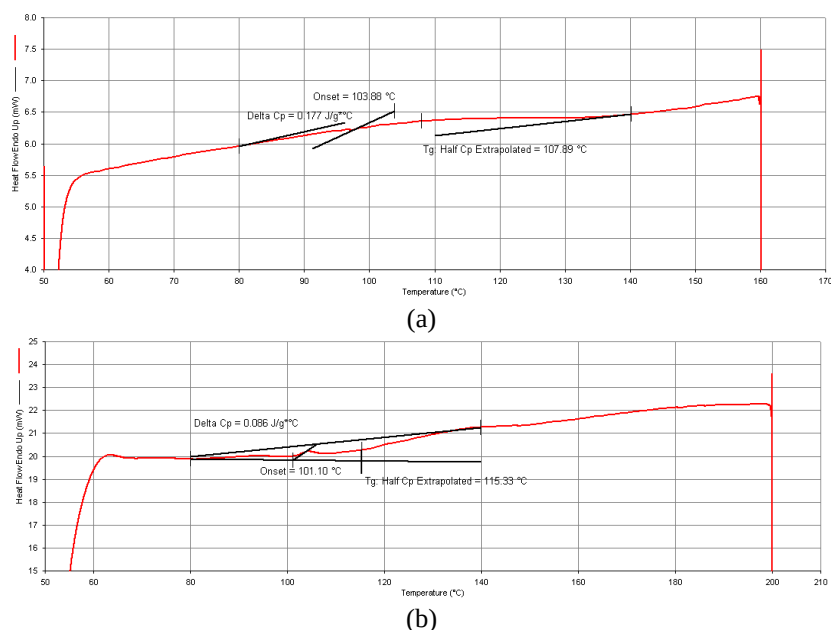


Figura 3.7. Imagini ale analizelor DSC pentru sistemele a) PUF-DCPD și b) MUF-ENB

Rezultatele analizelor FT-IR sunt prezentate în Figura 3.8 și confirmă prezența materialului specific învelișului capsulelor celor două sisteme, cât și a agenților de reparare.

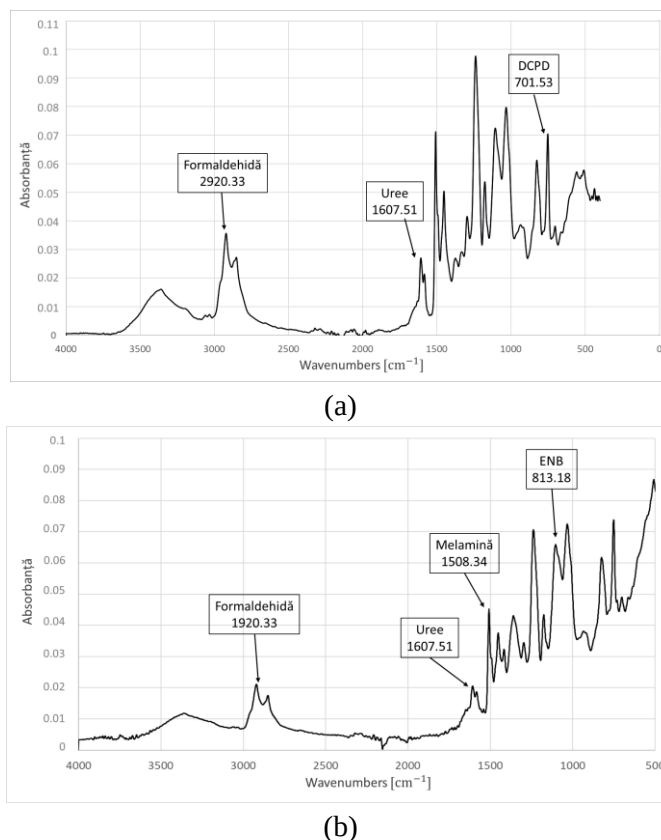


Figura 3.8. Imagini ale analizelor FT-IR pentru sistemele a) PUF-DCPD și b) MUF-ENB

În ceea ce privește analizele TGA/DTA, a fost identificată o pierdere de masă de 72,6% pentru sistemul PUF-DCPD și 74% pentru sistemul MUF-ENB, în intervalul de temperatură 30-600°C, după cum se observă în Figura 3.9.

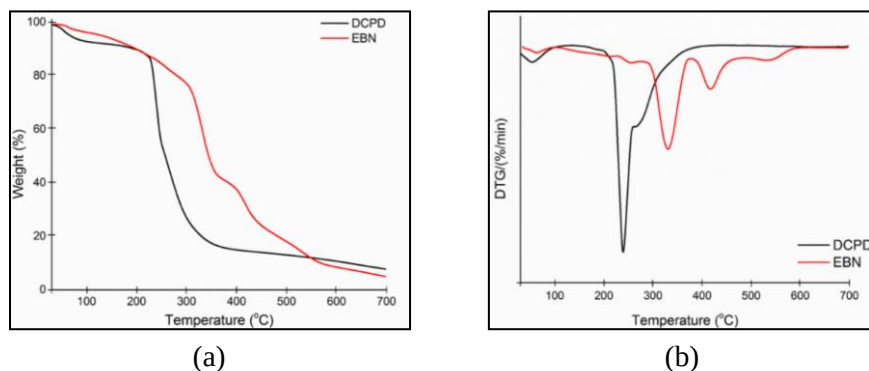


Figura 3.9. Imagini ale analizelor termogravimetrice pentru sistemele a) PUF-DCPD și b) MUF-ENB

În urma analizelor DMA, valorile densităților de reticulare, a modulului de conservare și a modulului de pierdere pentru probele realizate sunt prezentate cantitativ în Tabelul 3.1 și calitativ în Figura 3.10. Rezultatele subliniază faptul că există o posibilă reacțiune între monomeri și matricea epoxidică, densitățile de reticulare fiind calculate în baza metodei propuse de Hill.

Tabelul 3.1. Densitățile de reticulare pentru cele două sisteme dezvoltate

Probă	Tg (°C)	Densitatea de reticulare (v_e)	Modulul de conservare, ϵ' (MPa)	Modulul de pierdere, ϵ'' (MPa)
Referință	88.1	3098	3789.05	57.48
PUF-DCPD	80.5	5092	2892.66	59.29
MUF-ENB	70.2	3149	4130.25	59.61

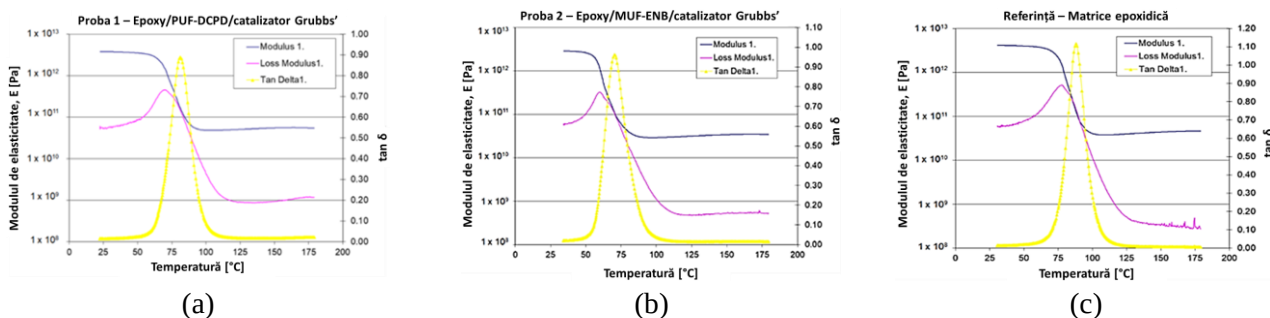


Figura 3.10. Imagini ale analizelor termo-mecanice pentru sistemele a) PUF-DCPD și b) MUF-ENB și pentru c) matricea epoxidică

Totodată, se observă că densitatea de reticulare a probelor celor două sisteme de auto-reparare crește comparativ cu cea a probei de referință datorită participării monomerilor DCPD și ENB din învelișul de UF la formarea lanțurilor moleculare, după cum este prezentat în Figura 3.11.

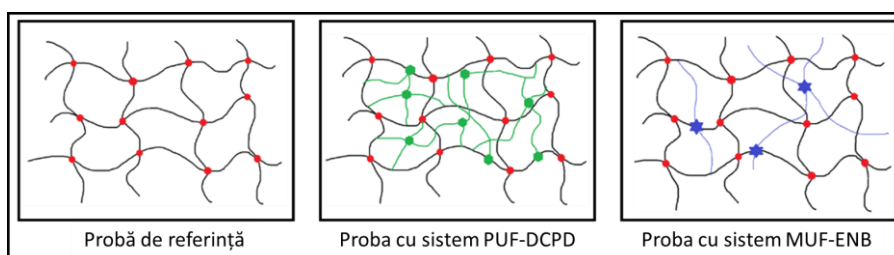


Figura 3.11. Prezentare schematică a densității de reticulare corelată cu cele două sisteme de auto-reparare

3.4. Analize privind stabilitatea termică a sistemelor de auto-reparare dezvoltate

Deoarece cele două sisteme de auto-reparare dezvoltate (PUF-DCPD și MUF-ENB) vor fi înglobate în rășină epoxidică pentru a stabili metoda optimă de integrare și în materialul compozit de tip CFRP pentru a evalua proprietățile de auto-reparare, este necesară realizarea unei analize preliminare de stabilitate termică a acestora. Luând în considerare temperaturile de polimerizare pentru celor două materiale, testele pentru stabilitatea termică au fost efectuate la 60°C, 80°C și 120°C, pentru un interval de timp de 60, 120, 180 și 240 minute. Au fost astfel cântărite patru recipiente în care au fost introduse câte 0,2 g microcapsule, pentru fiecare sistem în parte. Fiecare recipient a fost expus pe rând la domeniul de temperatură indicat anterior. După expunere, probele au fost cântărite din nou și au fost identificate pierderile de masă în funcție de expunerea termică. Rezultatele sunt evidențiate în Figura 3.12, pentru cele două sisteme de auto-reparare.

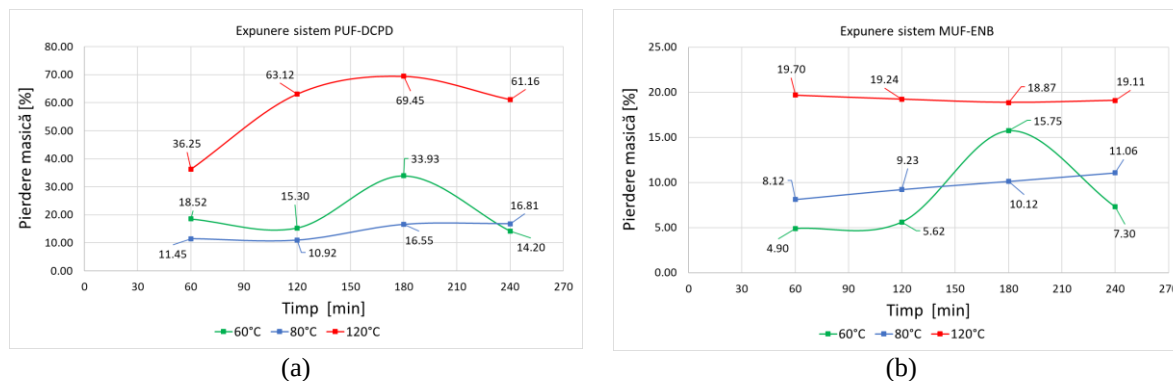


Figura 3.12. Analiza calitativă a pierderii de masă în urma expunerii termice pentru a) sistemul PUF-DCPD și b) sistemul MUF-ENB

În urma cântăririi, fiecare recipient cu microcapsule a fost analizat la stereomicroscop pentru a observa dacă structura microcapsulelor a fost menținută. S-a observat că majoritatea microcapsulelor nu au fost afectate de expunerea la temperatură, pierderea de masă datorându-se evaporării agenților de reparare prin pereții microcapsulelor.

3.5. Analize privind metodele de integrare a sistemelor de auto-reparare dezvoltate

3.5.1. Integrare prin dispersie magnetică

Urmărind programul de polimerizare la 80°C timp de 120 minute, s-a propus o etapă de pre-polimerizare a matricei epoxidice în momentul integrării microcapsulelor, prin preîncălzirea rășinii epoxidice la temperatura de 60°C în vederea scăderii vâscozității și de o omogenizare a microcapsulelor prin dispersie magnetică. A fost calculat volumul unei epruvete în vederea obținerii cantităților de materiale necesare (rășină, întăritor, acetonă, microcapsule, catalizator). Pentru realizarea epruvetelor au fost folosite:

Rășină Resoltech 1058	14,82 g
Întăritor Resoltech 1058	5,18 g
Acetonă	2 g
Microcapsule PUF-DCPD (7% mas.)	1,4 g
Catalizator Grubbs (2% mas.)	0,4 g

Pentru reducerii vâscozității, s-a diluat rășina epoxidică cu acetonă 10% masic. A fost adăugat întăritorul și s-a lăsat până ce soluția s-a omogenizat, utilizând un agitator magnetic ce a funcționat la o viteză de 200 rot/min. După acest pas au fost adăugate treptat microcapsulele PUF-DCPD 7% masic și catalizatorul Grubbs 2% masic și crescută temperatura la 80°C în vederea evaporării acetonei. Amestecul a fost lăsat sub agitare continuă la 200 rot/min și temperatura 80°C până a fost observată creșterea vâscozității amestecului. Amestecul a fost turnat într-o matriță metalică și introdusă în etuva preîncălzită în vederea expunerii ciclului de polimerizare timp de 120 minute la 80°C. Datorită faptului că sistemul MUF-ENB prezintă dimensiuni mult mai mici decât în cazul sistemului PUF-DCPD, fracția volumetrică este mai mică, lucru ce a făcut ca integrarea în rășina epoxidică să fie efectuată mult mai ușor. Procesul de integrare prin dispersie magnetică a celor doua sisteme este prezentat în Figura 3.13.

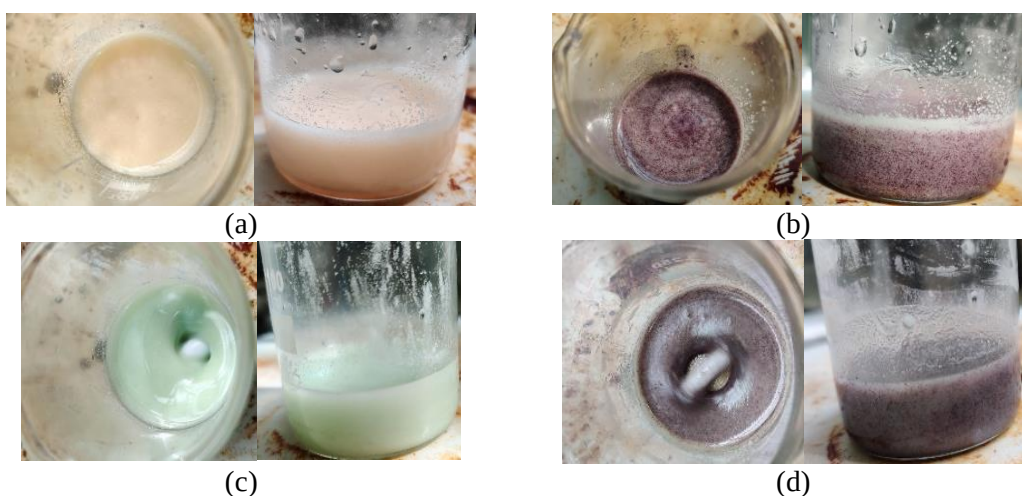


Figura 3.13. Realizarea amestecului de rășină cu microcapsule a) PUF-DCPD și c) MUF-ENB și cu c,d) catalizator Grubbs prin agitare magnetică

3.5.2. Integrare prin ultrasonare

Înainte de integrarea sistemului de auto-reparare în matricea epoxidică, au fost stabiliți parametrii de lucru ai sonicatorului, respectiv amplitudinea, timpul de pulsație și de repaus și timpul total de sonicare:

Amplitudine	60 %
Timp pulsație	10 s
Timp repaus	2 s
Timp total	600 s

Urmărind parametrii de mai sus au fost realizate două soluții de rășină și sistem de auto-reparare, și apoi turnate în matrițe pentru obținerea epruvetelor în vederea testării la încovoiere și respectiv a stabilirii metodei optime de dispersie. Polimerizarea a fost realizată la 80°C pentru 120 minute.

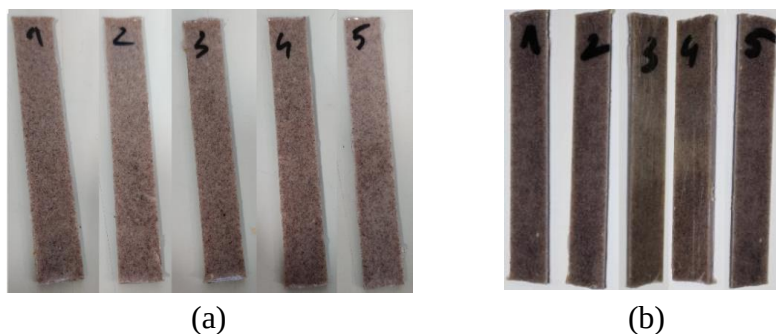


Figura 3.14. Epruvete cu rășină epoxidică și s) sistem PUF-DCPD/catalizator Grubbs respectiv b) sistem MUF-ENB/catalizator Grubbs

3.6. Analize microstructurale ale metodelor de dispersie

Din epruvetele realizate, au fost debitate probe și analizate microstructural, rezultatele fiind prezentate în Figura 3.15 pentru sistemul PUF-DCPD și în Figura 3.16 pentru sistemul MUF-ENB. În urma analizelor SEM, s-a observat o omogenitate mai bună în cazul integrării sistemului PUF-DCPD prin dispersie magnetică în matricea epoxidică comparativ cu cea prin sonicare. De asemenea, au fost evidențiate mai multe reziduuri datorate procesului de dispersie în soluție. Imaginile din secțiunile probelor prezintă aglomerarea microcapsulelor spre partea de sus a epruvetei. Această aglomerare are loc în timpul procesului de polimerizare, ca urmare a reducerii vâscozității rășinii, iar microcapsulele tind să urce la suprafață datorită densității mici. Asemănător probelor cu conținut de PUF-DCPD, probele cu sistemul MUF-ENB prezintă o omogenizare mai bună în cazul dispersiei magnetice, multe din microcapsule fiind distruse în urma procesului de dispersie prin sonicare datorită dimensiunilor mici ale acestora. Comparativ, în cazul probelor realizate prin dispersie magnetică, se pot observa microcapsule întregi în secțiune, înglobate în matricea epoxidică.

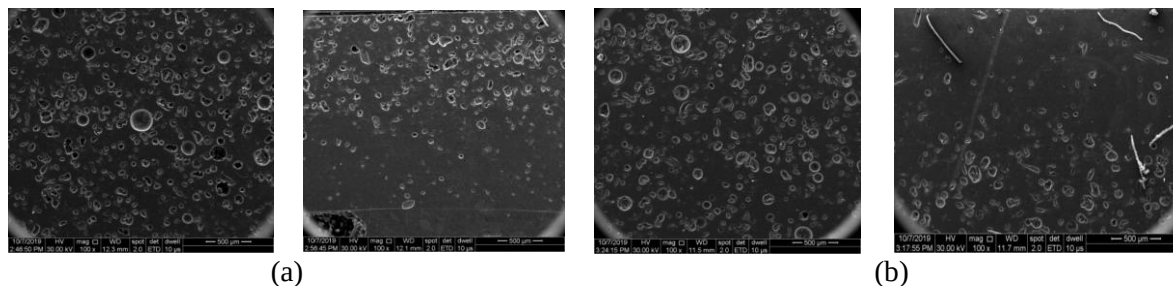


Figura 3.15. Imagini SEM în ansamblu și detaliu din secțiunea probei pentru sistemului PUF-DCPD înglobat prin (a) dispersie magnetică și (b) sonicare

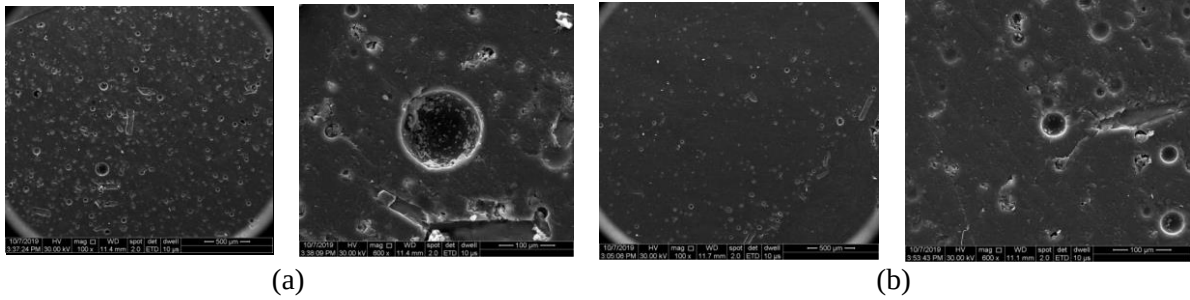
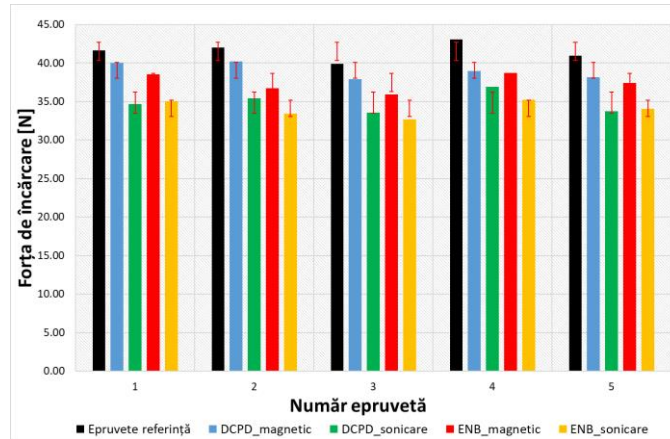


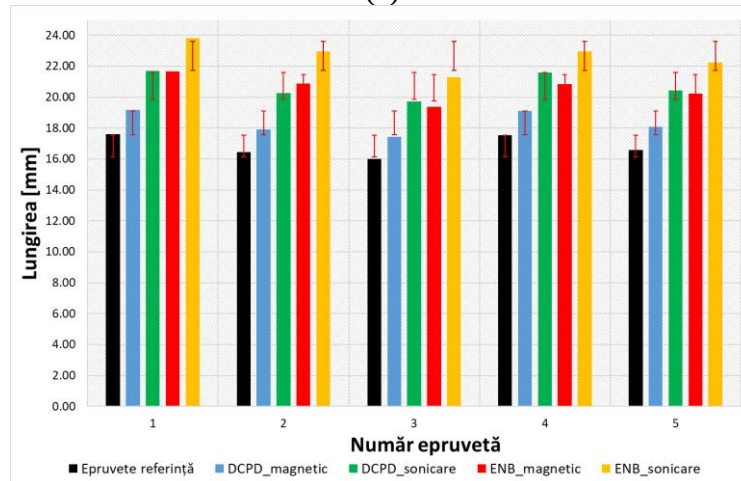
Figura 3.16. Imagini SEM în ansamblu și detaliu din secțiunea probei pentru sistemul MUF-ENB înglobat prin (a),(b) dispersie magnetică și (c),(d) sonicare

3.7. Evaluarea metodelor de dispersie prin teste mecanice de încovoiere în trei puncte

Pentru realizarea testelor mecanice au fost folosite epruvetele prezentate în cadrul Capitolului 3.5.2, prin dispersie magnetică și sonicare. Rezultatele testelor de încovoiere sunt prezentate în Figura 3.17. Datorită numărului mare de epruvete, curbele specifice sunt prezentate în două grafice separate.



(a)



(b)

Probă	Referință		DCPD Magnetic		DCPD Sonicare		ENB Magnetic		ENB Sonicare	
	E [MPa]	AE [J]	E [MPa]	AE [J]	E [MPa]	AE [J]	E [MPa]	AE [J]	E [MPa]	AE [J]
1	3325.72	4062.69	2447.37	3430.54	3513.05	2280.84	2416.34	3038.26	3039.09	2792.08
2	3704.74	3963.80	3569.16	2742.37	3575.05	2496.05	2978.9	3167.35	3549.13	2372.28
3	3309.20	3126.31	3002.83	2153.04	3864.28	2805.59	2731.06	3034.97	3196.19	2292.53
4	5679.64	4316.23	2364.42	3535.88	3350.56	2926.37	2694.80	3115.84	3037.63	2890.93
5	3835.18	3795.85	3034.49	2412.54	2757.11	2656.36	3278.13	2862.83	3275.54	2610.37

Figura 3.17. Prezentarea a) forței de încercare la rupere și b) lungirea la rupere (ϵ) pentru epruvetele celor două sisteme de auto-reparare

În urma analizelor microstructurale și a testelor mecanice de încovoiere s-a constatat că dispersia prin sonicare distruge microcapsulele, ceea ce provoacă un dezavantaj deoarece pot reduce semnificativ proprietățile mecanice ale matricei. Acest lucru s-a observat în cazul testelor mecanice la încovoiere, unde rezistența la încovoiere este cu 10-12% mai mică pentru epruvetele obținute prin sonicare comparativ cu cele prin agitare mecanică.

CAPITOLUL 4

CONTRIBUȚII PRIVIND METODELE DE SINTEZĂ ȘI INTEGRARE ÎN MATRICEA EPOXIDICĂ A SISTEMELOR DE AUTO-REPARARE SUB FORMĂ DE REȚEA MICROVASCULARĂ

În vederea acoperirii unor suprafețe mai mari și de a spori astfel posibilitatea de reparare multiplă sau de reparare a unor defecte aflate la o distanță unul față de altul, folosirea sistemelor microvasculare aduce un mare beneficiu structurilor polimerice.

Pentru a stimula activarea procesului de auto-reparare microvascular, au fost investigate și introducerea unor nanotuburi de carbon cu pereți multipli în matricea epoxidică. Exceptând creșterea proprietăților mecanice, prin introducerea de CNT în structura materialului compozit ce conține sisteme de auto-reparare, sunt vizate creșterea reacțiilor la nivelul molecular (între radicalii liberi ai agentului reparator-matrice-CNT) deci implicit și a procesului de reparare, și o creștere a conductivității electrice care poate fi transformată în conductivitate termică, lucru ce avantajează și grăbește inițierea procesului de reparare. Totodată, energia provenită de la radiațiile ultraviolete (în momentul inspecțiilor tehnice/mentenanță) poate fi convertită în energie termică, conducând, după cum s-a precizat și anterior, la o creștere a vitezei de reacție și a reparării microfisurii.

4.1. Dezvoltarea sistemului microvascular

Pentru fabricarea sistemului microvascular a fost propusă utilizarea unei soluții polimerice din PAN pentru realizarea învelișului și DCPD ca agent de reparare încapsulat. Au fost preparate soluții de PAN cu concentrație 10% prin utilizarea pulberii de PAN cu solvent DMF, și soluții de DCPD cu concentrație 10% folosind același solvent. Pentru prepararea soluției de PAN/DMF, dizolvarea a 2 g polimer a fost efectuată sub agitare magnetică în 18 ml solvent la o viteză de 400 rot/min la o temperatură de 80 °C pentru 6 ore, obținându-se o soluție translucidă. Pentru prepararea soluției DCPD/DMF, dizolvarea a 1 g monomer a fost efectuată sub agitare magnetică în 9 ml solvent, a aceeași viteză la temperatura camerei timp, pentru aceeași perioadă de timp. Cele două soluții au fost introduse în sistemul de injecție al aparatului de electrofilare, urmat de setarea parametrilor și inițierea procesului de electrofilare. După finalizarea procesului, sistemul PAN/DCPD (Figura 4.1) a fost îndepărtat de pe colector.



Figura 4.1. Imagine reprezentativă a sistemului microvascular obținut

4.2. Analize microstructurale și termo-mecanice ale sistemului microvascular

După analiza rezultatelor SEM s-a putut observa că morfologia microfibrilor este asemănătoare unei rețele microvasculare, după cum era de așteptat. Dimensiunile microfibrilor sunt cuprinse între 200 nm și 800 nm.

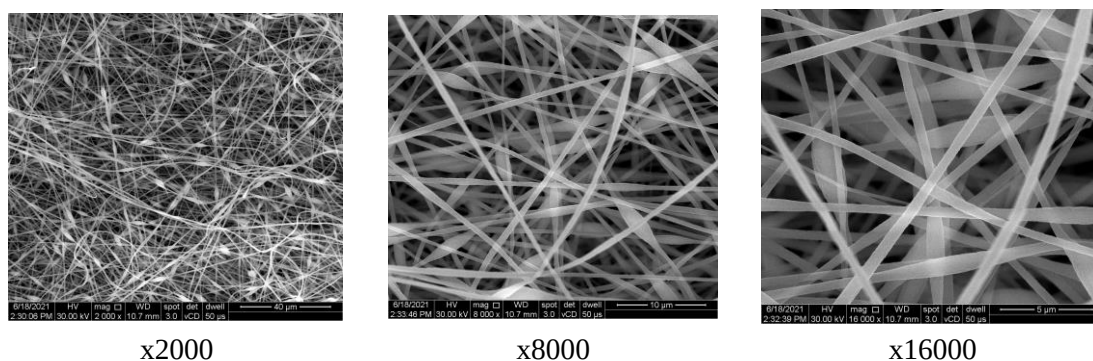


Figura 4.2. Pregătirea probelor pentru analizele SEM

Analizele FT-IR confirmă prezența celor două materiale specifice agentului de reparare DCPD (774 cm^{-1}) și a învelișului PAN, ca urmare a benzilor caracteristice. Analizele TGA/DTA au identificat o pierdere totală de masă de 45,50% în două etape, o pierdere rapidă în domeniul de temperatură $300\text{--}350^\circ\text{C}$ asociat punctului de topire a învelișului de PAN și o pierdere mai lentă în domeniul $350\text{--}500^\circ\text{C}$.

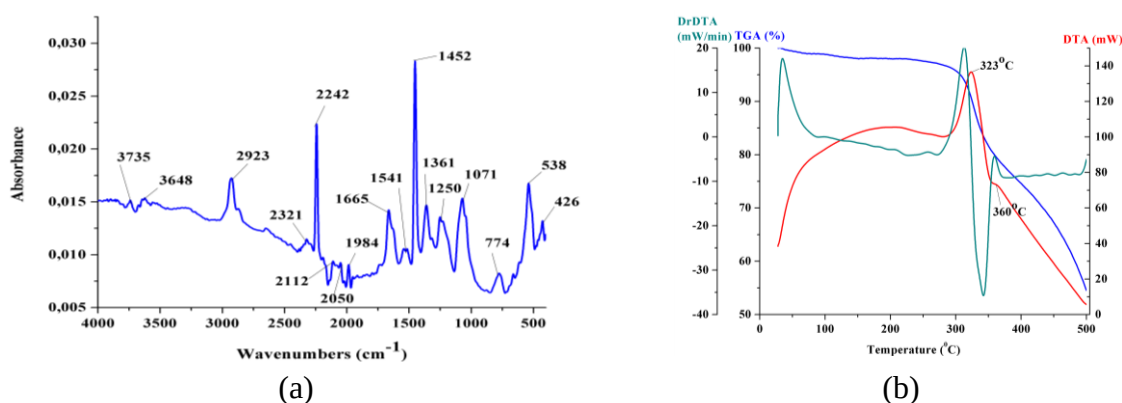


Figura 4.3. Spectre (a) FT-IR și (b) TGA/DTA pentru sistemul microvascular PAN/DCPD

4.3. Evaluarea proprietăților de auto-reparare prin teste de încovoiere în trei puncte

Pentru fabricarea epruvetelor cu sistemul microvascular și catalizator Grubbs, acesta din urmă a fost inițial omogenizat cu rășina și întăritorul. După omogenizare, o parte din amestec a fost turnat în matriță, peste care s-au așezat trei fâșii din sistemul microvascular, poziționate la

mijlocul epruvetei. În cazul fabricării epruvetelor cu CNT și a celor cu sistem microvascular și CNT, nanotuburile au fost amestecate mai întâi cu matricea epoxidică pentru a asigura o dispersie omogenă pe întreaga suprafață a epruvetei.

Este de precizat faptul că datorită naturii matricei, material termorigid, acesta trece foarte rapid printr-o stare de deformare elastică, urmată de o deformare plastică ce cauzează ruperea materialului. Prin urmare, s-a decis efectuarea testelor mecanice ale epruvetelor ce conțin sistemul microvascular și CNT până la sesizarea scăderii forței cu 10% pentru a evita astfel ruperea epruvetei și implicit imposibilitatea evaluării procesului de auto-reparare.

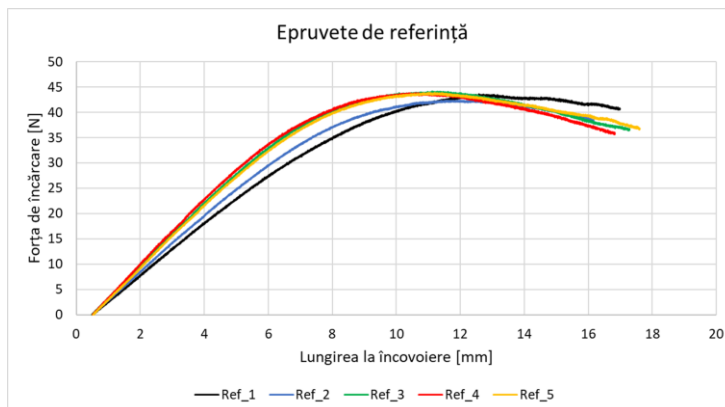


Figura 4.4. Rezultatele testelor mecanice la încovoiere ale epruvetelor de referință

În cazul epruvetelor cu 0.5% CNT se observă o creștere cu 61% a forței de încovoiere și cu 32% a solicitării la încovoiere, cu o deformare maximă de 20% peste cea a epruvetelor de referință. Epruvetele cu 1% CNT au dublat forța de încovoiere și au crescut solicitarea la încovoiere cu 57% față de epruvetele de referință. Deformarea maximă a epruvetelor cu 1% CNT a crescut cu 28% față de referință. Se poate spune că introducerea a CNT mărește capacitatea de deformare a acestora. Acest lucru reprezintă un avantaj în dezvoltarea materialelor compozite termorigide ce înglobează sisteme de auto-reparare, deoarece întârzie ruperea materialului, oferind mai mult timp sistemelor de auto-reparare să acționeze. În urma efectuării testelor mecanice la încovoiere a epruvetelor cu rășină epoxidică și sistem microvascular, s-a observat că adăugarea celor trei straturi ce conțin sistemul microvascular nu influențează rezistența la încovoiere a materialului. Pentru epruvetele cu sistem microvascular și CNT, introducerea sistemului microvascular nu influențează proprietățile mecanice ale materialului, pentru anumite epruvete fiind chiar identificate creșteri de 2-3% față de valorile medii ale epruvetelor ce conțin doar CNT.

După prima campanie de testare, epruvetele cu sistem microvascular și cele cu sistem microvascular și CNT au fost introduse în etuvă pentru condiționare, la o temperatură de 40°C timp de 48 de ore în vederea activării sistemului de auto-reparare.

Retestarea epruvetelor cu sistemul microvascular a rezultat în obținerea a 74% din forța medie de încovoiere inițială (după primul test) și a 92% din forța medie de încovoiere a epruvetelor de referință. Punctele maxime ale forțelor epruvetelor după a doua testare se află în oarecare măsură la aceeași deformare cu punctele maxime ale forțelor după prima testare ceea ce indică faptul că procesul de reparare a avut loc, altfel ruperea epruvetelor ar fi fost mai rapidă, la o forță și o deformare mult mai mică. În cazul epruvetelor ce conțin 0,5% și 1% CNT, valorile forțelor la încovoiere după a doua testare sunt mai apropiate de cele obținute după primul test, lucru ce confirmă faptul că introducerea nanotuburilor de carbon reprezintă un avantaj. Se observă o creștere a deformăției la încovoiere a epruvetelor cu CNT comparativ cu cele ce

conțin doar sistemul microvascular, ceea ce poate fi tradus într-o creștere a rigidității materialului de bază (matricea epoxidică) și implicit a rezistenței mecanice la încovoiere. Totodată, punctele de cedare ale epruvetelor retestate sunt apropiate de valorile forțelor unde a fost oprit primul test (10% din valoarea forței maxime). Astfel, se poate concluziona că procesul de reparare a reușit să contribuie la atingerea acestor valori.

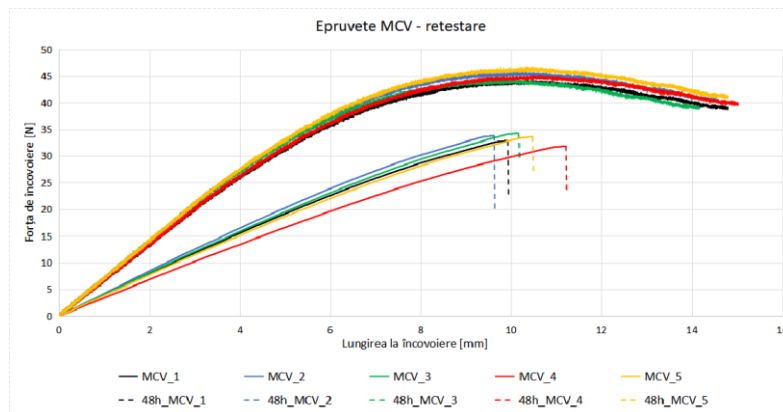
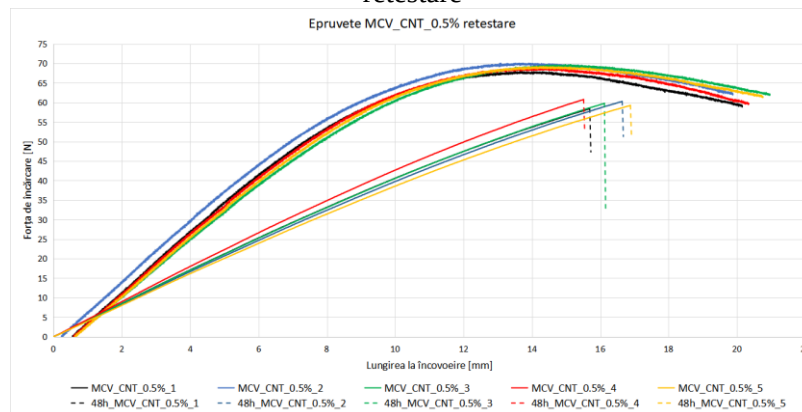
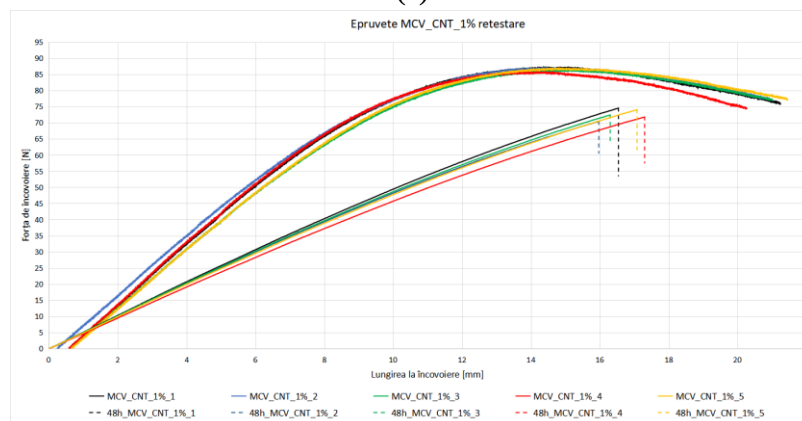


Figura 4.5. Rezultatele testelor mecanice la încovoiere ale epruvetelor cu sistem microvascular după retestare



(a)



(b)

Figura 4.6. Rezultatele testelor mecanice la încovoiere ale epruvetelor cu sistem microvascular și a) 0.5% CNT, b) 1% CNT după retestare

4.4. Analize microstructurale

După efectuarea celui de-al doilea test de încovoiere, au fost debitate probe din epruvetele ce conțin sistemul microvascular și combinația de sistem microvascular și CNT

pentru realizarea de analize microstructurale (SEM) din planul de rupere (secțiune). În Figura 4.7 se poate observa o imagine reprezentativă a unei zone ce indică apariției unei microfisuri, în planul transversal al probei. Totodată, se evidențiază sistemul microvascular ce nu a luat parte la procesul de reparare a fisurii, cât și un volum foarte mare al urmelor lăsate de acesta ca urmare a participării la procesul de reparare. În Figura 4.8 sunt prezentate imagini ale probei cu sistem microvascular și 0,5% CNT, respectiv 1% CNT și ale unor zone aflate de-a lungul celor două plane de separare ale fisurii. Se poate distinge că adâncimea fisurii este mult mai mare comparativ cu cea evidențiată anterior, morfologia celor două suprafețe adiacente fisurii indicând faptul că ruperea a fost bruscă.

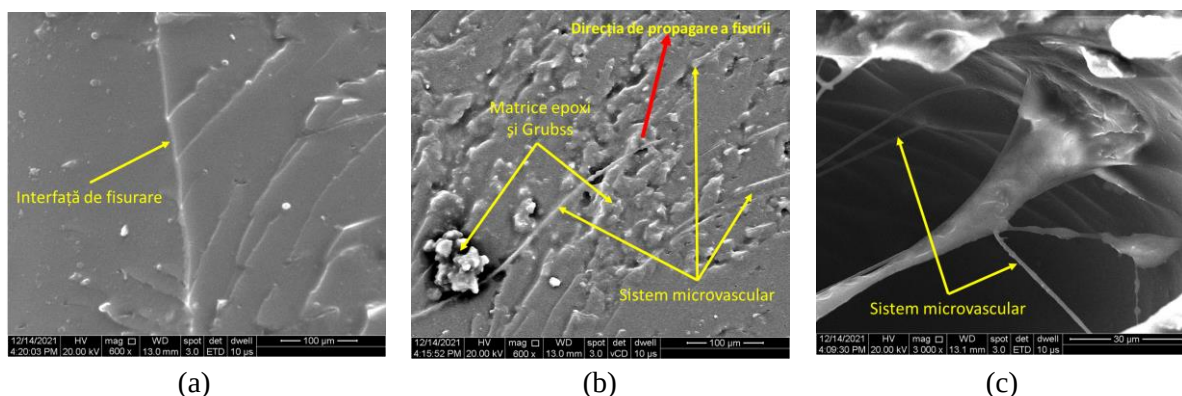


Figura 4.7. Imagini SEM reprezentative ale probei cu sistem microvascular, evidențiind a) o zonă de fisurare, b) planul de fisurare, c) o punte realizată între cele două plane de separare ale fisurii

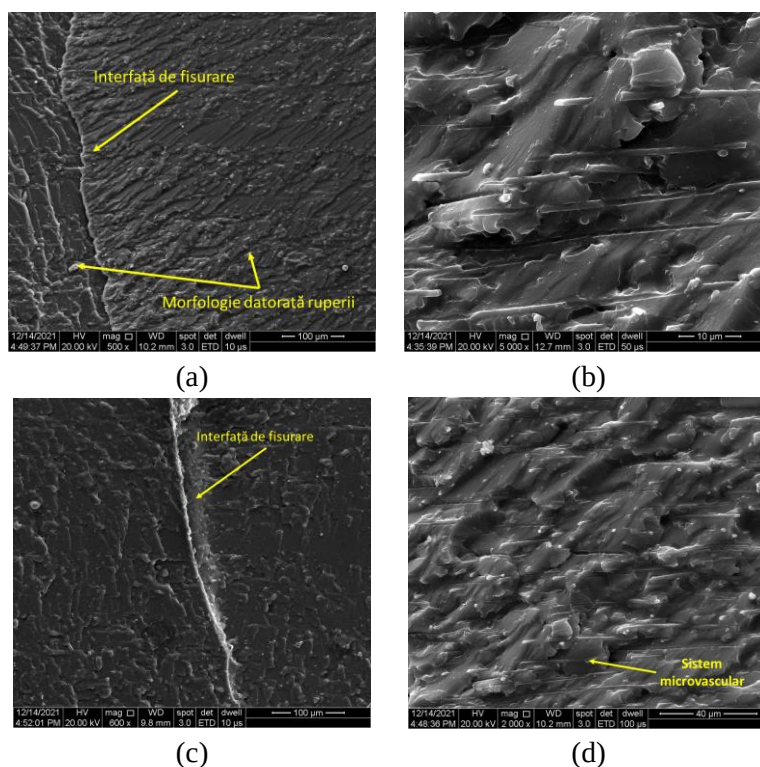


Figura 4.8. Imagini ale probei cu sistem microvascular și a,b) 0,5% CNT, și c,d) 1% CNT, evidențiind existența unei microfisuri și detalii din planul fisurii

Un avantaj al utilizării sistemelor microvasculare este că, prin comparație cu sistemele microîncapsulate, nu reduc proprietățile mecanice ale materialului în care sunt introduse, și deci oferă o oportunitate mai mare în dezvoltarea materialelor compozite polimerice termorigide cu

proprietăți de auto-reparare. În cazul utilizării CNT, introducerea a 0.5% și 1% CNT a dus la creșterea cu până la 61% a rezistenței mecanice a matricei și cu 28% a capacității de deformare. Acest lucru reprezintă un factor pozitiv în dezvoltarea materialelor compozite polimerice termorigide ce înglobează sisteme de auto-reparare, deoarece întârzie ruperea materialului, oferind mai mult timp sistemelor de auto-reparare să acționeze. Desigur, acest lucru este posibil în cazul în care solicitările mecanice nu depășesc rezistențele mecanice maxime ale materialului sau se află în plaja de valori apropiată maximului (aproximativ 10%).

CAPITOLUL 5

CONTRIBUȚII PRIVIND EFECTUAREA ANALIZELOR NUMERICE CU ELEMENTE FINITE ASUPRA STĂRII DE TENSIUNE A MATRICEI POLIMERICE

Analizele numerice cu element finit au avut ca obiectiv stabilirea unor criterii de modelare numerică pentru materialele compozite cu sisteme de auto-reparare, lucru ce este foarte puțin investigat în literatura de specialitate. Astfel, au fost efectuate o serie de analize numerice pentru a putea înțelege efectele integrării microcapsulelor asupra stărilor de tensiune ale matricei epoxidice, aducând astfel o contribuție proprie asupra dezvoltării unor sisteme de auto-reparare. Totodată, s-a avut în vedere studierea modului în care așezarea în plan a microcapsulelor influențează distribuția tensiunilor și factorul de concentrare în matricea epoxidică, putând astfel diminua forța de rupere și extinderea fisurii.

5.1. Efectul prezenței sistemelor de auto-reparare asupra stării de tensiune

Microcapsulele integrate pot fi considerate incluziuni, iar prin eliberarea agentului reparator apare un gol care constituie un concentrator de tensiune. Pentru analiza tensiunii s-a considerat pentru matricea epoxidică o celulă elementară, definită de un cub care are în centru o microcapsulă plină cu agent de reparare.

Celula este solicitată la tracțiune, valoarea forței aplicate fiind stabilită astfel încât să cauzeze apariția unei tensiunii de 125 MPa, depășind valoarea rezistenței la tracțiune a rășinii epoxidice. Modelarea agentului de reparare s-a efectuat prin utilizarea unui material elastic cu modulul de elasticitate foarte mic și cu un coeficient Poisson de 0.495 pentru a simula incompresibilitatea acestuia.

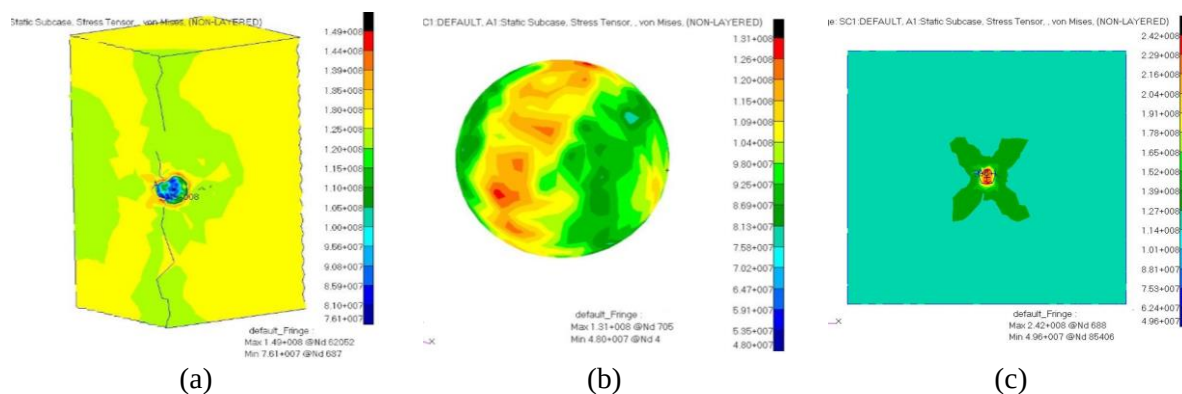


Figura 5.1. Imagini ale analizei cu elemente finite ilustrând a) o secțiune prin celulă și microcapsulă și distribuția tensiunii Von Mises pentru a) microcapsulă cu agent de reparare și b) microcapsulă goală

În cazul microcapsulei pline cu agent de reparare, tensiunea maximă este de 150 MPa cu un factor de concentrare $K_c = 1.2$, iar în cazul golului rămas după incidența fisurii, tensiunea maximă este de 242 MPa, cu un factor de concentrare $K_c = 1.94$. Din punct de vedere al coeficientului de siguranță, efectul de concentrare a tensiunii a cauzat reducerea acestuia cu 17% ($1 \div 1,2 = 0,833$). Tensiunea maximă cauzată de existența incluziunii sferice (microcapsulei) este 634 MPa, ceea ce duce la creșterea factorului de concentrare a tensiunii K_c de la 1.2 la 1.49.

Un alt aspect care a făcut obiectul prezentei tezei l-a constituit analiza efectului distribuției a 2 incluziuni sferice (microcapsule) în matricea epoxidică, poziționate în plane și la unghiuri diferite. În ceea ce privește primul caz, cele două microcapsule au fost dispuse la un unghi de 45° , având o distanță de 0,085 mm una față de cealaltă. În urma analizei s-a constatat că tensiunea maximă este de 795 MPa, iar factorul de concentrare este 1.87. Pentru cel de al doilea caz, dispunerea celor două microcapsule s-a făcut în planul median al acestora pe direcția normală a forței de tracțiune, cu o distanță de 0,05 mm între microcapsule. În acest caz, tensiunea maximă este 818 MPa, iar factorul de concentrare a tensiunii este de 1.92. Al treilea caz este caracterizat de suprapunerea proiecțiilor diametrelor microcapsulelor în planul perpendicular pe direcția forței de tracțiune. Pentru acest caz s-a constatat că tensiunea maximă este 786 MPa, iar factorul de concentrare este 1.85.

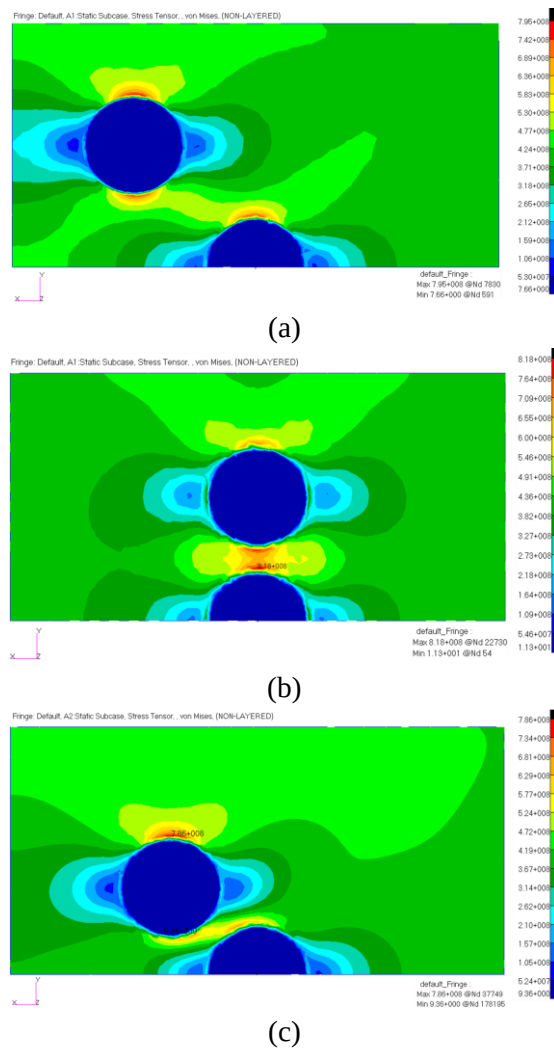


Figura 5.2. Distribuția tensiunii Von Mises pentru cele două microcapsule în funcție de dispunere, a) 0,085 mm și 45° ; b) 0,05 mm în planul median; c) 0,05 mm suprapunere în plan perpendicular

În urma analizelor numerice, s-a constatat că prezența a două incluziuni a cauzat creșterea coeficientului de concentrare cu 29% în cazul cel mai defavorabil, ceea ce corespunde diminuării forței de rupere cu 23%. Mai mult, prin mărirea de 2 ori a diametrului microcapsulei, factorul de concentrare a tensiunii crește de la 1,2 la 1,49, ceea ce reprezintă o creștere de 25%. Din punct de vedere al teoriilor clasice de cedare rezultă o diminuare a forței de rupere cu 20%.

Ca urmare a rezultatelor obținute în acest capitol, se poate concluziona din punct de vedere al teoriei elasticității că includerea microcapsulelor cu agent de reparare cauzează apariția fenomenului de concentrare a tensiunii în matricea polimerică. Acesta se manifestă și în etapa în care microcapsulele rămân intacte, coeficientul de concentrare fiind de 1,2, dar mai ales în etapa în care agentul de reparare difuzează pe suprafața fisurii, după incidența fisurii asupra sferei, mai exact în etapa de reparare. Golirea microcapsulei cauzează creșterea factorului de concentrare la o valoare de 1,94, o creștere de aproape 62%. Din punct de vedere al mecanicii ruperii, difuzarea agentului de reparare și închiderea fisurii are ca efect eliminarea riscului propagării acestei microfisuri. Dacă în urma acțiunii procesului de reparare, lungimea fisurii este diminuată la jumătate, atunci factorul de intensitate a tensiunii se reduce de 1,42 ori (30%) până la o valoare de 0,7 ($1 \div 1,42 = 0,7$) și implicit riscul de rupere prin propagarea fisurii. Acest efect poate fi mai evident în cazul apariției fisurilor și implicit a ruperilor datorate oboselii (deoarece acest tip de solicitare asigură timp pentru procesul de reparare generat de difuzarea agentului reparator). Totodată, efectul de reparare va fi mai puțin eficient în cazul solicitărilor care cauzează depășirea valorii critice a factorului de intensitate a fisurii, deoarece în această situație ruperea se propagă de regulă rapid.

CAPITOLUL 6

CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR DE AUTO-REPARARE A MATERIALELOR COMPOZITE POLIMERICE CE CONȚIN SISTEME DE AUTO-REPARARE MICROÎNCAPSULATE

Pentru a analiza și evalua proprietățile mecanice și de auto-reparare ale materialelor compozite polimerice armate cu fibre în urma integrării celor două sisteme de auto-reparare menționate anterior, s-au realizat pentru încercări mecanice în regim static (încovoiere în trei puncte) și dinamic (la impact). Testele mecanice la încovoiere și impact au fost propuse ca urmare a faptului că aceste încercări mecanice sunt adesea întâlnite în industria aeronautică.

Au fost efectuate unele analize suplimentare care vizează modul în care sunt influențate proprietățile mecanice și de auto-reparare ale epruvetelor din materiale compozite în urma expunerii la variații de temperatură (cicluri termice), cuprinse între -20°C și +100°C.

6.1. Evaluarea proprietăților de auto-reparare prin teste de încovoiere în trei puncte

Pentru fabricarea epruvetelor de încovoiere a fost folosită o țesătură din fibră de sticlă datorită opacității finale a epruvetei, în vederea vizualizării mai detaliate a defectelor apărute în urma solicitărilor mecanice. Pentru introducerea sistemelor de auto-reparare, s-a decis formarea unui amestec de rășină-microcapsule-catalizator-întăritor ce va fi turnat peste straturile de prepreg, urmărind configurația: PP/PP/AM/PP/AM/PP/AM/PP/AM/PP/PP, unde PP – prepreg și AM – amestecul de rășină cu întăritor și sistem de auto-reparare. Ulterior așezării tuturor

straturilor din material compozit și a amestecului de rășină cu sistemele de reparare integrate, epruvetele au fost introduse în etuvă pentru polimerizare la o temperatură de 80 °C timp de 510 minute.



Figura 6.1. Realizarea epruvetelor pentru încovoiere din materiale compozite ce înglobează sistemele de auto-reparare

6.1.1. Efectuarea testelor mecanice de încovoiere în trei puncte

Epruvetele ce conțin cele două sisteme de auto-reparare au fost testate până la prima sesizare cu privire la fisurarea matricei, mai exact până în momentul în care s-a observat prima cădere de forță și nu până la rupere pentru a putea fi retestate și implicit pentru a putea determina procentul de reparare. Trebuie menționat faptul că după efectuarea primului set de teste, epruvetele au fost menținute timp de 48 de ore la o temperatură de $40 \pm 1^\circ\text{C}$, în vederea activării sistemelor de reparare.

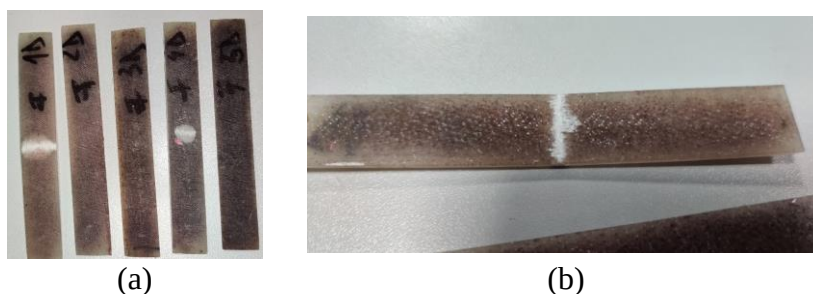


Figura 6.2. Imagini (a) ale unor epruvete după primul test de încovoiere și (b) ale unei epruvete după retestare

Înainte începerii campaniei de testare a epruvetelor, a fost cântărită masa fiecărei epruvete înainte și după aplicarea ciclurilor termice. Epruvetele de referință nu au prezentat pierderi de masă mai mari de 0.2%, astfel valorile acestora nu au fost trecute în graficul din Figura 6.3.

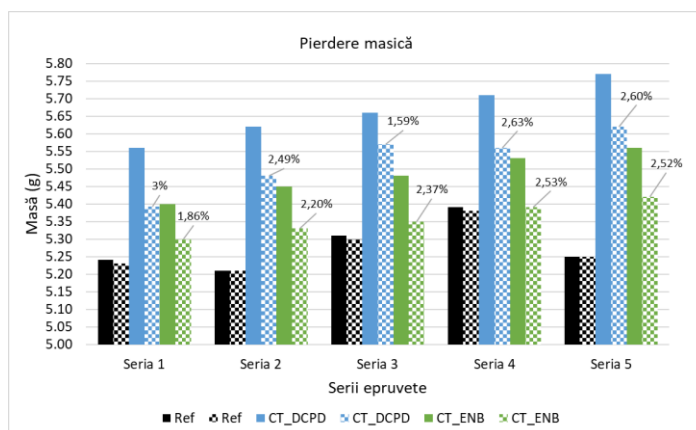


Figura 6.3. Pierdere masică a epruvetelor supuse ciclurilor termice ($-20^\circ\text{C} \div +100^\circ\text{C}$)

Pentru prima serie de epruvete (Figura 6.4a), se poate observa că adăugarea sistemelor de auto-reparare reduce proprietățile mecanice ale epruvetelor cu aproximativ 10% pentru epruvetele ce conțin sistemul PUF-DCPD și cu aproximativ 12% pentru epruvetele cu sistem MUF-ENB, comparativ cu epruvetele de referință. În ceea ce privește epruvetele supuse ciclurilor termice cuprinse între -20°C și $+100^{\circ}\text{C}$, valoarea rezistenței mecanice a fost diminuată și mai mult, mai exact cu 26% pentru epruvetele cu sistemul PUF-DCPD și respectiv cu 36% pentru epruvetele cu sistemul MUF-ENB, față de epruvetele de referință. Pentru epruvetele retestate după 48 de ore, rezistența la încovoiere pentru sistemul PUF-DCPD a fost la 90% față de valoarea primei testări, iar sistemul MUF-ENB la 91%. O diferență mai mare a rezistenței la încovoiere a fost observată la retestarea epruvetelor supuse ciclurilor termice, unde sistemul PUF-DCPD are o rezistență la încovoiere de 79% față de prima testare, iar epruveta cu sistemul MUF-ENB, 71%. Se poate spune că sistemul de auto-reparare s-a activat doar la nivelul epruvetelor ce nu au fost supuse ciclurilor termice.

Pentru Seria 2 (Figura 6.4b), se poate observa că adăugarea sistemelor de reparare reduce proprietățile mecanice ale epruvetelor cu 9% pentru sistemul PUF-DCPD și respectiv 12% pentru sistemul MUF-ENB față de epruvetele de referință, ceea ce indică că sistemele nu are un impact asupra proprietăților mecanice. În ceea ce privește epruvetele supuse la ciclurile termice, în cazul epruvetelor cu sistemul PUF-DCPD, rezistența la încovoiere a scăzut cu 27%, respectiv cu 25% pentru epruvetele cu sistemul MUF-ENB. Pentru epruvetele retestate, sistemele PUF-DCPD și MUF-ENB au fost obținute valori ale rezistenței la încovoiere cu până la 93-94% față de prima testare, indicând faptul că sistemele de reparare și-au îndeplinit rolul funcțional. Retestarea epruvetelor supuse ciclurilor termice a determinat de asemenea o creștere a procentului de recuperare față de prima testare, cu până la 89% pentru sistemul PUF-DCPD și cu 87% pentru sistemul MUF-ENB.

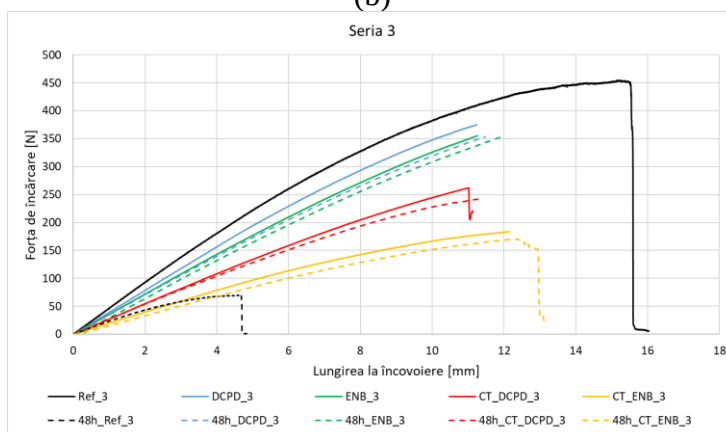
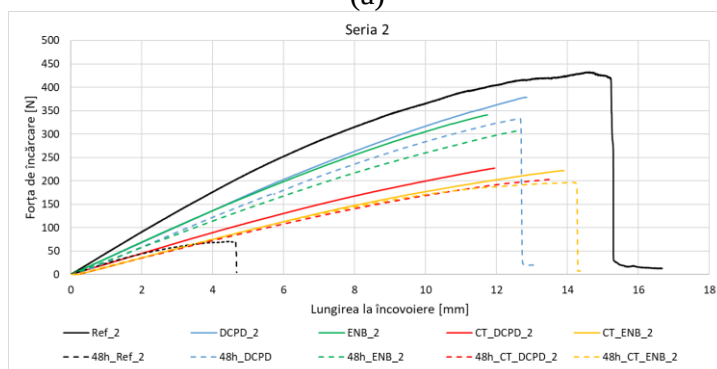
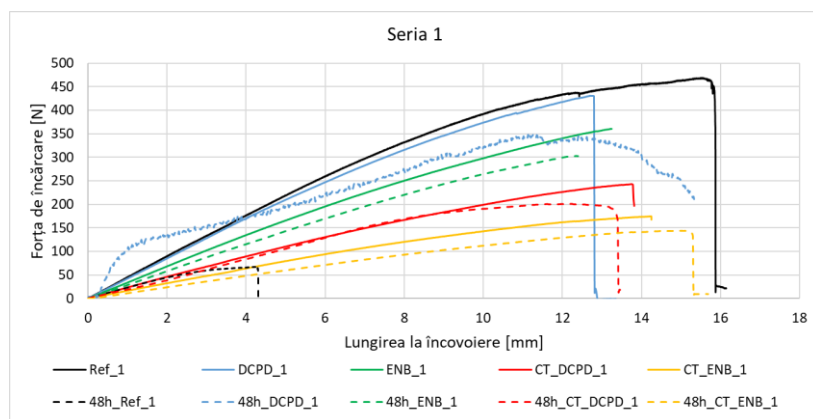
Pentru cea de-a treia serie (Figura 6.4c), introducerea celor două sisteme de reparare a dus la o scădere a proprietăților mecanice la încovoiere cu aproximativ 10% pentru sistemul PUF-DCPD și cu aproximativ 12% pentru sistemul MUF-ENB față de epruvetele de referință. Deși procentul de microcapsule a fost mărit de la 7% la 10%, acest lucru nu a avut un efect pozitiv asupra rezistenței la încovoiere comparativ cu seriile precedente. A fost sesizată o scădere a rezistenței la încovoiere odată cu creșterea procentului de microcapsule pentru epruvetele expuse ciclurilor termice, mai exact cu 25% pentru sistemul PUF-DCPD și cu 29% pentru sistemul MUF-ENB. În cazul retestării, valoarea rezistenței la încovoiere pentru sistemul PUF-DCPD a ajuns la un procent de 99% față de prima testare, iar epruveta cu sistemul MUF-ENB la un procent de 96%. Acest lucru indică faptul că deși în prima instanță creșterea procentului agenților de auto-reparare introduși scade proprietățile mecanice ale epruvetei, cele două sisteme își ating rolul funcțional după procesul de condiționare. Aceeași tendință a fost observată și în cazul retestării epruvetelor supuse la ciclurile termice, unde rezistența la încovoiere a fost de aproximativ 92% față de prima testare și respectiv de 93%.

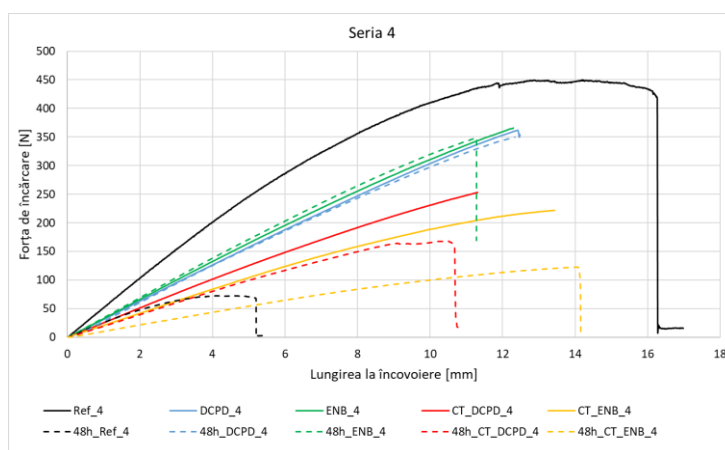
Seria a patra de epruvete evidențiază o reducere pronunțată a rezistenței mecanice a epruvetelor ce conțin sistemele de auto-reparare PUF-DCPD și MUF-ENB, mai precis cu 18% și respectiv 15%, ceea ce confirmă că o creștere a volumului de microcapsule are o tendință ascendentă de reducere a proprietăților mecanice ale materialului (Figura 6.4). Același fenomen a fost observat și la epruvetele expuse la variațiile de temperatură, unde sistemul PUF-DCPD a suferit o pierdere de aproximativ 31%, respectiv de 23% pentru cea cu sistemul MUF-ENB față de epruvetele de referință. După 48 de ore, epruvetele retestate au evidențiat faptul că rezistența

la încovoiere a fost redobândită în proporție de 82% și 86% pentru epruvetele cu sistemul de auto-reparare PUF-DCPD și respectiv MUF-ENB. Pentru epruvetele supuse la cicluri termice, valoarea rezistenței la încovoiere pentru epruveta cu sistemul PUF-DCPD a ajuns la un procent de 69% față de prima testare, iar pentru epruveta cu sistemul MUF-ENB, la un procent de 76%. Aceeași tendință a fost observată și la seria 5 de epruvete retestate, prezentate în Figura 6.4e.

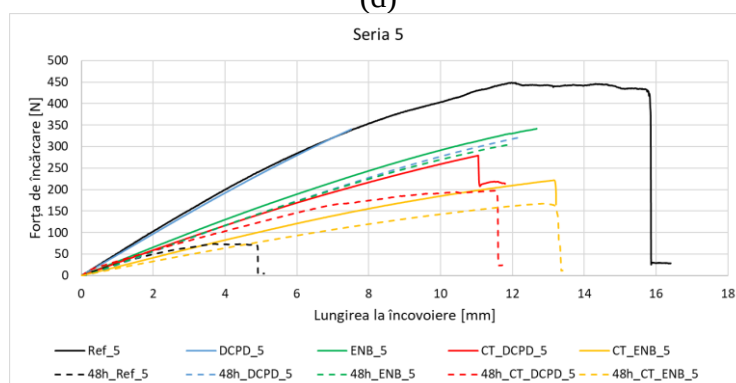
Pentru epruvetele seriilor 4 și 5, se poate spune că prin creșterea volumului sistemelor de auto-reparare peste un anumit procent, microcapsulele care nu iau parte la procesul de reparare pot influența proprietățile mecanice la încovoiere, prin reducerea acestora.

În urma testelor mecanice efectuate se poate concluziona faptul că un volum de 7% al celor două sisteme de auto-reparare este ideal în ceea ce privește redobândirea proprietăților mecanice ale matricei epoxidice, prin comparație cu celelalte volume adăugate.





(d)

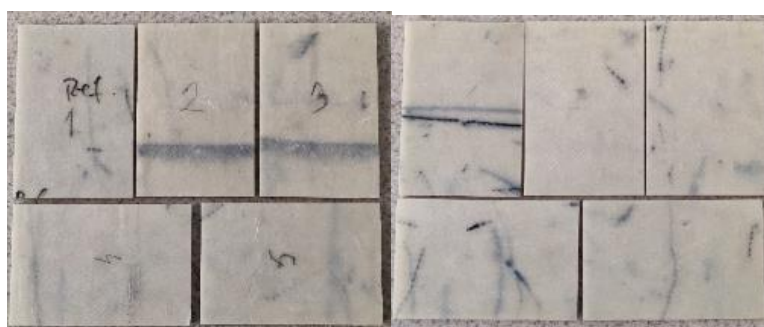


(e)

Figura 6.4. Curbele specifice epruvetelor din a) Seria 1, b) Seria 2, c) Seria 3, d) Seria 4, e) Seria 5

6.2. Evaluarea proprietăților de auto-reparare prin realizarea testelor de impact

Epruvetele pentru testele de impact ce conțin cele două sisteme de auto-reparare au fost fabricate folosind același material compozit și același proces de polimerizare, precum cel al epruvetelor pentru testele de încovoiere în trei puncte. Testele mecanice au fost realizate folosind o viteză de impact de 4,13 m/s de la înălțime de impact de 0,7 m.



Epruvete de referință



Epruvete ce conțin
volume diferite de
PUF-DCPD

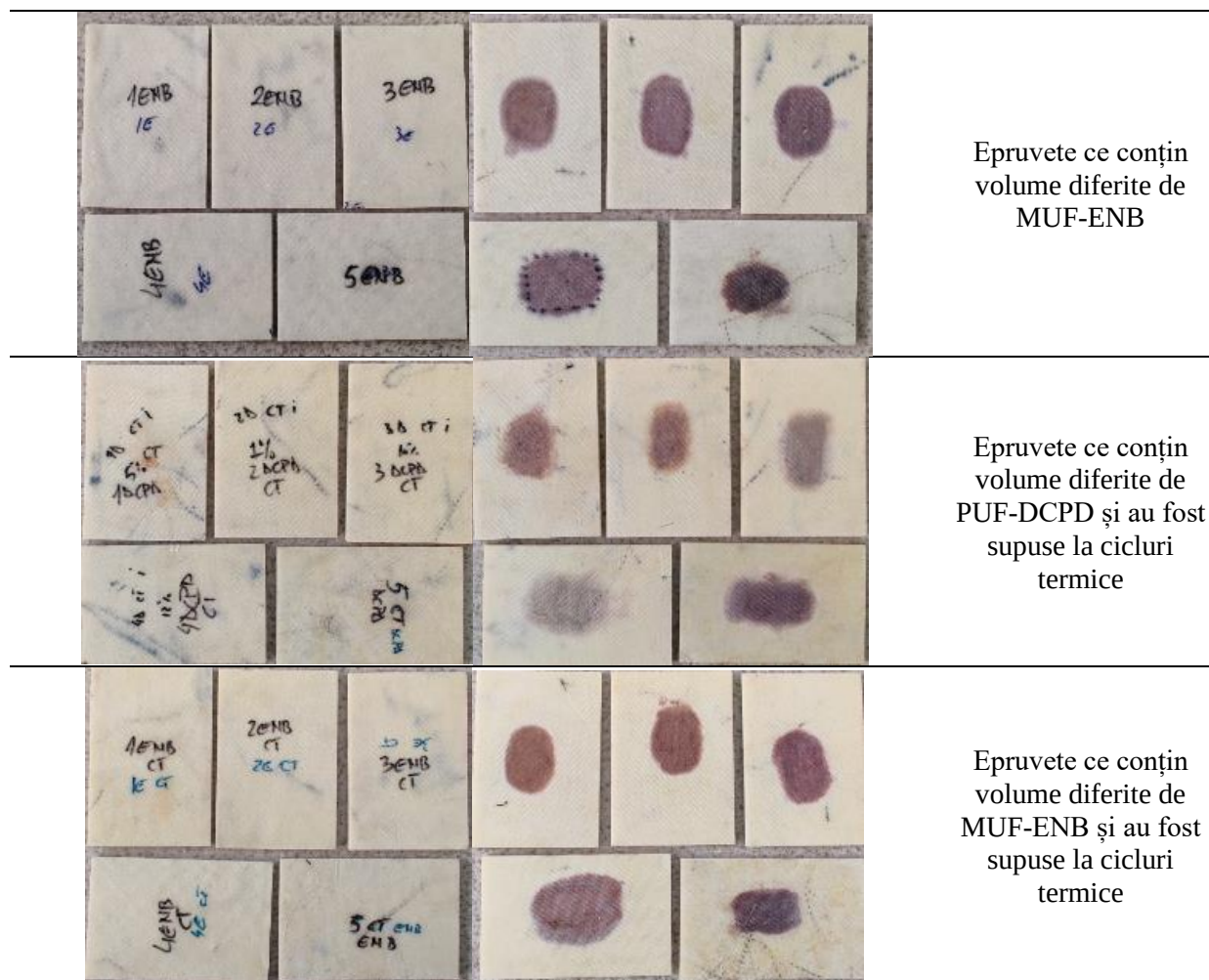


Figura 6.5. Epruvetele finale pentru testele de impact, evidențiind cele două sisteme de auto-reparare

În Figura 6.6 este prezentată pierderea masică a fiecărei epruvete, în procente. Epruvetele de referință nu au prezentat pierderi de masă mai mari de 0.2%, astfel valorile acestora nu au fost incluse în grafic.

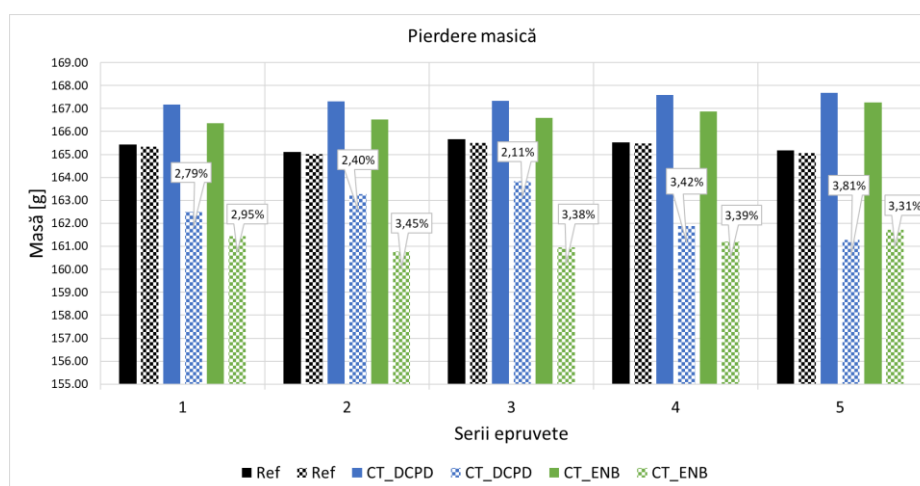


Figura 6.6. Pierdere masică a epruvetelor supuse ciclurilor termice (-20°C ÷ +100°C)

Pentru epruvetele cu sistemul PUF-DCPD, utilizarea diferitelor procente de microcapsule nu a evidențiat nicio scădere a forței de impact, cu excepția celei cu un volum de 15%, unde a fost observată o scădere cu 5% a forței de impact față de media celorlalte epruvete. Un comportament asemănător este și în cazul energiei de impact, unde procentul mai mare de

microcapsule introdus a condus la mărirea timpului de contact. În cazul epruvetelor ce conțin sistemul de reparare MUF-ENB, comportamentul la impact nu diferă față de epruvetele de referință și nici față de cele cu sistemul PUF-DCPD. Cu toate acestea, apare o cădere bruscă a curbei forței de impact pentru epruveta cu 15% volum microcapsule, care poate fi atribuită unor evenimente succesive de inițiere a unor defecte (fisuri, delaminări), cât și posibila propagare a acestora. În cazul energiei de impact pentru epruvetele cu sistemul MUF-ENB, se evidențiază o ușoară mărirea timpului de contact cu o menținere a energiei de impact. În cazul testării epruvetelor după aplicarea ciclurilor termice, comportamentul la impact al epruvetelor cu sistemul PUF-DCPD cu volum de 12% și respectiv 15% microcapsule este influențat de variațiile de temperatură, care amplifică defectul indus de introducerea microcapsulelor în materialul compozit. Pentru epruvetele cu sistemul MUF-ENB, o scădere a forței de impact este evidențiată doar în cazul utilizării unui volum de 15% microcapsule, fiind identificată și cea mai mare adâncime de penetrare a impactorului. Se poate spune că procentul mare de microcapsule aflat în zona de impact a condus la reducerea proprietăților mecanice a materialului compozit

După prima campanie de testare, epruvetele au fost introduse în etuvă la o temperatură de 40°C timp de 48 de ore în vederea activării celor două sisteme de auto-reparare.

Retestarea după 48 de ore nu a condus la modificări importante în cazul comportamentului la impact a epruvetelor de referință. Reducerea forței de impact cu aproximativ 40% pentru epruveta cu 15% microcapsule PUF-DCPD poate indica faptul că la primul eveniment fisurile provocate de fenomenul de impact, cât și posibilele delaminări împreună cu volumul mare de microcapsule, nu au afectat doar rigiditatea matricei epoxidice ci au slăbit și legăturile dintre matrice și fibre. Ca urmare a acestui eveniment, s-a constatat o reducere considerabilă a proprietăților mecanice ale materialului compozit, deși aceste sisteme de auto-reparare au fost așezate doar între primele trei straturi. De asemenea, o ușoară scădere a forței de impact a fost sesizată și în cazul epruvetei cu un volum de 7% microcapsule. Dintre volumele de microcapsule utilizate pentru sistemul PUF-DCPD, procentul de 12% poate fi considerat ideal, rezultatele acestuia prezentând cele mai apropiate valori în raport cu cele obținute la prima testare.

Asemănător sistemului PUF-DCPD, pentru epruvetele ce conțin sistemul de auto-reparare MUF-ENB volumul de 12% microcapsule prezintă cea mai mare valoare a forței de impact, chiar puțin peste valoarea din primul test. Acest lucru poate indica o reparare locală a matricei epoxidice în zona de impact. Precum în cazurile precedente, epruveta cu un volum de 15% microcapsule prezintă o scădere a forței de impact cu 25%. Forța maximă a epruvetei cu 15% microcapsule este corelată cu căderea bruscă a curbei forței de impact din prima testare.

Epruvetele supuse la cicluri termice ce conțin sistemul MUF-ENB au un comportament mai bun la impact comparativ cu epruvetele cu sistemul PUF-DCPD, acest lucru se poate datora stabilității termice mai bune a acestui sistem de auto-reparare. Cu toate acestea, se observă că pentru un volum de 15% microcapsule PUF-DCPD forța de impact este mai mare comparativ cu un volum 15% microcapsule MUF-ENB. Desigur, trebuie luat în considerare faptul că epruveta cu un volum de 15% microcapsule MUF-ENB a prezentat cea mai mare zonă de impact, datorită volumului mare de microcapsule adăugat.

Pentru a avea o imagine de ansamblu asupra evoluției fiecărui volum de microcapsule adăugat și a modului în care acesta și-a îndeplinit scopul, în Figura 6.7 sunt prezentate rezultatele testelor la impact, pe serii.

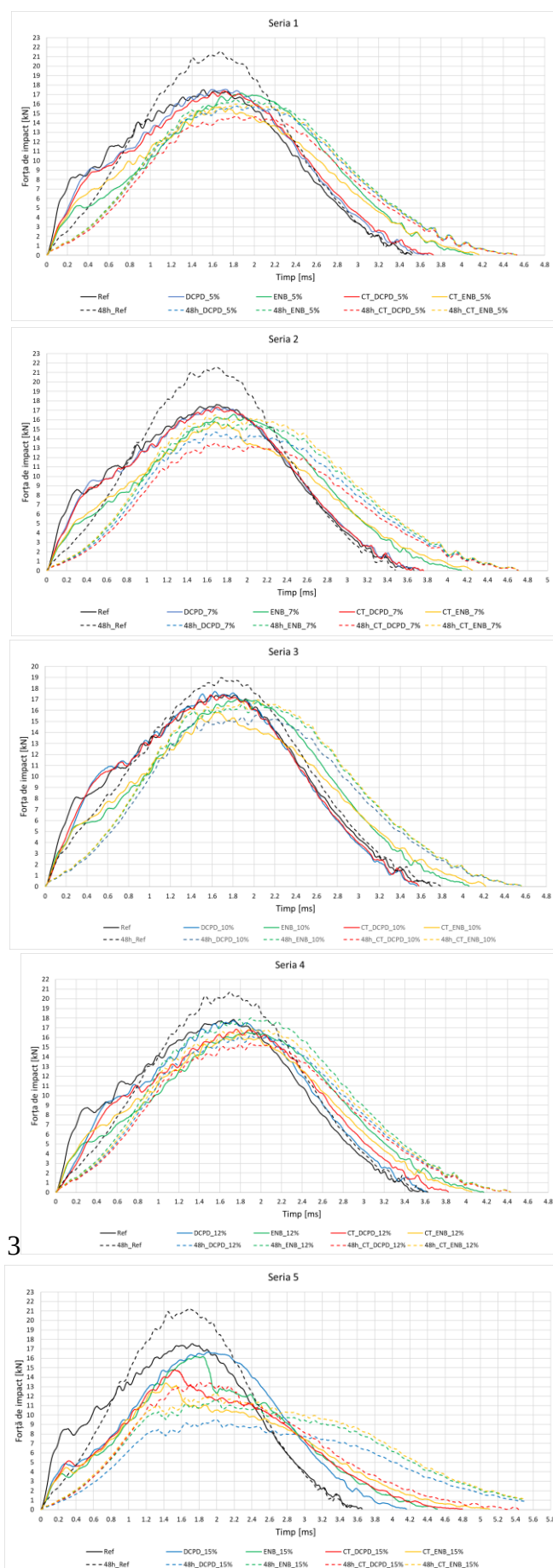
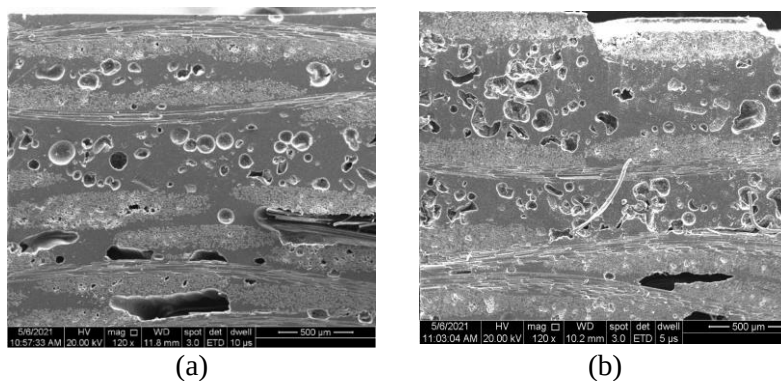


Figura 6.7. Prezentarea rezultatelor testelor de impact în funcție de seria de epruvete

În urma testelor mecanice în regim dinamic la impact, se poate concluziona că peste un anumit volum de microcapsule, performanțele materialului compozit sunt reduse, aspect ce este observat atât în ceea ce privește forța de impact, cât și energia de impact. Au fost obținute rezultate favorabile pentru epruvetele ce conțin un volum mic de microcapsule, 5%, 7% și 10%, cu un procent de 80-88% a forței de impact după retestare, față de valoarea inițială. În cazul volumului de 12%, rezultatele sunt cele mai favorabile, în unele cazuri aceste epruvete având valori ale forței de impact mai bune comparativ cu epruvetele cu volum mai mic de microcapsule. În acest caz au fost identificate procente de 90-95% ale forței de impact față de valorile inițiale. Pentru epruvetele cu volum mai ridicat de microcapsule, respectiv 15%, valorile forțelor de impact au fost în medie reduse cu 60%, lucru ce indică o posibilă aglomerare a microcapsulelor pe o suprafață mică. În cazul epruvetelor supuse la cicluri termice, cele mai defavorabile rezultate s-au obținut pentru epruvetele cu volum mare de microcapsule (15%).

Se confirmă astfel influența pe care o are volumul de microcapsule asupra proprietăților mecanice ale materialului compozit, mai exact asupra rezistenței la impact de mică viteză. Creșterea volumului de microcapsule de la 5% la 15% a avut un efect minor asupra proprietăților mecanice pentru epruvetele cu sistemul PUF-DCPD comparativ cu epruvetele de referință, însă pentru epruvetele ce conțin sistemul MUF-ENB se observă o scădere a forței de impact. Diferența dintre epruvetele de referință și cele cu sistemul PUF-DCPD este de doar 2% pentru un volum de 5% și de 1,5% pentru volumul de 12% considerat ideal, iar pentru sistemul MUF-ENB, a fost observată o diferență de 2,5% pentru un volum de 5% și de 6% pentru un volum de 12%. În cazul retestării, epruvetele cu 12% volum microcapsule au prezentat cele mai bune performanțe, mai exact o forță de impact de 94% față de valoarea inițială pentru sistemul PUF-DCPD, iar pentru sistemul MUF-ENB s-a obținut o valoare de impact cu 9% peste cea inițială. Aceeași tendință a fost vizibilă și la epruvetele supuse ciclurilor termice.

Au fost realizate și analize SEM ale epruvetelor după efectuarea celui de al doilea test, prin prelevarea probelor din apropierea zonei de impact. În Figura 6.8 sunt prezentate imagini reprezentative ale celor două sisteme, PUF-DCPD și MUF-ENB, cu un volum de 5%, respectiv 15%. Probele analizate au prezentat o dispersie omogenă a celor două sisteme de auto-reparare de 5%-12% pentru volumele de microcapsule adăugate. Cu toate acestea, volumul de 15% microcapsule a prezentat o aglomerare pentru ambele sisteme, ceea ce indică și reducerea forței de impact, după cum s-a prezentat anterior. Aceste aglomerări se pot datora utilizării unui volum mare de microcapsule pe o suprafață relativ mică. De asemenea, densitatea volumului de microcapsule a fost analizată pentru ambele sisteme și este prezentată în Figura 6.9.



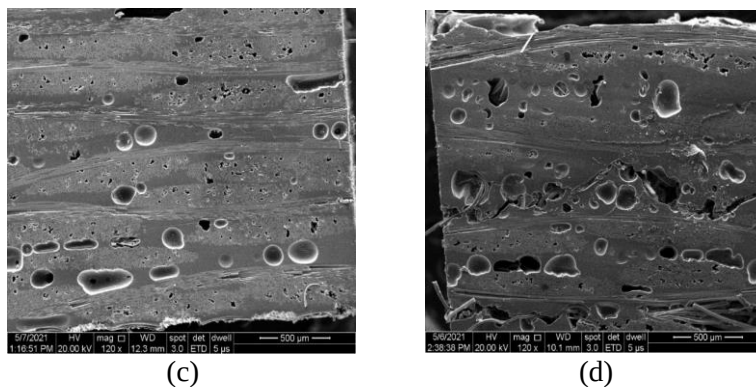


Figura 6.8. Imagini SEM reprezentative ale epruvetelor cu sistemul PUF-DCPD cu volum (a) 5% și (b) 15% și cu sistemul MUF-ENB cu volum (c) 5% și (d) 15% (mărirea 500 μm)

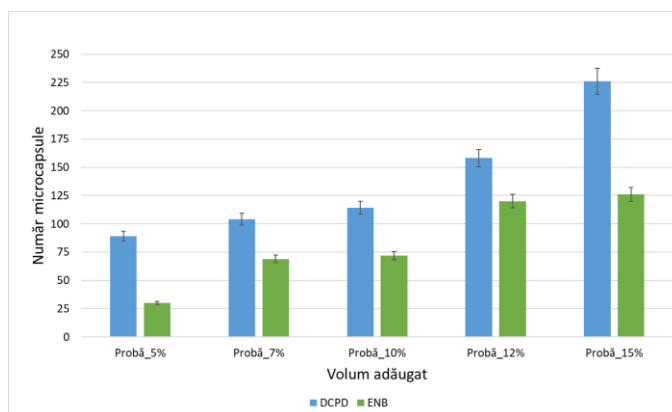


Figura 6.9. Densitatea microcapsulelor raportată la volumul adăugat

6.3. Analiza dimensională a zonei impactate

Ulterior efectuării testelor de impact a epruvetelor ce conțin cele două sisteme de auto-reparare, au fost realizate analize în vederea evaluării în detaliu a zonei de impact. A fost analizată doar zona de impact și modul în care procentele sistemelor de auto-reparare influențează la rândul lor proprietățile mecanice ale epruvetelor. Scanările au fost realizate după retestarea epruvetelor. Trebuie precizat faptul că datorită procedurii de fabricare a epruvetelor (impregnare manuală cu rășină) și a diferitelor volume de microcapsule, grosimile epruvetelor diferă, dar cu toate acestea se încadrează în dimensiunile impuse de standard.

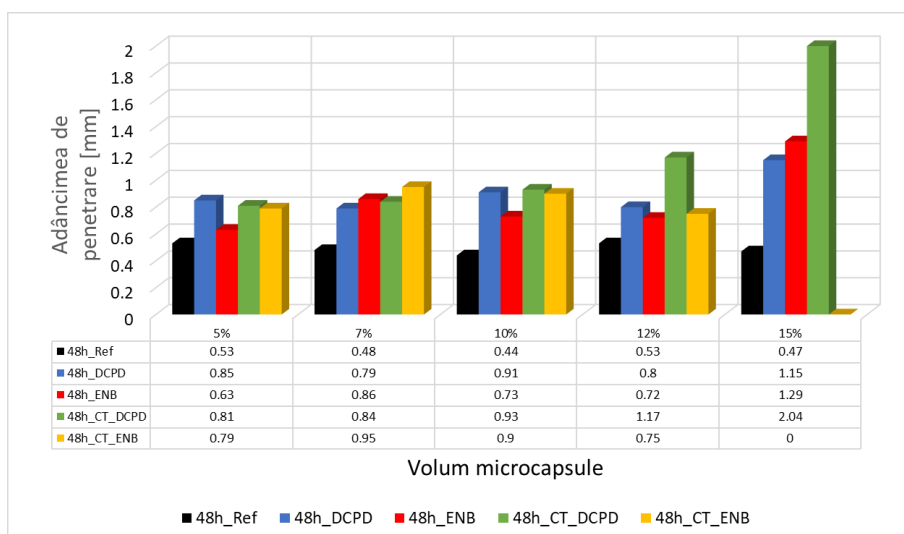
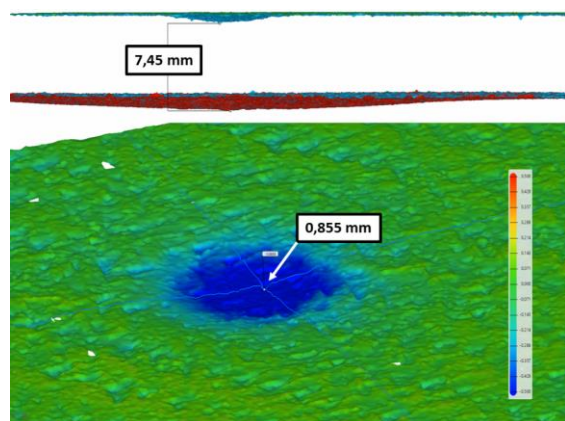
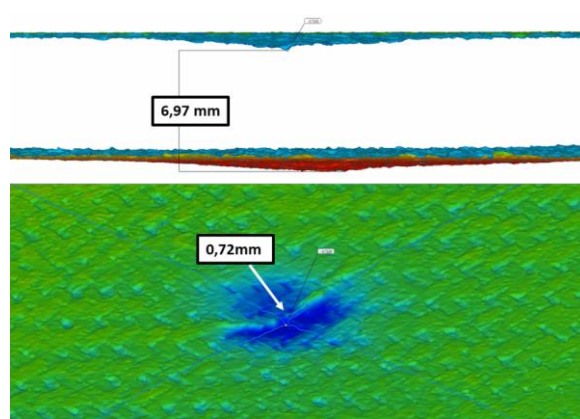


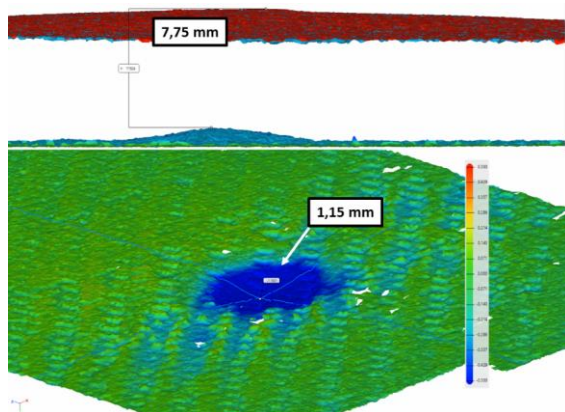
Figura 6.10 Adâncimea de penetrare raportată la volumul de microcapsule adăugat



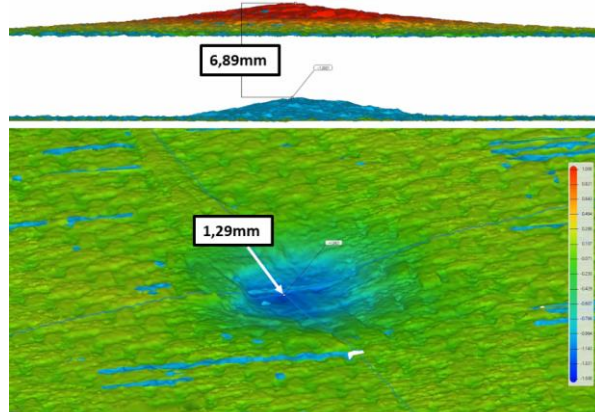
Epruveta 1 cu 5% PUF-DCPD



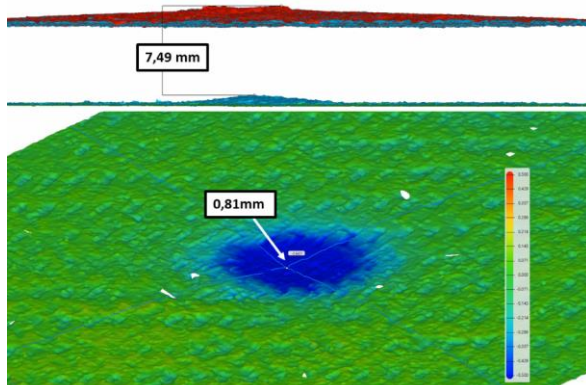
Epruveta 1 cu 5% MUF-ENB



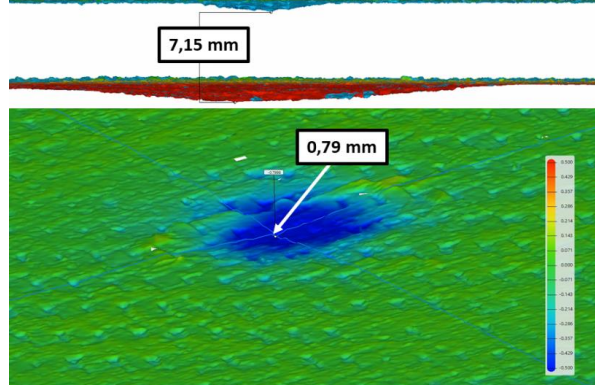
Epruveta 5 cu 15% PUF-DCPD



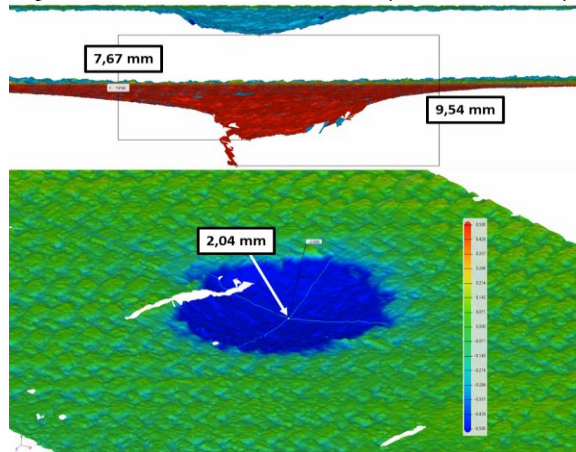
Epruveta 5 cu 15% MUF-ENB



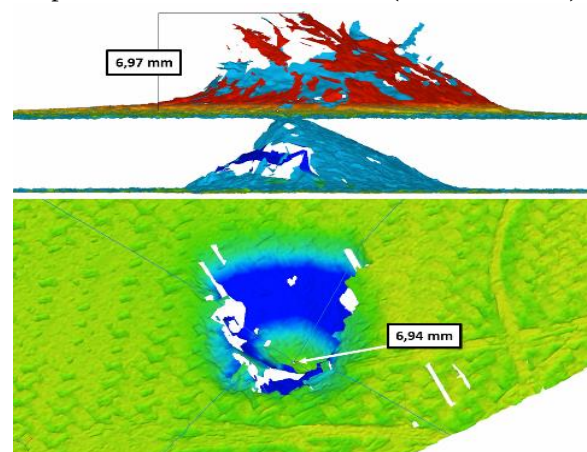
Epruveta 1 cu 5% PUF-DCPD (cicluri termice)



Epruveta 1 cu 5% MUF-ENB (cicluri termice)



Epruveta 5 cu 15% PUF-DCPD (cicluri termice)



Epruveta 5 cu 15% MUF-ENB (cicluri termice)

Figura 6.11. Analizele tridimensionale efectuate după a doua testare

CAPITOLUL 7

CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR DE AUTO-REPARARE A MATERIALELOR COMPOZITE POLIMERICE CE CONȚIN SISTEMUL DE AUTO-REPARARE MICROVASCULAR

Având în vedere că nu există în prezent suficiente studii asupra materialelor compozite polimerice ce aprofundează fenomenul de auto-reparare prin integrarea sistemelor microvasculare, în cadrul acestui capitol s-au realizat o serie de analize și investigații privind comportamentul acestor materiale odată cu introducerea sistemului microvascular și a eficienței procesului de auto-reparare pe care le poate oferi acest sistem inovator.

Deși, la o primă analiză, sistemele microvasculare integrate în materialul compozit nu afectează proprietățile mecanice, aceste sisteme pot cauza apariției delaminărilor ca urmare a diferitelor solicitări mecanice. Totodată, grosimea mică a acestor sisteme microvasculare le permite o impregnare rapidă cu excesul de rășină degajat în timpul procesului de polimerizare.

7.1. Fabricarea epruvetelor de încovoiere în trei puncte

Pentru fabricarea epruvetelor de încovoiere a fost utilizat un material compozit preimpregnat (pregreg) M49/42%/200T2X2/CHS-3K, denumit în continuare M49.

Au fost realizate 4 plăci de compozit, fiecare placă fiind atribuită unui tip de epruvetă respectiv epruvetele de referință, epruvetele cu sistemul microvascular, epruvetele cu CNT și epruvetele cu sistemul microvascular și CNT. Ulterior așezării tuturor straturilor de M49, a sistemelor de reparare, iar apoi a materialelor auxiliare, fiecare ansamblu a fost introdus în etuvă pentru polimerizare la temperatura de 140°C pentru 90 minute pe palier, cu o viteză de încălzire de 3°C/min și o viteză de răcire de 4°C/min.

7.2. Efectuarea testelor mecanice și evaluarea proprietăților de auto-reparare

Epruvetele au fost testate până în momentul în care panta curbei forță-deformație nu mai avea o creștere liniară, mai exact până în momentul în care s-a observat prima cădere de forță. Acest lucru a fost efectuat pentru a putea retesta și corela epruvetele ce conțin sistemele de reparare cu cele de referință și implicit pentru a putea determina procentul de reparare. Retestarea epruvetelor s-a efectuat în aceleași condiții, până în momentul apariției primei căderi de forță. După efectuarea primului set de teste, toate epruvetele au fost menținute în aceleași condiții de temperatură și timp ($40 \pm 1^\circ$ pentru 48 ore), în vederea activării sistemelor de reparare și pentru a avea o evaluare corectă a rezultatelor finale.

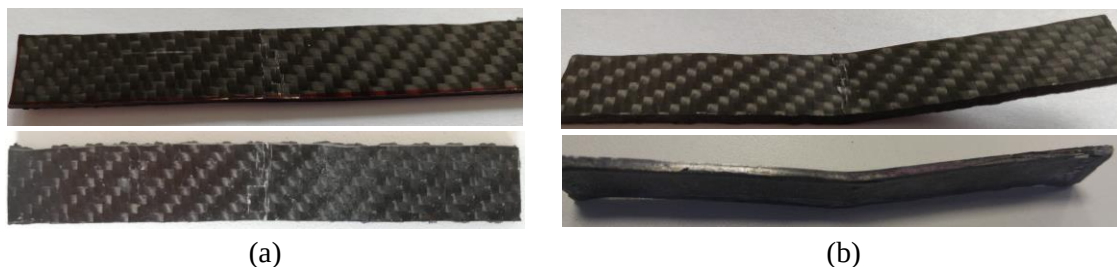


Figura 7.1. Imagini (a) ale unor epruvete după primul test de încovoiere și (b) ale unei epruvete după retestare

În continuare sunt prezentate curbele specifice testelor mecanice la încovoiere pentru epruvetele testate respectiv a evaluării proprietății de auto-reparare pentru epruvetele testate.

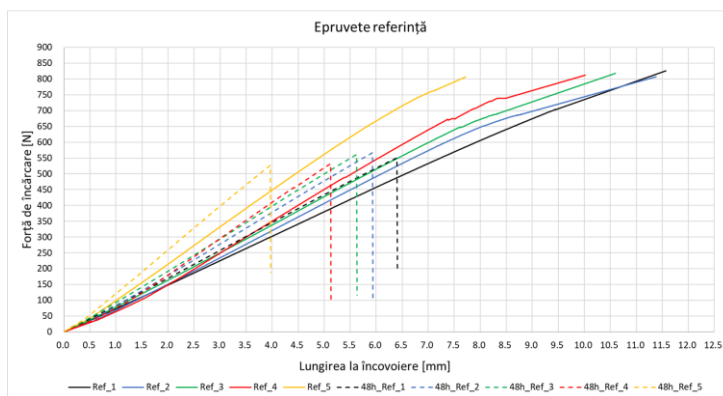


Figura 7.2. Curbele specifice epruvetelor de referință înainte și după retestare

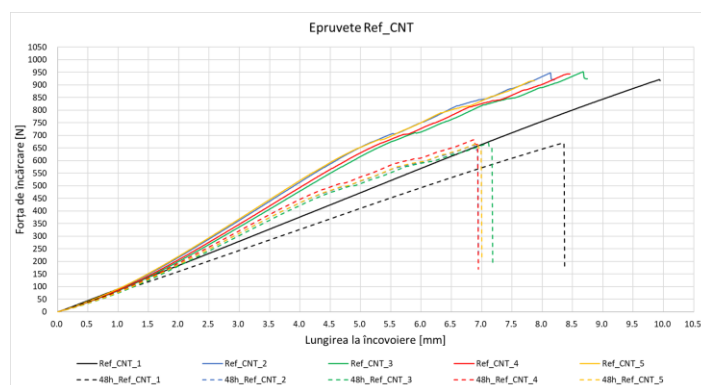


Figura 7.3. Curbele specifice epruvetelor cu CNT înainte și după retestare

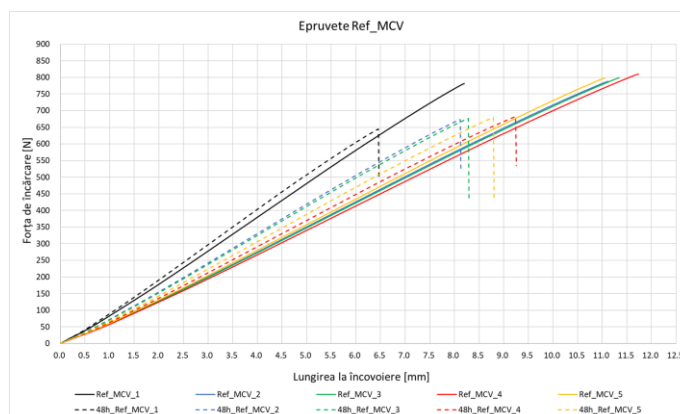


Figura 7.4. Curbele specifice epruvetelor cu sistem microvascular înainte și după retestare

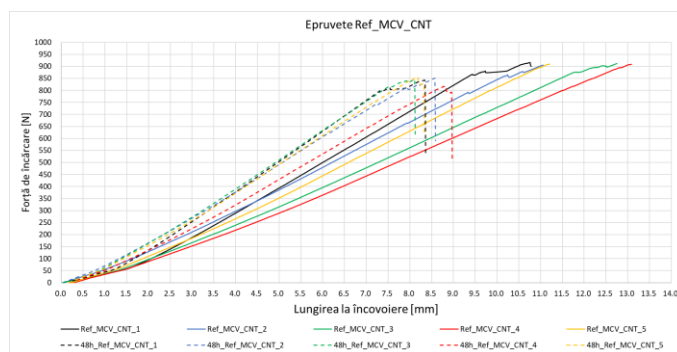


Figura 7.5. Curbele specifice epruvetelor cu sistem microvascular și CNT înainte și după retestare

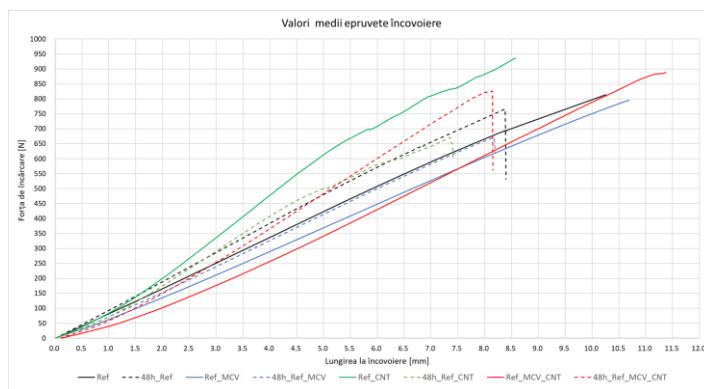


Figura 7.6. Rezultatele medii ale epruvetelor supuse la testele mecanice de încovoiere

În ceea ce privește epruvetele de referință, se observă că forța și solicitarea la încovoiere sunt mai reduse față de cele testate până la rupere datorită opririi echipamentului la sesizarea unei diferențe în comportamentul epruvetei. Epruvetele cu CNT au prezentat rezistențe la încovoiere mai mari față de epruvetele de referință, după cum era de așteptat. Comparativ cu acestea, epruvetele cu CNT au avut o creștere de 15% pentru forța de încărcare, respectiv de 14% față de tensiunea maximă. Rezultatele testelor la încovoiere pentru epruvetele ce conțin sistemul microvascular, respectiv sistemul microvascular și CNT, prezintă o ușoară scădere a proprietăților mecanice însă aceste scăderi pot fi neglijate. În cazul epruvetelor doar cu sistemul microvascular, adăugarea celor trei straturi ale sistemului la mijlocul epruvetei a prezentat o reducere în medie de doar 3% a rezistenței la încovoiere comparativ cu epruvetele de referință.

Conform Figura 7.2 și Figura 7.3, retestarea epruvetelor de referință și celor cu CNT au prezentat rezistențe mecanice mult mai mici. În cazul epruvetelor de referință a fost observată o forță de 547,29 N reprezentând 67% față de valorile inițiale. Pentru epruvetele cu CNT s-a identificat o forță de 670,9 N, reprezentând o scădere de 18% față de epruvetele de referință și de 28% față de epruvetele cu CNT testate inițial. Epruvetele cu sistemul microvascular fără adăugarea nanotuburilor de carbon, au prezentat o forță de încărcare de 83% față de epruvetele de referință și o forță de 85% față de prima testare. Considerând valorile procentuale obținute la retestarea epruvetelor de referință și a celor de referință cu CNT, se poate spune că aceste sisteme de reparare își îndeplinesc funcționalitatea. Epruvetele ce conțin sistemul de auto-reparare microvascular și CNT prezintă rezultate ale încercării mecanice mai ridicate comparativ cu epruvetele ce conțin doar sistem microvascular. Acest lucru se datorează întocmai utilizării nanotuburilor care, datorită reacțiunilor mai puternice cu matricea epoxidică și a elementelor de reparare, oferă o vitrifiere mai rapidă a sistemului. Astfel, răspunsul forțelor de încărcare pentru epruvetele cu sistem microvascular și CNT după retestare a fost doar cu 8% mai mic față de primul test (cel mai bun răspuns comparativ cu restul epruvetelor), cu 3% peste valoarea epruvetelor de referință și cu 6% peste valoarea epruvetelor doar cu sistem microvascular.

Din epruvetele supuse încercărilor mecanice au fost prelevate probe analize microstructurale. Identificarea sistemelor microvasculare a fost relativ dificil de realizat în câmp de electroni împrăștiați, de aceea s-a optat pentru vizualizarea morfologiei/topologiei în electroni secundari. Folosind acest mod de vizualizare, a putut fi identificat local sistemul microvascular (înglobat în matricea epoxidică) și la o mărire mai mare catalizatorul Grubbs și CNT.

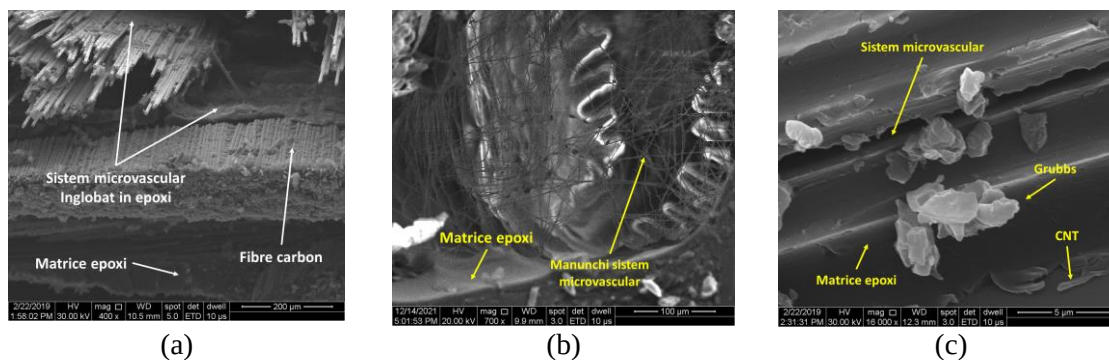


Figura 7.7. Imagini reprezentative ale epruvetelor ce conțin sistemul microvascular și CNT

Analizele microstructurale au arătat prezența sistemului de auto-reparare și a nanotuburilor de carbon, însă datorită volumului materialului de ranforsare (fibrele de carbon) au fost dificile de identificat interfețele de fisurare a matricei, precum în cazul utilizării doar a matricei polimerice. Cu toate acestea, din testele mecanice efectuate se poate deduce faptul că procesul de reparare a avut loc.

Utilizarea unui sistem de auto-reparare subțire precum este cel microvascular, poate fi extrem de benefic în realizarea materialelor compozite polimerice termorigide, deoarece nu influențează proprietățile nominale ale materialului și poate fi aplicat între fiecare strat al laminatului, fără a provoca delaminări. Matricea epoxidică a materialului compozit înglobează astfel sistemul microvascular în timpul procesului de polimerizare, acesta putând fi atașat chiar de fibrele de ranforsare ale acestuia.

CAPITOLUL 8

CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

8.1. Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată *Materialle compozite polimerice armate cu fibre având proprietatea de auto-reparare* a urmărit dezvoltarea unor sisteme de auto-reparare cu potențiale aplicații în structurile din materiale compozite utilizate în domeniul aerospațial, și nu numai. Dezvoltarea, analiza și evaluarea unor astfel de sisteme de auto-reparare poate fi considerat un avantaj în materialele compozite polimerice termorigide, datorită faptului că acest domeniu este în continuă dezvoltare, iar marile companii din industria aerospațială a început să finanțeze studii pentru dezvoltarea unor astfel de produse la scară industrială.

În continuare sunt prezentate concluziile generale cu privire la lucrarea elaborată:

- Dezvoltarea celor două sisteme de auto-reparare pe bază de microcapsule a ținut cont de compatibilitatea dintre materialele constitutive ale sistemelor de auto-reparare și matricea polimerică;
- Analizele termo-mecanice au identificat o reducere a modulului de conservare pentru sistemul PUF-DCPD sugerând un comportament rigid al acestuia, iar pentru sistemul MUF-ENB o creștere a modulului de conservare, reprezentând un comportament elastic;

- Densitatea de reticulare a probelor cu cele două sisteme de auto-reparare crește comparativ cu cea a probei de referință datorită participării monomerilor DCPD și ENB din învelișul de UF la formarea lanțurilor moleculare;
- Având în vedere diferența dintre stabilitatea termică a agenților de reparare și a catalizatorului, au fost realizate teste de stabilitate termică, prin expunere la temperaturi de până la 120°C, asociate temperaturii de polimerizare a matricei epoxidice.
- S-a constatat că procesul de polimerizare poate fi realizat la o temperatură de 80°C, pentru o perioadă mai mare de timp, cu o pierdere relativ mică a conținutului de microcapsule;
- Procesul de polimerizare a matricei epoxidice a fost optimizat în funcție de stabilitatea termică a sistemelor de auto-reparare;
- S-a constatat că procesul de integrare a sistemelor de auto-reparare în matricea epoxidică, respectiv materialul compozit, prin dispersie magnetică oferă o omogenitate mai bună;
- În cazul sistemului de reparare MUF-ENB, procesul de integrare prin ultrasonare distruge un procent mare de microcapsule, datorită dimensiunilor mici ale acestora;
- Rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte confirmă eficiența scăzută a metodei de integrare și omogenizare prin ultrasonare;
- Prin introducerea celor două sisteme de auto-reparare microîncapsulate în materialul compozit ranforsat s-a constatat că proprietățile mecanice la încovoiere ale materialului compozit scad cu aproximativ 12%, aceste sisteme acționând ca un defect indus;
- Sistemul PUF-DCPD reduce mai semnificativ proprietățile mecanice ale materialului compozit comparativ cu sistemul MUF-ENB, datorită dimensiunilor de 8-10 ori mai mari ale microcapsulelor din sistemul PUF-DCPD și implicit a volumului și a spațiului pe care îl ocupă în material;
- Totodată creșterea volumului de microcapsule are o tendință de reducere a proprietăților mecanice la ale materialului compozit;
- În urma testelor mecanice efectuate se poate concluziona faptul că un volum de 7% al celor două sisteme de auto-reparare este ideal în ceea ce privește redobândirea proprietăților mecanice la încovoiere ale matricei epoxidice, prin comparație cu celelalte volume adăugate. Deși epruvetele cu 10% volum microcapsule au prezentat valori mai bune la retestare, mai exact 97-98%, creșterea volumului de microcapsule duce la reducerea proprietăților mecanice inițiale ale materialului compozit;
- Pentru testele de impact, s-a constatat că procentul de 12% este ideal pentru ambele sisteme de auto-reparare, rezultatele prezentând cele mai apropiate valori în raport cu cele obținute la prima testare;
- În cazul epruvetelor supuse la cicluri termice, cele mai defavorabile rezultate s-au obținut pentru epruvetele cu volum mare de microcapsule (15%);
- Creșterea volumului de microcapsule de la 5% la 15% a avut un efect minor asupra proprietăților mecanice pentru epruvetele cu sistemul PUF-DCPD comparativ cu epruvetele de referință, însă un efect mai amănunțit pentru epruvetele ce conțin sistemul MUF-ENB;
- În urma analizelor microstructurale, volumul de 15% microcapsule a prezentat o aglomerare pentru ambele sisteme, ceea ce dus la reducerea proprietăților mecanice și la incapacitatea sistemului de auto-reparare de a funcționa;
- Solicitățile mecanice la care este supus materialul compozit și implicit sistemul de auto-reparare prezintă un factor importat ce influențează efectul și eficacitatea sistemelor de auto-

reparare. Odată cu creșterea volumului de microcapsule eficiența acestor sisteme este redusă, în special datorită schimbării modului de deteriorare a matricei pornind de la fisurarea matricei, la delaminare și în final la ruperea fibrelor;

- Aglomerarea microcapsulelor prezintă un alt fenomen ce determină reducerea proprietățile mecanice ale materialului compozit. Un volum mare de microcapsule poate fi deficitar datorită golurilor rămase ca urmare a deteriorării unora dintre microcapsule;
- Având în vedere fenomenele de aglomerare a sistemelor de auto-reparare microîncapsulate, a fost studiat efectul pe care îl induc sistemele de auto-reparare asupra stării de tensiune a matricei polimerice, lucru ce poate duce la o cedare a materialului/structurii în timpul funcționării;
- S-a constatat că includerea microcapsulelor cauzează apariția fenomenului de concentrare a tensiunii în matricea polimerică (factor de concentrare 1,2), iar golirea acestora cauzează creșterea factorului de concentrare la o valoare de 1,94, o creștere de aproape 62%. Astfel, efectul de reparare va fi mai puțin eficient în cazul solicitărilor care cauzează depășirea valorii critice a factorului de intensitate a fisurii, deoarece în această situație ruperea se propagă de regulă rapid;
- Deși în mod real este aproape imposibil de controlat procesul de ordonare/poziționare al microcapsulelor, în urma efectuării analizelor asupra stării de tensiune s-a constatat că prezența a două microcapsule în imediata apropiere cauzează creșterea coeficientului de concentrare cu 29%. Așadar, creșterea valorii tensiunii peste limita de rupere, poate cauza apariția unei microfisuri la interfața dintre microcapsulă și matrice;
- Dezvoltarea unui sistem microvascular s-a constatat a avea beneficii mai mari asupra fenomenului de auto-reparare. Introducerea sistemului microvascular în matricea epoxidică și în materialul compozit nu a influențat proprietățile mecanice ale acestora, spre deosebire de sistemele de auto-reparare microîncapsulate. Sistemul microvascular poate fi utilizat în dezvoltarea materialelor compozite cu auto-reparare ce au temperaturi mai ridicate de polimerizare a matricei epoxidice, datorite învelișului de PAN;
- Introducerea elementelor nanorânsante (CNT) a oferit atât o creștere a proprietăților mecanice a materialului cât și a reactivității la nivel molecular, grăbind procesul de reparare;
- Utilizarea de CNT a condus la mărirea capacității de deformare elastică a matricei epoxidice, ceea ce întârzie ruperea materialului, oferind mai mult timp sistemelor de auto-reparare să acționeze;
- Analizele microscopice au identificat interfețele de reparare a fisurilor survenite în urma solicitărilor mecanice, atât la nivelul matricei epoxidice cât și la nivelul materialului compozit ranforsat,. Acest lucru confirmă faptul că procesul și mecanismul de auto-reparare a funcționat;
- Ca urmare a înglobării sistemului microvascular în matricea epoxidică a materialului compozit, acesta se atașează de elementele ranforsate și poate chiar crește proprietățile mecanice ale compozitului;
- Utilizarea unui sistem de auto-reparare subțire precum este cel microvascular, poate fi extrem de benefic în realizarea materialelor compozite polimerice termorigide deoarece poate fi aplicat între fiecare strat al laminatului, fără a provoca delaminări sau pierderi ale proprietăților mecanice;

Prin cercetările și determinările realizate pe parcursul lucrării a fost validat procesul de fabricare și evaluare a sistemelor de auto-reparare dezvoltate prin implementarea acestora în rășina epoxidică și în materialul compozit. Astfel, datorită cercetărilor și rezultatelor obținute se poate afirma că lucrarea prezentată conduce la atingerea scopului principal urmărit, dezvoltarea unor materiale compozite polimerice armate cu fibre cu proprietăți de auto-reparare.

Impactul științific constă în aducerea de contribuții privind rezolvarea unor probleme într-un domeniu de mare interes, creând astfel o bază solidă pentru viitoare activități sau chiar a unor proiecte de cercetare cu obiective și mai ambițioase într-un domeniu în continuă expansiune cât și a creșterii gradului de maturitate al structurilor din materiale compozite utilizate în industria aerospațială sau alte aplicații terestre.

Din punct de vedere industrial, dezvoltarea unor astfel de sisteme este încă discutabilă datorită implicațiilor economice și tehnice, dar și a faptului că aceste sisteme nu prezintă încă o maturitate tehnologică suficient de ridicată pentru a atrage fondurile necesare. Cu toate acestea, interesul susținut de marile industrii în dezvoltarea unor sisteme de auto-reparare se poate observa prin multitudinea de studii științifice în domeniu cât și prin finanțarea programelor de studii și cercetare naționale și internaționale.

Din punct de vedere social, un eventual transfer tehnologic al procesului de dezvoltare spre o eventuală industrializare a acestor sisteme poate crea noi locuri de muncă, atât prin prima dezvoltării sistemelor de auto-reparare, a testării și validării acestora cât și prin cercetarea unor noi sisteme în funcție de aplicabilitate, sporindu-se astfel impactul social.

Din punct de vedere al impactului asupra mediului, utilizarea acestor sisteme nu pot decât crește durata de viață a structurilor în care sunt implementate, atingând astfel normele și directivele privind protecția mediului și reducerea emisiilor poluante.

8.2. Gradul de noutate

Noutatea tezei de doctorat la nivel general constă în dezvoltarea unor sisteme de auto-reparare aplicate materialelor polimerice și compozitelor termorigide utilizate în domeniul aerospațial și validarea acestora prin diferite analize și evaluări experimentale. În acest sens au fost efectuate o amplă campanie de încercări de sinteză (prin modificarea și optimizarea parametrilor de dezvoltare), de analize și caracterizări (microstructurale și termodinamice pentru validarea procesului de dezvoltare) și încercări mecanice (încovoiere în trei puncte și impact) a matricei epoxidice și a materialului compozit. Astfel, pe parcursul tezei se regăsesc mai multe elemente de noutate, precum:

- Dezvoltarea și optimizarea proceselor de dezvoltare a unor sisteme de auto-reparare sub formă de microcapsule și sub forma unei rețele microvasculare prin abordarea unor parametri tehnologici diferiți (temperatură, viteză de agitare, variația vâscozității prin diluare) în procesul de fabricare;
- Determinarea procesului optim de integrare într-o matrice și material compozit specific domeniului aerospațial. Acest lucru s-a realizat variind diferiți parametri tehnologici (temperatură, viteză de agitare, variația vâscozității prin diluare) în vederea definirii unui optim. Totodată, s-a efectuat o analiză privind stabilitatea (chimică, termică) a sistemelor de auto-reparare, raportată la temperaturile de polimerizare ale matricei epoxidice a materialului compozit.

- Utilizarea unor elemente nanoranforsante pe bază de carbon (nanotuburi de carbon cu pereți multipli) pentru creșterea reacțiilor și a legăturilor dintre agentul de reparare și matricea polimerică. Prin introducerea unor astfel de elemente în interiorul materialului compozit, conductivitatea electrică generată de anumite materiale/componente poate fi transformată în conductivitate termică ce amplifică procesul de reparare;
- Determinarea prin simulări numerice a comportamentului elementelor de auto-reparare și a modului în care acestea afectează integritatea structurală a materialului în care sunt integrate;

8.3. Contribuții originale

Lucrarea de doctorat conține un studiu amplu privind dezvoltarea și evaluarea unor sisteme de auto-reparare cu aplicabilitate în materiale și compozite polimerice, marcând contribuții proprii și originale, ce aduc elemente de noutate temei abordate. Aceste elemente sunt punctate în continuare:

- Dezvoltarea în baza parametrilor optimizați a unor sisteme de auto-reparare sub formă de microcapsule și de tip microvascular;
- Utilizarea unor elemente nanoranforsante împreună cu sistemul de auto-reparare pentru creșterea eficacității procesului de reparare;
- Determinarea proceselor optime de integrare a sistemelor de auto-reparare și caracterizarea din punct al stabilității chimice și termice a acestora;
- Definirea parametrilor de intrare și a metodologiei de analiză numerică și participarea la efectuarea și interpretarea acestora, în vederea identificării fenomenelor pe care le induce materialului în care elementele de auto-reparare sunt introduse;
- Conceperea unui plan și metodologii de evaluare și validare prin teste mecanice a sistemelor de auto-reparare dezvoltate;
- Efectuarea unor analize asupra modului în care procesul de integrare a sistemelor de auto-reparare influențează proprietățile mecanice ale materialului. De asemenea, a fost evaluat și modul în care proprietățile mecanice ale materialului sunt influențate de volumul elementelor de reparare introdus;
- Efectul pe care îl au sistemele de auto-reparare asupra materialelor compozite prin aplicarea unor cicluri termice repetate. Odată cu creșterea volumului de elemente de reparare a fost observată o reducere substanțială a proprietăților mecanice ale materialului compozit.

8.4. Perspective de dezvoltare ulterioară

Prezenta lucrare aduce se alătură studiilor din domeniul cercetării materialelor compozite polimerice cu proprietăți de auto-reparare prin dezvoltarea și evaluarea unor sisteme de auto-reparare, însă pentru a crește gradul de maturitate tehnologică al acestor sisteme sunt identificate următoarele direcții de dezvoltare ulterioară:

- Identificarea unor soluții pentru a reduce efectul pe care sistemul de auto-reparare sub formă de microcapsule îl are asupra proprietăților mecanice ale materialului în care este integrat;
- Analiza altor sisteme de auto-reparare microvasculare și posibilitatea de a ordona rețeaua de microfibre din sistemul de auto-reparare microvascular;
- Verificarea sistemului microvascular în cadrul altor teste funcționale din domeniul aerospațial (vibrații, cicluri termice, etc.);

- Analize privind transformarea conductibilității electrice în conductivitate termică și verificarea procesului de reparare, simulând astfel procesul de reparare în regimul de funcționare al structurii.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE

I. Articole publicate în reviste cotate Web of Science în domeniul tezei de doctorat

1. **Ionut Sebastian Vintila**, Jana Ghitman, Horia Iovu, Alexandru Paraschiv, Andreia Cucuruz, Dragos Mihai, Ionut Florian Popa, A microvascular system self-healing approach on polymeric composite materials, *Polymers*, 2022, în curs de evaluare.
2. **Ionut Sebastian Vintila**, Sorin Draghici, Horia Alexandru Petrescu, Alexandru Paraschiv, Mihaela Raluca Condruz, Lucia Raluca Maier, Adela Bara, Madalina Necolau, Evaluation of Dispersion Methods and Mechanical Behaviour of Glass Fibre Composites with Embedded Self-Healing Systems, *Polymers*, vol. 13, 2021, <https://doi.org/10.3390/polym13101642>.
3. **Ionut Sebastian Vintila**, Horia Iovu, Andreea Alcea, Andreia Cucuruz, Andrei Cristian Mandoc and Bogdan Stefan Vasile, The Synthetization and Analysis of Dicyclopentadiene and Ethylidene-Norbornene Microcapsule Systems, *Polymers* 2020, 12, 1052; doi:10.3390/polym12051052.
4. **Ionut Sebastian Vintila**, Teodor Badea, Sorin Draghici, Horia Alexandru Petrescu, Andreia Cucuruz, Horia Iovu, Anton Hadar, Mechanical Characterization of DCPD and ENB Healing Systems in Glass Fibre Composites, *Mater. Plast.*, 57 (1), 2020, 278-289.

II. Articole publicate în reviste cotate Web of Science în domenii conexe tezei de doctorat

1. Radu Mihalache, **Ionut Sebastian Vintila**, Marius Deaconu, Mihail Sima, Ion Malael, Alexandru Tudorache, Dragos Mihai, Novel Carbon Fibre Composite Centrifugal Impeller Design, Numerical Analysis, Manufacturing and Experimental Evaluations, *Polymers*, vol. 13, 2021, <https://doi.org/10.3390/polym13193432>.
2. Sorin Draghici, **Ionut Sebastian Vintila**, Radu Mihalache, Horia Alexandru Petrescu, Catalin Stelian Tuta, Anton Hadar, Design and Fabrication of Thermoplastic Moulds for Manufacturing CFRP Composite Impeller Blades, *Mater. Plast.*, 57 (1), 2020, 290-298.
3. Mihaela Raluca Condruz, **Ionut Sebastian Vintila**, Tiberius Florian Frigioescu, Alexandru Paraschiv, Andrei Mandoc, Andreia Cucuruz, Ionel Mindru, Influence of Shelf Life on Mechanical Properties of Glass Fibre Reinforced Composites, *Materiale Plastice*, vol. 58, issue 1, pag. 131-141, 2021, <https://doi.org/10.37358/Mat.Plast.1964>.
4. Condruz M.R., Malael I., **Vintila I.S.**, Puscas Cernat M, Manufacturing of advanced composite wind turbine blades for counter rotating vertical wind turbine, *Materiale Plastice* – acceptat pentru publicare in Vol 57, Issue 2, 2020 (conform facturii REV/0269/25.05.2020) (factor impact 1.393).
5. Alexandra Adiaconitei, **Ionut Sebastian Vintila**, Radu Mihalache, Alexandru Paraschiv, Tiberius Florian Frigioescu, Ionut Florian Popa, Laurent Pambaguian, Manufacturing of Closed Impeller for Mechanically Pump Fluid Loop Systems Using Selective Laser Melting Additive Manufacturing Technology, *Materials*, vol 14, 2021, DOI:10.3390/ma14205908.
6. Alexandra Adiaconitei, **Ionut Sebastian Vintila**, Radu Mihalache, Alexandru Paraschiv, Tiberius Florian Frigioescu, Mihai Vladut, Laurent Pambaguian, A Study on Using the Additive Manufacturing Process for the Development of a Closed Pump Impeller for

- Mechanically Pumped Fluid Loop Systems, Materials, vol. 14, 2021, <https://doi.org/10.3390/ma14040967>.
7. Dragos Mihai, Radu Mihalache, Ionut Florian Popa, **Ionut Sebastian Vintila**, Daniel Datcu, Ion Ciocan, Viorel Braic, Iulian Pana, Adrian Emil Kiss, Nicolae Catalin Zoita, Paul Burlacu, Design, manufacturing and testing of an antenna reflector for deep space missions, Aerospace Europe Conference, Bordeaux, France, 25-28 February 2020.
 8. Radu Mihalache, Dragos Mihai, Gheorghe Megherelu, Ionut Florian Popa, **Ionut Sebastian Vintila**, Alexandru Paraschiv, Closing force evaluation of a sample return capsule for a Phobos sample return mission, Applied Sciences, vol. 11, 2021, <https://doi.org/10.3390/app11178115>.
 9. Mihaela Raluca Condruz, Alexandru Paraschiv, Cristian Pușcașu, **Ionuț Sebastian Vintilă**, Tensile behavior of humid aged advanced composites for helicopter external fuel tank development, MATEC Web Conf. Volume 145, 2018, NCTAM 2017 – 13th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics, Sibiu, Romania.
 10. Raluca Voicu, **Sebastian Vintila**, Valeriu Vilag, Radu Mihalache, CAD Modelling: Lightweight composite centrifugal rotor manufacturing for energy efficiency, Revista Materiale Plastice, Vol 53, Nr. 4/2016
 11. Raluca Voicu, Raluca Condruz, **Sebastian Vintila**, Development of new thermoset polymer composites using recycled CFRP powder mixture and recovered CF, Revista Materiale Plastice vol. 53, nr. 2/2016.
 12. Raluca Maier, **Sebastian Vintilă**, Radu Mihalache, Valeriu Vilag, Mihail Sima, Valeriu Dragan, Decreasing the Mass of Turbomachinery Subassemblies Using Advanced Polymer Composites, materiale plastice, vol. 56, no. 4, 2019.
 13. Raluca Condruz, **Sebastian Vintilă**, Alexandru Paraschiv, Raluca Voicu, Dragoș Alexandru Mirea, Fiber reinforced composite materials for proton radiation shielding, Revista de Materiale Plastice, Nr. 1/2018

III. Articole publicate în reviste BDI în domeniul tezei de doctorat

1. **Ionut Sebastian Vintila**, Mihaela Raluca Condruz, Constantin Sandu, Horatiu Serbescu, On the Development of a Space Satellite Mirror with Intrinsic Self-Healing Properties, Materials Science Forum, Vol. 962, pp 194-201, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.962.194>
2. **Ionut Sebastian Vintila**, Raluca Condruz, Alexandru Paraschiv, Self-healing efficiency for fiber reinforced polymer composites, TURBO, vol. IV (2017), no. 2, ISSN: 2559-608X, ISSN-L: 1454- 2897.
3. Mihaela Raluca Condruz, **Sebastian Ionut Vintila**, Alexandru Paraschiv, Evaluation of mechanical properties of carbon nanotube reinforced composites, TURBO, vol. IV (2017), no. 2, ISSN: 2559-608X, ISSN-L: 1454-2897.

IV. Articole publicate în reviste BDI în domenii conexe tezei de doctorat

1. **Ionut Sebastian Vintila**, Alexandra Adiaconitei, Radu Mihalache, Alexandru Paraschiv, Tiberius Frigioescu, Florentin Condurachi, Daniel Datcu, A study on reducing the adherent dross on additively manufactured closed impeller, TURBO, vol. VIII (2021), no. 1.
2. Mihaela Raluca Condruz, Alexandru Paraschiv, **Ionuț Sebastian Vintilă**, Mihail Sima, Andreea Deutschlander, Florin Dumitru, Evaluation of Low Velocity Impact Response of

Carbon Fiber Reinforced Composites, Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795, Vol. 779, pp 3- 10, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.779.3.

V. Comunicări științifice în domeniul tezei de doctorat

1. **Ionut Sebastian VINTILA**, Mihaela Raluca CONDRUZ, Constantin SANDU, Horatiu SERBESCU, On the development of a space satellite mirror with intrinsic self-healing properties, 2nd International Conference on Materials Sciences and Nanomaterials (ICMSN 2018), July 11-13, 2018 Liverpool, the United Kingdom.
2. **Sebastian VINTILA**, Raluca CONDRUZ, Alexandru PARASCHIV, Structural Composite Materials with Self-Healing Properties, Workshop on smart specialization and advanced materials for extreme conditions, November 20-22nd, 2017, Bucharest, Romania.
3. **Sebastian Vintila**, Structural Composite Materials with Self-Healing Properties, The 2nd edition of New Challenges in Aerospace Science International Conference, NCAS 2015 Bucharest, Romania, 5-6 November 2015.

VI. Comunicări științifice în domenii conexe de doctorat

1. Draghici, S., Jiga, G., Vintila, S., **Mihalache, R.**, Petrescu, H.A., Hadar, A., Structural evaluation of a composite centrifugal rotor, Volume XXIII 2020, ISSUE no.1, Scientific Bulletin of Naval Academy, MBNA Publishing House Constanta 2020.
2. Sorin Drăghici, Horia Alexandru Petrescu, Gabriel Jiga, **Ionut Sebastian Vintila**, Anton Hadar, Metal inclusion influence on mechanical behaviour of plates made of araldite, Technium Vol. 2, Issue 2, pp. 9-19, 2020.
3. **I.S. Vintila**, R. Maier, A. Mandoc, M. Istrate, Effect of technological parameters, polymer systems and reinforcement on low-velocity impact factor behavior of composite materials laminates, 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING, BRAMAT 2019, Transilvania University of Brasov – Romania.
4. M.R. Condruz, **S.I. Vintila**, A. Paraschiv, C. Puscasu and F. Dumitru, Mechanical Property Evolution of Polymeric Composites Immersed in Jet Fuel, Special Issue of the 8th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress (APMAS 2018), DOI: 10.12693/APhysPolA.135.965.
5. Mihaela Raluca CONDRUZ, Ion MĂLĂEL, **Ionut Sebastian VINTILĂ**, Alexandru ȘERBAN, Manufacturing of Advanced Composite Wind Turbine Blades for Domestic Areas Counter Rotating Vertical Wind Turbine, 14th WEC Central&Eastern Europe regional energy forum – FOREN.
6. Constantin Sandu, **Ionut Sebastian Vintila**, Mihail Sima, Traian Tipa, And Felix Zavodnic, A Bionic Technology for Aerospace Components Made of Carbon Fiber Epoxy Composites, 2nd Int. Conf. on Environment, Chemical Engineering & Materials, ECEM, Malta 2018.
7. Traian Tipa, Constantin Sandu, **Ionut Sebastian Vintila**, Horatiu Serbescu, Developing an Environmentally Friendly Propulsion System Using an Advanced Technology and Materials , 2nd Int. Conf. on Environment, Chemical Engineering & Materials, ECEM, Malta 2018
8. Horațiu Șerbescu, Constantin, Sandu **Ionut Sebastian Vintila**, Andrei Radu, Filip Niculescu, Development Of A Parabolic Mirror Using Advanced Materials Used In Environment Friendly Propulsion System, 2nd Int. Conf. on Environment, Chemical Engineering & Materials, ECEM, Malta.

9. Condruz Mihaela Raluca, **Vintilă Ionuț Sebastian**, Voicu Lucia Raluca, Sima Mihail, Composite material designs for lightweight space packaging structures, 6th CEAS Air & Space Conference Aerospace Europe CEAS, 16-20 Oct 2017, ISBN: 978-973-0-25597-3.
10. **Vintila Ionut Sebastian**, Condruz Mihaela Raluca, Fuiorea Ion, Malael Ion, Sima Mihail, Composite Wind Turbine Blade using Prepreg Technology, 6th CEAS Air & Space Conference Aerospace Europe CEAS, 16-20 Oct 2017, ISBN: 978-973-0-25597-3.
11. Raluca Voicu, **Sebastian Vintilă**, Valeriu Vilag, Sorin Drăghici, Anton Hadar “Characterization of polyurethane materials used for mold manufacturing for CFRP composite” 6th International Conference “Biomaterials, Tissue Engineering & Medical Devices” BiomMedD’2014, 17-20 Septembrie, Constanta, Romania, ISSN 2069-0193.
12. Raluca Voicu, **Sebastian Vintilă**, Valeriu Vilag, Radu Mihalache “Energy efficiency – lightweight composite centrifugal rotor” International Conference on Energy and Environment (CIEM), 7-8 Noiembrie 2013, Bucharest, Romania, ISSN 2067-0893.

VII. Brevete naționale în domenii conexe tezei de doctorat

1. **Vintila S.I.**, Mihalache R, Condruz M.R., Vilag V.A., Maier R., Ansamblu Rotatic de Compresor Centrifugal din Materiale Compozite Polimerice Avansate Ranforsate cu Fibre de Carbon, Nr. Patent RO133845-A0, 12 Septembrie 2019.

VIII. Premii obținute

1. Diplomă de Excelență – C. Sandu, V. Silivestru, T. Tipa, F. Niculescu, **I.S. Vintila**, H. Serbescu, A. Radu, C. Olariu, Pain detection system in case of cracking of a component made of carbon fibre composites, Salonul Internațional INVENTICA, 2019, Iași, România.
2. Diplomă de Excelență – C. Sandu, V. Silivestru, T. Tipa, **I.S. Vintila**, H. Serbescu, M. Sima, F. Zavodnic, A bionic technology for aerospace components made of carbon fiber epoxy components, Salonul Internațional INVENTICA, 2019, Iași, România.