



UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE “POLITEHNICA”  
BUCUREȘTI

ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

## REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND NOI MATERIALE  
HIBRIDE PA6/HGB/MWCNT PENTRU INDUSTRIA  
TRANSPORTURILOR

**AUTOR:**

**Ing. ANDREI-IONUȚ PERDUM**

**CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:**

**Prof. Dr. Ing. ALEXANDRA BANU**

**COMISIA DE EVALUARE**

<b>Charman</b>	<b>Prof. Dr. Eng. Cristian Predescu</b>	<b>de la</b>	<b>UNST POLITEHNICA of Bucharest</b>
<b>PhD. Supervisor</b>	<b>Prof. Dr. Eng. Alexandra Banu</b>	<b>de la</b>	<b>UNST POLITEHNICA of Bucharest</b>
<b>Member</b>	<b>Prof. Dr. Eng. Mircea Tiorean</b>	<b>de la</b>	<b>Transilvania University Brasov</b>
<b>Member</b>	<b>Prof. Dr. Eng. Constantin Baciu</b>	<b>de la</b>	<b>Technical University G. Asachi Iasi</b>
<b>Member</b>	<b>Prof. Dr. Eng. Stefan Voicu</b>	<b>de la</b>	<b>UNST POLITEHNICA of Bucharest</b>

**BUCUREȘTI**

**\*\*\* 2023 \*\*\***

**CUPRINS**

<b>CUPRINS</b> .....	<b>2</b>
<b>MULȚUMIRI</b> .....	<b>4</b>
<b>INTRODUCERE</b> .....	<b>5</b>
<b>PARTEA I</b> .....	<b>6</b>
<b>CAPITOLUL 1</b> .....	<b>6</b>
<b>CERCETAREA LITERATURII ACTUALE LUÂND ÎN CONSIDERARE</b> <b>OBIECTIVELE TEZEI</b> .....	<b>6</b>
Prezentarea Stadiului Actual Și Considerații Generale.....	6
<b>CAPITOLUL 2</b> .....	<b>7</b>
<b>OBIECTIVE, METODE DE CERCETARE ȘI ECHIPAMENTE UTILIZATE ÎN</b> <b>CERCETARE</b> .....	<b>7</b>
Scop Și Obiective .....	7
Elaborarea Modelului Conceptual al Cercetării .....	8
<b>PARTEA II</b> .....	<b>9</b>
<b>CAPITOLUL 3</b> .....	<b>9</b>
<b>CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI CERCETAREA STUDIILOR EXPERIMENTALE</b> .....	<b>9</b>
Simularea și Proiectarea Materialelor Hibride .....	9
Programul de Simulare a Ingineriei Asistate de Calculator (CAE) .....	10
<b>CAPITOLUL 4</b> .....	<b>11</b>
<b>METODE UTILIZATE PENTRU OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA</b> <b>MATERIALELOR HIBRIDE PA6/ HGB/ MWCNT</b> .....	<b>11</b>
Materiale Utilizate și Pregătirea Probelor .....	11
Pregătirea Epruvetelor.....	12
Tratarea Suprafeței Microbulelor de Sticlă .....	12
Funcționalizarea Cu Hidroxid De Sodiu și Agent de Cuplare de tip Silan .....	12
Metoda de Obținere Și Caracterizare .....	13
Procesul de Extrudare Și Granulare .....	13
Turnare prin Injecție și Producția de Epruvete.....	13
<b>CAPITOLUL 5</b> .....	<b>14</b>
<b>REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND MATERIALELE HIBRIDE ȘI</b> <b>OBTINEREA PA6/ HGB/ MWCNT; CONTRIBUȚII ORIGINALE</b> .....	<b>14</b>
<b>CAPITOLUL 6</b> .....	<b>17</b>

CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ A PROBELOR PREGĂTITE; REZULTATE EXPERIMENTALE .....	17
CAPITOLUL 7 .....	19
UNGIUL DE CONTACT ȘI ABSORȚIA DE APĂ A MATERIALELOR HIBRIDE OBȚINUTE PA6/ HGB/ MWCNT .....	19
Determinarea Unghiului De Contact.....	19
Absorbția De Apă Pe Poliamidă 6 (PA6) Folosind Nanotuburi de Carbon cu Pereți Multipli și Microbule de Sticlă .....	20
CAPITOLUL 8 .....	21
DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE.....	21
CAPITOLUL 9 .....	24
CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REZULTATELE FINALE .....	24
Concluzii finale .....	24
Originalitatea Tezei Și Contribuțiile Personale.....	25
Direcția Viitoare De Cercetare .....	26
ANEXA A .....	27
Articole Științifice Publicate În Domeniu .....	27
Articole ISI.....	27
Volumele conferinței ISI.....	27
Articole BDI.....	27
Participarea la Conferință/Prezentare.....	27
BIBLIOGRAFIE.....	28

## MULTUMIRI

Aș dori să mulțumesc Universității Naționale de Știință și Tehnologie “Politehnica” București, pentru punerea la dispoziție a laboratorului de cercetare, fără de care această lucrare de doctorat nu ar fi fost posibilă. De asemenea, aș dori să le mulțumesc colegilor mei și managerilor mei pentru că m-au încurajat și m-au înțeles atunci când am avut nevoie.

În primul rând, vreau să mulțumesc coordonatorului meu de doctorat, Prof. Dr. Ing. Banu Alexandra de la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie “Politehnica” București, Școala Doctorală de Știința și Ingineria Materialelor atât pentru îndrumarea primită pe parcursul întregului proces de cercetare, cât și pentru sprijinul acordat în elaborarea și corectarea tezei de doctorat. De asemenea vreau să mulțumesc domnului Prof. Dr. Ing. Florin Ciuprina, Conf. Dr. Ing. Paul Octavian Stănescu, Drd. Roxana Trusca (UNST), Dr. Zina Vuluga (ICECHIM) și Dr. Cornelia Marinescu (ICF), care au contribuit la deschiderea drumului meu spre cercetare și m-au susținut în întocmirea tezei de doctorat. Profund recunoscător, pentru sfaturile lor și plăcerea cu care și-au împărtășit cunoștințele, fără de care calitatea cercetării și rezultatele tezei ar fi fost de o calitate mai scăzută. Aș dori, de asemenea, să mulțumesc domnului Marian Dumitru, Director Mobi Stil Prod SRL, care a donat unele dintre materialele pentru realizarea acestei cercetări de doctorat; de asemenea, mulțumiri pentru sprijinul și încrederea acordată, încă de la începutul acestei cercetări.

Mulțumesc colegilor mei de la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie “Politehnica” București, Școala Doctorală de Știința și Ingineria Materialelor care m-au încurajat de-a lungul acestui proces. Sfaturile lor m-au ajutat să iau decizii mai bune în acest studiu de cercetare și datorită acestuia am putut implementa câteva idei, care s-au concretizat în diverse lucrări științifice.

De asemenea, aș dori să mulțumesc tuturor persoanelor pe care nu le-am menționat mai sus pentru ajutorul, timpul și sprijinul, pe care mi l-au oferit, ceea ce mi-a declanșat angajamentul și perseverența în tot ceea ce era necesar pentru această cercetare de doctorat.

Finalizarea studiilor doctorale reprezintă o etapă importantă a carierei mele profesionale, ocazie cu care aș dori să mulțumesc tuturor celor care au lăsat amprenta pregătirii mele profesionale și m-au sprijinit în desfășurarea activităților de cercetare ale acestei teze de doctorat.

## INTRODUCERE

În zilele noastre, accelerarea noilor tehnologii și inteligența artificială ne-au pus într-o călătorie continuă; toate tendințele și cele mai recente gadget-uri ne-au făcut să uităm sursa reală a culturii noastre, a trecutului nostru sau chiar ținta noastră inițială. În lumea de astăzi, este nevoie de noi materiale și tehnologii mai mult ca niciodată; aceste accelerări ale “upgrade-urilor” aduc o provocare considerabilă de la cel mai mic producător la cel substanțial. Tendința a început să treacă de la competiție la colaborare; există o întorsătură vizuală în lume când vine vorba de producție și procesare. Astăzi, nevoia este din nou legată de numere, dar pe deasupra se află calitatea și perfecțiunea atunci când vine vorba de produse și servicii. Toți cei mai mari producători au început să-și concentreze atenția pe calitate și perfecțiune, mai degrabă decât pe volum și cantitate.

Teza este structurată pe 9 capitole, fiecare capitol fiind axat pe anumite obiective specifice, ce vor fi atinse de-a lungul acestei investigații.

*Capitolul 1* prezintă stadiul actual al cercetării în domeniu, așa cum este reflectat în literatura de specialitate și care sunt considerațiile generale în acest moment. Mai mult de atât, acest capitol a prezentat utilizarea materialelor hibride în industria auto și modul în care aceste materiale compozite au fost utilizate în ultimele 2 decenii.

Capitolul 1 este o referință bună, oglindind munca depusă de alți cercetători, și m-a ajutat să înțeleg mai bine care este stadiul actual al cercetării în domeniu.

*Capitolul 2* descrie scopul și obiectivele tezei de doctorat, ce metode au fost utilizate pentru atingerea acestor obiective și, în final, ce echipamente au fost folosite în timpul procesului de investigare pentru a obține rezultatele dorite. Modelul conceptual din această cercetare a făcut posibilă o mai bună analiză a tuturor metodelor, etapelor de lucru și instrumentelor de laborator. Obiectivul general și elaborarea modelului conceptual sunt descrise mai detaliat, cum ar fi toți pașii preliminari de lucru care au fost parcurși din faza inițială până la elaborarea materialului, metodele de analiză și toate echipamentele de laborator utilizate pentru realizarea acestei investigații.

*Capitolul 3* se concentrează pe simularea și proiectarea materialului hibrid dorit. În acest capitol merită menționat faptul că toată selecția și îmbinarea elementelor au fost realizate datorită software-ului actual CATIA V5, folosind instrumentele de tip CAE (computer-aided design) pentru simularea epruvetelor. În cele din urmă, aceste instrumente au ajutat la crearea unui design de experimente pentru epruvetele dorite. De la selecția elementelor și materialelor până la conceptul de optimizare, acest capitol a dezvăluit avantajele utilizării acestor instrumente.

*Capitolul 4* explorează metodele utilizate pentru caracterizarea materialelor compozite hibride PA6/HGB/MWCNT (poliamidă 6/ microbule de sticlă/ nanotuburi de carbon cu pereți multipli) și contribuțiile originale. În acest capitol au fost prezentate toate materialele utilizate pe parcursul investigației împreună cu etapele de pregătire în vederea obținerii epruvetelor, realizate prin extrudare- granulare și turnarea prin injecție.

*Capitolul 5* prezintă toate rezultatele experimentale privind caracterizarea materialelor hibride PA6/ HGB/ MWCNT (poliamidă 6/ microbule de sticlă/ nanotuburi de carbon cu pereți multipli) și contribuțiile originale. Acest capitol prezintă toate fazele de tratarea microglobulelor de sticlă, de la pre-tratamentul microbulelor de sticlă până la obținerea unei

bune aderențe cu matricea PA6 sau al tratamentului microbulelor de sticlă cu agent de cuplare de tip silan, apă distilată și etanol. Datorită analizei microscopie electronică cu scanare SEM și analizei în infraroșu FTIR, a fost confirmată aderența hidroxidului de sodiu NaOH pe suprafața goală a bulelor de sticlă.

*Capitolul 6* reprezintă caracteristicile fizico-mecanice ale materialelor hibride obținute. În acest capitol, rezultatele testelor de determinare a densității au confirmat încă o dată atingerea obiectivului specific-material cu densitate mai mică. De menționat că proprietățile mecanice au fost confirmate pe ambele căi, tracțiunea la rupere și rezistența la încovoiere.

*Capitolul 7* prezintă rezultatele măsurării unghiului de contact, și determinarea absorbției de apă pe PA6 dar și pe materialele hibride obținute. În acest capitol rezultatele sunt discutate și pe baza nevoii actuale pe piață, făcând referire la literatura actuală.

*Capitolul 8* prezintă determinarea proprietăților dielectrice și determinarea materialului compozit cu proprietăți optime. Acest capitol prezintă detaliat rezultatele pe baza măsurătorilor EIS, prin grafice și tabele, pentru toate materialele polimerice compozite care au fost realizate. Tot în acest capitol, au loc discuții suplimentare legate de necesitatea materialului compozit și legătura dintre proprietățile dielectrice și structura materialelor hibride realizate. Din sinteza tuturor rezultatelor se propune materialul PA6/10HGB/4MWCNT care răspunde tuturor cerințelor impuse la debutul cercetării.

*Capitolul 9* reprezintă ultimul capitol al acestei teze de doctorat, și prezintă, concluziile din întregul studiu. În acest capitol sunt prezentate toate contribuțiile personale și rezultatele finale, împreună cu originalitatea teze. Merită menționat că acest capitol prezintă direcția viitoare de cercetare, precum și modul în care acest material polimeric compozit poate deschide noi oportunități pe piața compozitelor polimerice inteligente.

## PARTEA I

### CERCETAREA LITERATURII ACTUALE ȘI OBIECTIVELE TEZEI

#### CAPITOLUL 1

##### **Prezentarea Stadiului Actual al Cercetării Și Considerații Generale**

În acest capitol sunt prezentate studiile anterioare făcute pe PA6 (poliamidă 6), MWCNT (nanotuburi de carbon cu pereți multipli) și HGB (microbule de sticlă sferice goale); în cele din urmă, acest lucru va explora mai multe dintre proprietățile vizate pentru materialele hibride și ceea ce alți colegi cercetători au făcut până în momentul actual. Sunt expuse literatura de specialitate și investigațiile anterioare pentru determinarea densității, proprietățile mecanice, măsurarea unghiului de contact, absorbția de apă și determinarea proprietăților dielectrice/electrice. Acest capitol explorează necesitatea materialelor inteligente pe piața actuală și care sunt oportunitățile actuale care pot evolua în studiu aprofundat având în vedere cercetarea doctorală actuală.

Prin eforturi impresionante, specialiștii în ingineria materialelor reușesc să creeze noi materiale sau să le transforme pe cele existente pentru a satisface cerințe complexe într-un domeniu de utilizare foarte evoluat. Dacă unele materiale sunt pe deplin cunoscute, altele sunt

în faza de testare a proiectării când au un rol esențial în programele de calcul și capacitatea instrumentelor informatice care sunt la rândul lor dependente de materialele de dezvoltare.

Există mai multe provocări cu care se confruntă sectorul transporturilor, în special industria auto, inclusiv îndeplinirea cerințelor impuse de Uniunea Europeană și legislația globală, luând în considerare emisiile de CO<sub>2</sub> pentru fiecare kilometru parcurs. Începând cu anul 2021 a fost aplicată o nouă limită medie a flotei în Uniunea Europeană (UE) care a afectat toți producătorii care depășesc limita de 95 g CO<sub>2</sub>/Km, cu o taxă de stimulare de 95 EUR pentru fiecare gram de dioxid de carbon depășit per kilometru [1]. Pentru a atinge neutralitatea climatică până în anul 2050, toți producătorii de automobile din UE vor produce mașini, camioane și autoutilitare cu zero CO<sub>2</sub> poluare la țeava de eșapament începând cu 2035 [2]. Dezvoltarea motorului electric și materialele ușoare sunt două strategii cheie pentru această provocare. O greutate mai mică reduce eficient consumul de combustibil în motoarele cu ardere internă și îmbunătățește autonomia vehiculelor electrice. Polimerii compoziți [3,4] pot fi cheia în reducerea greutății vehiculului datorită proprietăților lor specifice excelente, dar, acest lucru va aduce un cost crescut pentru noile materiale care sunt mai puțin explorate pentru moment.

În unele cazuri, costurile pentru polimerii compoziți pot depăși și de 20 de ori costul față de materialele standard [3/6]. Cu toate acestea, există opțiuni cu costuri mai mici pentru utilizarea polimerilor ranforșați cu fibre scurte, cum ar fi polipropilena (PP) și poliamida (PA). Fibrele scurte pot fi sub formă de fibră de sticlă (GF) [4/9] sau fibră de carbon (CF) în funcție de performanța și obiectivele de cost. Noi materiale sunt create în fiecare an, cu scopul de a fi utilizate în industrii precum transporturi, aviație, medicină, știință și multe altele; având un domeniu specific de rezolvare a problemelor sau de completare a golului actual din piață, folosind proprietățile lor unice. Până acum au fost descoperite în jur de 100.000 de tipuri de materiale și compozite polimerice și în fiecare an acest număr crește.

Folosind ca referință literatura de specialitate, din care rezultă că utilizarea MWCNT cu HGB în matrici polimerice nu a fost studiată sistematic, scopul acestei investigații a fost acela de a obține și caracteriza inițial un material hibrid poliamidă/HGB, material inteligent binar care apoi să fie dezvoltat în materiale nanohibride ternare prin obținerea de mostre de PA6/HGB/ MWCNT cu aplicații în industria transporturilor.

În urma cercetărilor bibliografice, această teză de doctorat își propune să investigheze un potențial material compozit de ultimă generație, care conține umpluturi de nanotuburi de carbon cu pereți multipli (grad NC7000) și microbalonașe de sticlă (grad iM16K) într-o matrice de poliamidă 6.

Pentru a crește eficiența lucrării științifice, s-a decis să se realizeze un echilibru între aspectele teoretice fundamentale abordate și aplicațiile practice în multe domenii ale ingineriei..

## **CAPITOLUL 2**

### **OBIECTIVE, METODE DE CERCETARE ȘI ECHIPAMENTE UTILIZATE ÎN CERCETARE**

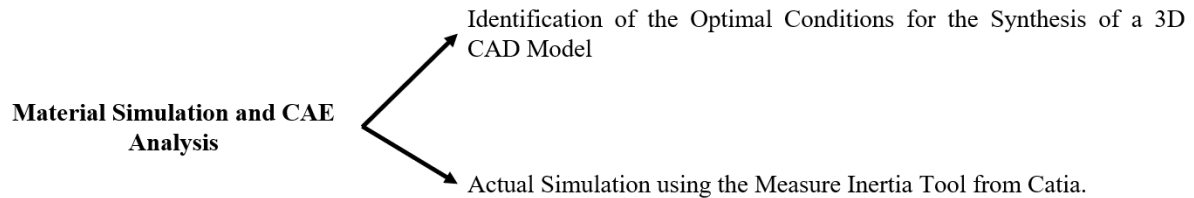
#### **Scop Și Obiective**

Teza de doctorat intitulată „Studii și cercetări asupra materialelor hibride PA6/ HGB/ MWCNT pentru industria transporturilor” are ca scop principal proiectarea, obținerea,

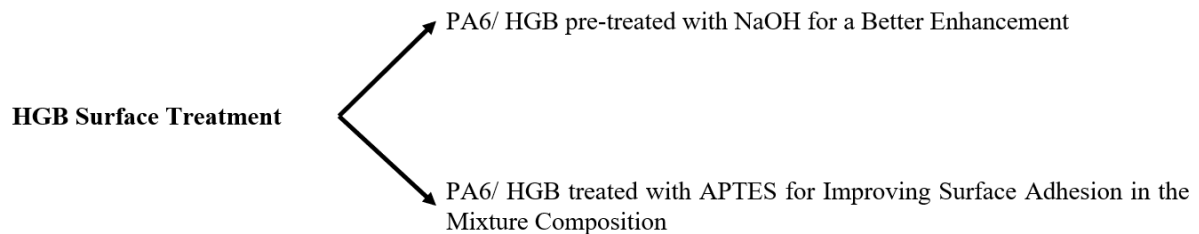
caracterizarea și optimizarea nanomaterialelor tridimensionale bazate pe microbule de sticlă și nanotuburi de carbon cu preteți multipli, cu potențial de obținere a unui materialul fiabil. Obiectivul principal a fost atins prin intermediul a nouă obiective specifice.

### Elaborarea Modelului Conceptual al Cercetării

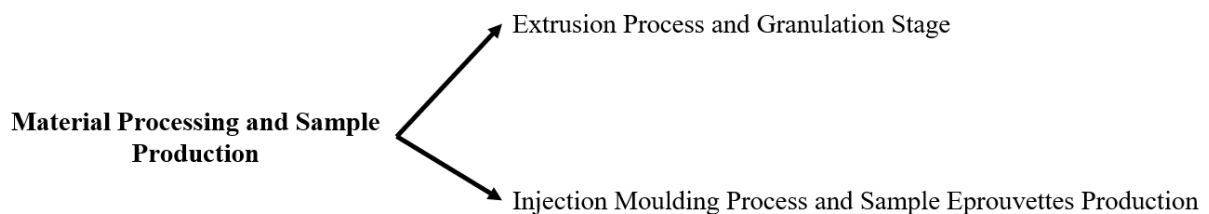
#### I.



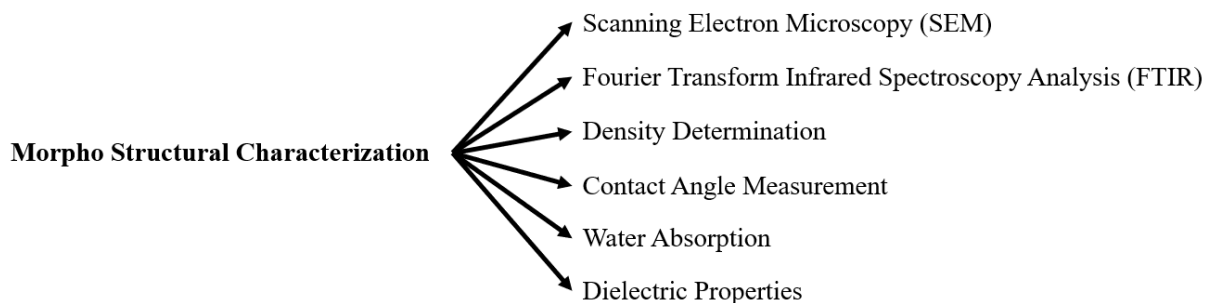
#### II.



#### III.



#### IV.



A fost elaborat Modelul conceptual pentru această cercetare doctorală care prezintă principalele etape în dezvoltarea Planului detaliat al cercetării:



• Stabilirea principalelor caracteristici pe care trebuie să le îndeplinească materialele hibride ce vor fi proiectate: densitate mai mica decât poliamida 6, caracter hidrofob și absorbție scăzută de apă, proprietăți dielectrice.

- stabilirea tipului de material care să răspundă acestor cerințe.
- simularea și optimizarea materialelor.
- Obținerea materialelor.
- Caracterizarea morfo funcțională.

Pentru a obține aceste rezultate a fost conceput un set de pași care au fost monitorizați cu atenție pentru a se asigura că dezvoltarea studiului a fost făcută corect.

#### **I. Simularea Materialelor și Analiza CAE.**

Această etapă inițială reprezintă identificarea condițiilor optime pentru realizarea modelului CAD 3D, cum ar fi dezvoltarea simulării inițiale folosind instrumente pe care CATIA V5 le oferă, precum instrumentul de măsurare al inerției sau determinarea densității..

#### **II. Tratamentul de suprafață HGB.**

Această etapă reprezintă identificarea modului de pregătire a sferelor goale de sticlă (HGB) prin pretratare cu hidroxid de sodiu (NaOH). De îndată ce această fază a fost finalizată, tratamentul ulterior al aceluiași bure cu un agent de cuplare silan, APTES, a fost utilizat imediat pentru a crea o aderență îmbunătățită la suprafață în compoziția amestecului.

#### **III. Obținerea Materialelor și Producția de Epruvete.**

Aceasta reprezintă una dintre cele mai importante etape ale acestei investigații.

Atât procesul de extrudare, cât și granulara au evidențiat modul în care a avut loc pregătirea și amestecarea diferitelor cantități de materiale componente pentru obținerea celor 14 tipuri de variații a materialului folosit în cercetare. De menționat că, procesul de turnare prin injecție și producerea epruvetelor de testare au reprezentat o confirmare a omogenității amestecurilor.

#### **IV. Caracterizare Morfo-Structurală.**

Această etapă conține în caracterizarea probelor obținute, prin determinarea densității, măsurarea unghiului de contact, absorbția de apă, proprietățile dielectrice și performanța mecanică; precum și identificarea fiecărui material și a modului în care acest amestec omogen, în cele din urmă a fost confirmat pe baza scanării (SEM) și a analizei cu infraroșu de tip FTIR.

## **PARTEA II**

### **CERCETĂRI ȘI STUDII EXPERIMENTALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE**

#### **CAPITOLUL 3**

#### **SIMULAREA ȘI PROIECTAREA MATERIALELOR HIBRIDE**

Simularea compozițională și tehnologică este folosită de majoritatea companiilor mari, producătoare de componente deoarece permite modificarea materialelor și designului, fără costuri foarte mari. Primul avantaj este eficiența costurilor: într-un mediu 3D, în general, nu există implicații de cost sau dacă acestea sunt, vor fi foarte mici în comparație cu optimizarea unui model fizic. Reduce riscul costurilor suplimentare necesare pentru procesele de fabricație,

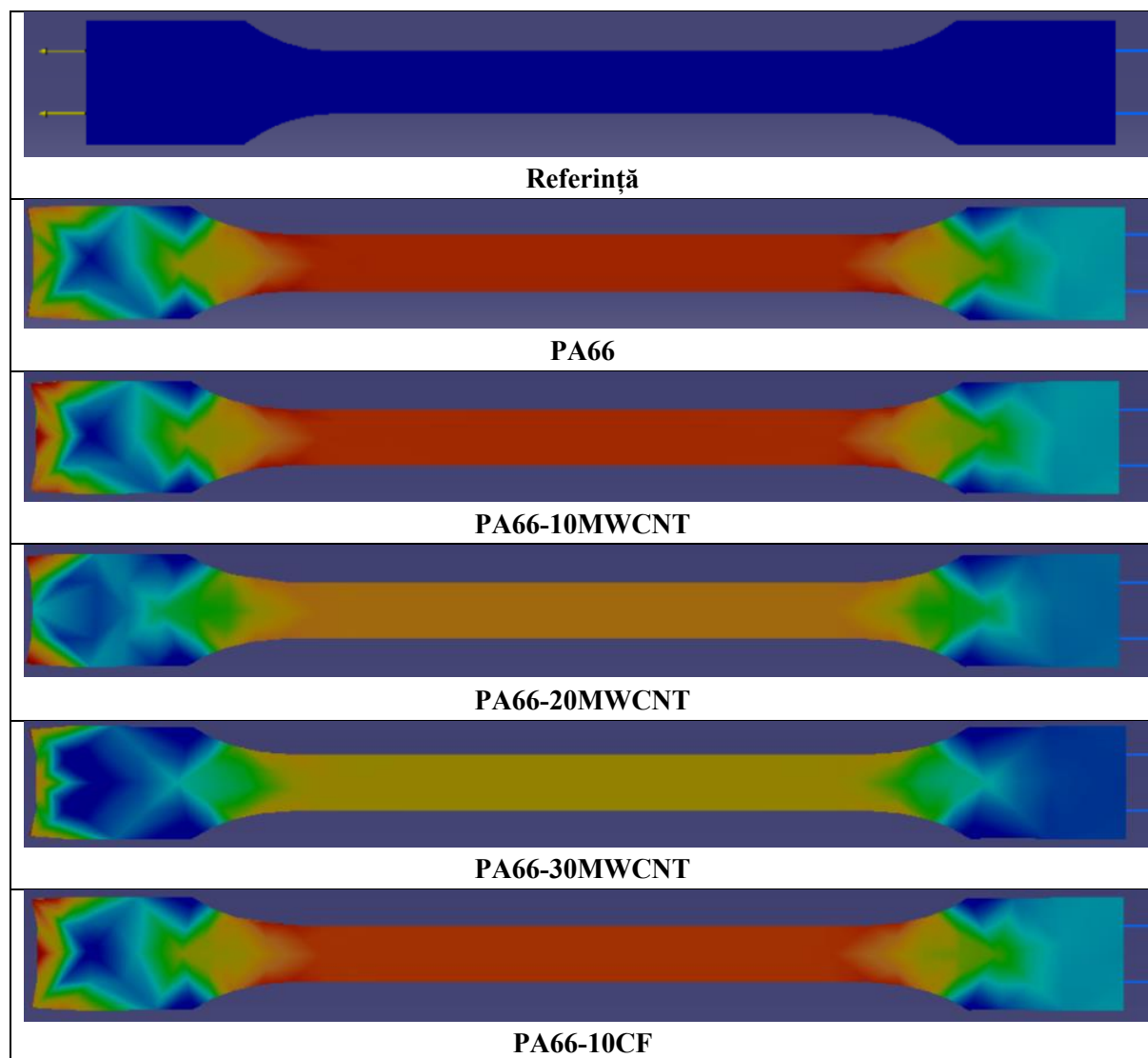
modificarea sculelor/ matrițelor, implicarea forței de muncă, materia primă și intervalul de timp; în timp ce într-un model 3D, designul poate fi virtual optimizat și poate fi creat de oricâte ori este necesar, economisind resurse și timp.

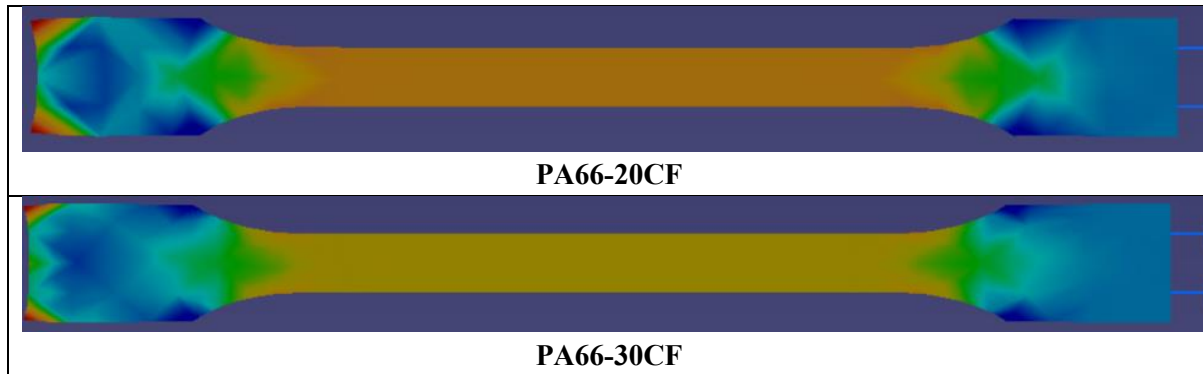
### Programul de Simulare a Ingineriei Asistate de Calculator (CAE)

Etapa de simulare și optimizare a fost o fază importantă în studiul inițial al acestei cercetări [1] deoarece a ajutat să înțelegem mai bine ce tip de polimer (PA6 sau PA66) ar trebui să fie explorat și a dezvăluit care sunt diferențele dintre acești 2 polimeri [2]. Performanța simulării la tracțiune a fost realizată folosind Catia-V5, funcția Simulation Analysis.

Conform simulărilor de tracțiune, s-a concluzionat faptul că folosirea nanotuburilor de carbon cu PA6, crează o structură mai puternică, comparativ cu fibra de carbon, s-a constatat că proprietățile mecanice ar putea fi îmbunătățite până la 20 de ori; spre exemplu pentru PA6 și 10% nanotuburi de carbon, limita de stress a atins 211,35MPa, în timp ce pentru PA6 și 10% fibră de carbon, limita de stress a atins 20,75 MPa.

**Figura 3.1:** Scurtă comparație a rezultatelor de simulare pe materiale hibride PA66 cu concentrații diferite de MWCNT și fibre de carbon (CF)





Acest lucru confirmă faptul că utilizarea poliamidei cu nanotuburile de carbon ar reprezenta o oportunitate bună pentru această cercetare. Din această investigație a reieșit faptul că PA6 are potential mai mare de îmbunătățire atât a proprietăților dielectrice, cât și al densității. Din acest motiv a fost selectată poliamida PA6 pentru obținerea materialelor hibride; de asemenea utilizarea polimerului cu alte materiale precum nanotuburile de carbon cu pereți multipli și microglobule de sticlă reprezintă o nișă neexplorată îndeajuns.

## CAPITOLUL 4

### METODE UTILIZATE PENTRU OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR HIBRIDE PA6/ HGB/ MWCNT

#### **Materiale Utilizate și Pregătirea Probelor**

Pregătirea epruvetelor de testare reprezintă o combinație a două lucruri importante, literatura de specialitate [3] și contribuțiile personale în cadrul acestei investigații. Există și alte studii [4] care prezintă utilizarea diferiților polimeri ranforși fie cu HGB fie cu MWCNT pentru diferite aplicații. Aceste informații au fost folosite ca referință pentru studiul actual, care, combinat cu contribuția personală, a dus la dezvoltarea și studiul unor noi tipuri de variații de amestec. Pregătirea tuturor celor 14 variații s-a realizat în urma unor cercetări preliminare în mai multe zile de experimente și secvențe până când a fost atinsă compoziția optimă.

Acest lucru a permis îmbunătățirea compozițiilor de materiale noi, așa cum este descris în Tabelul 4.1.

## Pregătirea Epruvetelor

**Tabelul 4.1:** Ilustrarea fiecărui tip de variație al formulărilor PA6/HGB/MWCNT

No.	Tipul variației	PA6 (wt.%)	HGB (wt.%)	MWCNT (wt.%)
1	PA6	100	0	0
2	PA6-30HGB	70	30	0
3	PA6-40HGB	60	40	0
4	PA6-15MWCNT	85	0	15
5	PA6-20MWCNT	80	0	20
6	PA6-10HGB-S-2MWCNT	88	10	2
7	PA6-10HGB-S-4MWCNT	86	10	4
8	PA6-10HGB-S-6MWCNT	84	10	6
9	PA6-20HGB-S-2MWCNT	88	20	2
10	PA6-20HGB-S-4MWCNT	86	20	4
11	PA6-20HGB-S-6MWCNT	84	20	6
12	PA6-30HGB-S-2MWCNT	88	30	2
13	PA6-30HGB-S-4MWCNT	86	30	4
14	PA6-30HGB-S-6MWCNT	84	30	6

## Tratarea Suprafeței Microbulelor de Sticlă

### Funcționalizarea Cu Hidroxid De Sodiu și Agent de Cuplare de tip Silan

Au fost efectuate o serie de secvențe de tratament și pretratare pentru a identifica condițiile optime atât pentru bulele goale de sticlă, cât și pentru compoziția potrivită a amestecului poliamidă 6 și nanotuburi de carbon cu pereți multipli. Inițial, aceasta a început cu 3 încercări principale, pentru a determina ce rețetă ar trebui utilizată pentru materialul simplu. Acest studiu nu numai că a economisit și a redus cantitatea de material folosită, dar a ajutat la identificarea condițiilor optime, cum ar fi cantitatea de umplutură, temperaturile, timpul și metodele de laborator necesare pentru ca studiul să fie conform.



**Figura 4.3:** Ilustrarea tuturor celor 3 etape în pregătirea tratamentului cu microbule de sticlă

## Metoda de Obținere Și Caracterizare Procesul de Extrudare Și Granulare

Amestecarea materialelor [5, 6] cu un extruder este o etapă cheie în ceea ce privește dezvoltarea materialului, deoarece toate aceste etape de la cantitatea de material, pregătirea materialului și timpii de extrudare, dar și timpii de staționare în extruder, trebuie să fie bine definite. Au fost utilizate 14 tipuri de variații (Tabelul 4.2) pentru procesul de extrudare. Tipul de extruder utilizat a fost un extruder convențional cu două șuruburi cu 4 zone diferite de temperaturi, cu procesul de amestecare a materialelor în zona de încărcare, care a fost numită inițial zona zero, sau zonă de alimentare. Fiecare variație a avut compoziția atent selectată pe baza pregătirilor inițiale și a măsurării cantităților în procente volumice. Au fost efectuate încercări preliminare pentru calibrarea extruderului, etapă în care 2 dintre probele cu conținut ridicat de alcool (agent de cuplare de tip silan) nu au putut fi realizate, deoarece reprezentau un grad ridicat de inflamabilitate. Diferitele compozite [7, 8] au fost pregătite cu un extruder echipat cu dublu șurub corotant care are viteza pe șurub de 40 rpm și la o temperatură între 220–240 °C. Toate compozitele au fost pre-amestecate prin alimentarea simultană în zona de alimentare a extruderului.

**Tabel 4.2:** Tipul de variație a materialelor pentru procesul de extrudare

Number	Variation Type
1	PA6
2	PA6-30HGB
3	PA6-40HGB
4	PA6-15MWCNT
5	PA6-20MWCNT
6	PA6-10HGB-S-2MWCNT
7	PA6-10HGB-S-4MWCNT
8	PA6-10HGB-S-6MWCNT
9	PA6-20HGB-S-2MWCNT
10	PA6-20HGB-S-4MWCNT
11	PA6-20HGB-S-6MWCNT
12	PA6-30HGB-S-2MWCNT
13	PA6-30HGB-S-4MWCNT
14	PA6-30HGB-S-6MWCNT

Crearea celor 14 tipuri de variații a fost concepută pe baza literaturii studiate și pe baza explorării unor noi variații, care au fost mai puțin studiate până în prezent.

Calculul cantității de material al variațiilor în fiecare compoziție a fost efectuat volumic.

## Turnare prin Injecție și Producția de Epruvete

Compozitul polimeric PA6 / HGB / MWCNT a fost omogenizat în mod corespunzător ca primă etapă, apoi a fost extrudat, granulat și în cele din urmă turnat prin injecție în matriță.

Probele de testare au fost produse în conformitate cu cerințele standardelor ISO 527 pentru tracțiune și alungire la rupere și ASTM D790 utilizat pentru rezistența la încovoiere. Epruvetele au fost obținute cu un aparat de turnare Haake MiniJet Pro [9] de la Thermo Fisher Scientific, care funcționează la o temperatură de 250°C fiecare, o presiune de 650 bar care menține pistonul timp de 15 secunde. Probele obținute în urma procesului de injecție au fost folosite atât pentru efectuarea testelor mecanice, cât și pentru caracterizarea morfologică și funcțională. Pentru confirmarea omogenității amestecului s-au făcut verificări SEM și FTIR.

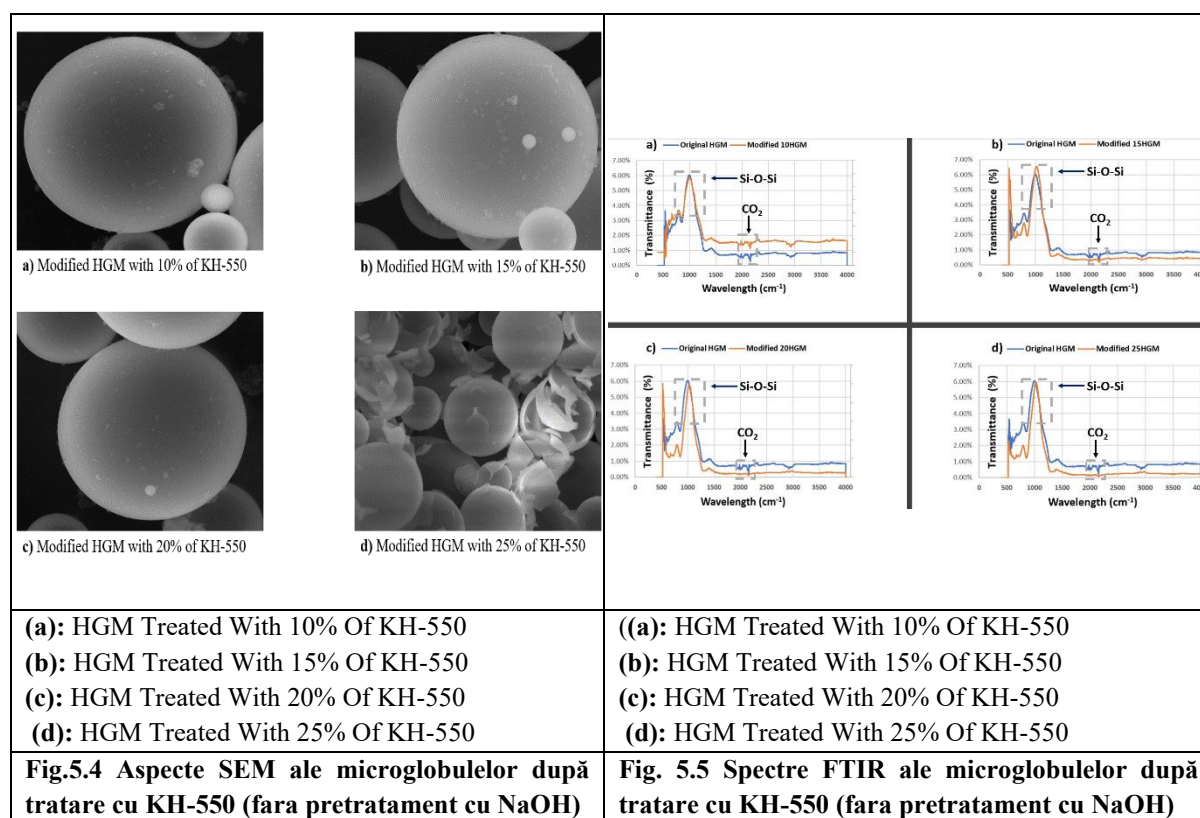
De asemenea teste precum, verificare densității, verificarea unghiului de contact, măsurarea proprietăților dielectrice, dar și măsurarea absorbției de apă, au putut fi efectuate tot cu ajutorul epruvetelor obținute în urma procesului de turnare.

## CAPITOLUL 5

### REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA PA6/ HGB/ MWCNT; CONTRIBUȚII ORIGINALE

#### Analiza SEM A Suprafeței Microglobulelor De Sticlă Înainte De Tratamentul Cu Agent De Cuplare De Tip Silan

Eficiența tratamentului microglobulelor de sticlă a fost pusă în evidență prin analiza SEM și FTIR a acestora efectuată înainte și după tratament. Aspectul SEM al microglobulelor de sticlă, după tratarea cu APTES fara pretratament cu NaOH este prezentat in fig. 5.1 din care se observă că silanul nu a aderat la suprafața microglobulelor indiferent de concentrația silanului KH-550. Acest fapt a fost confirmat și de analiza FTIR fig 5.1 b.

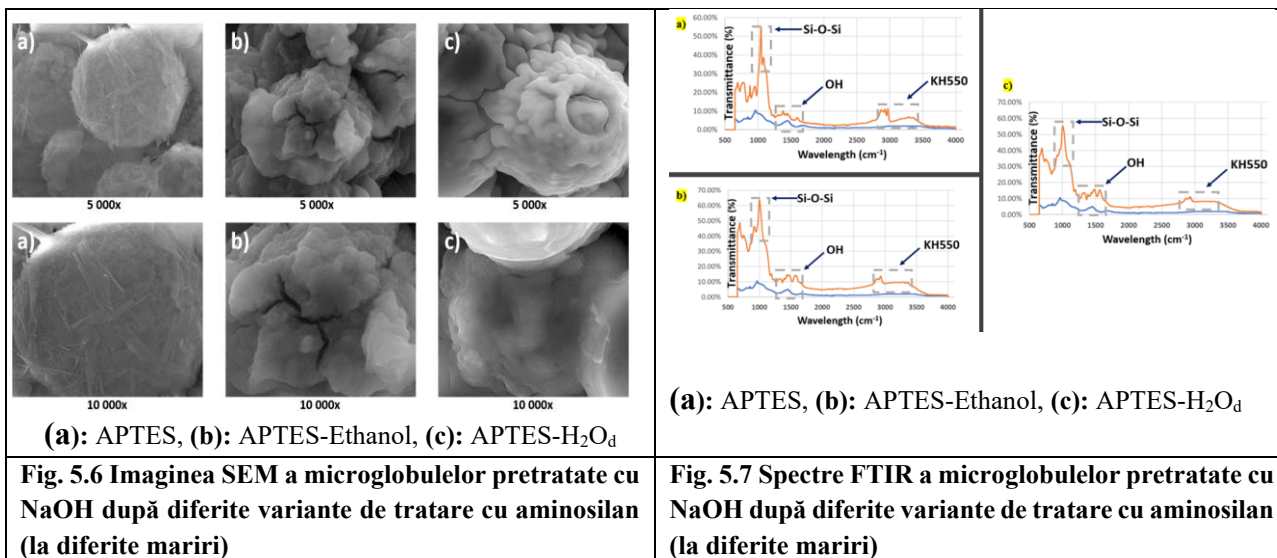


a

b

**Figura 5.1 Aspectul SEM (a) și spectrele FTIR (b) efectuate pe globulele de sticlă tratate cu silan, fără pretratament**

După pretratamentul cu NaOH atât analiza SEM a microglobulelor cât și analiza FTIR au evidențiat prezenta aminosilanului pe suprafața acestora fig 5.2



a

b

**Figura 5.2 Aspectul SEM (a) și spectrele FTIR (b) efectuate pe globulele de sticlă tratate cu silan, după pretratament cu NaOH**

### Pregătirea Materialelor Hibride Prin Extrudare

Procesul de extrudare și granulare au fost de departe una dintre cele mai importante etape ale acestei cercetări.

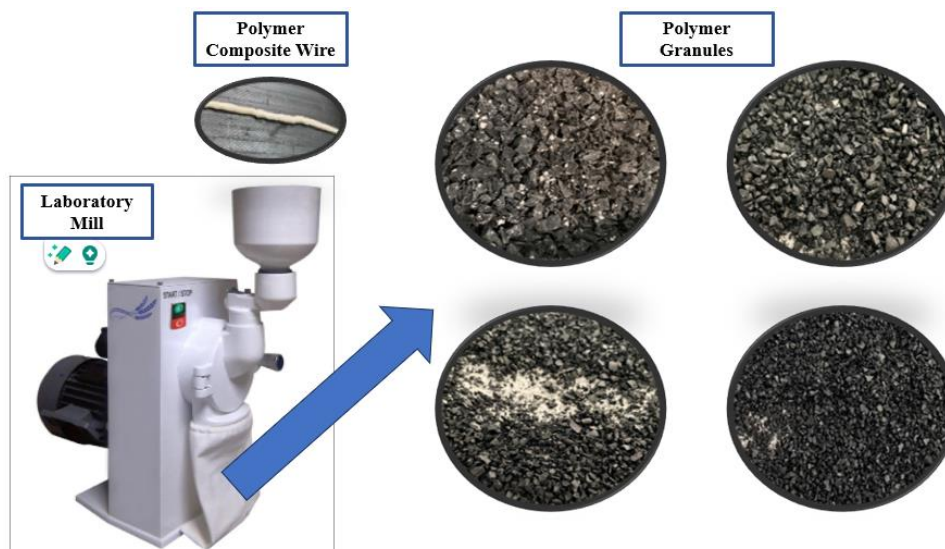
Tabelul de mai jos (Tabelul 5.2) descrie toate cele 14 variații, cu toți parametrii înregistrați în timpul procesului de prelucrare, cum ar fi extrudarea.

**Tabelul 5.2:** Condiții de extrudare utilizate pentru fiecare tip de variație.

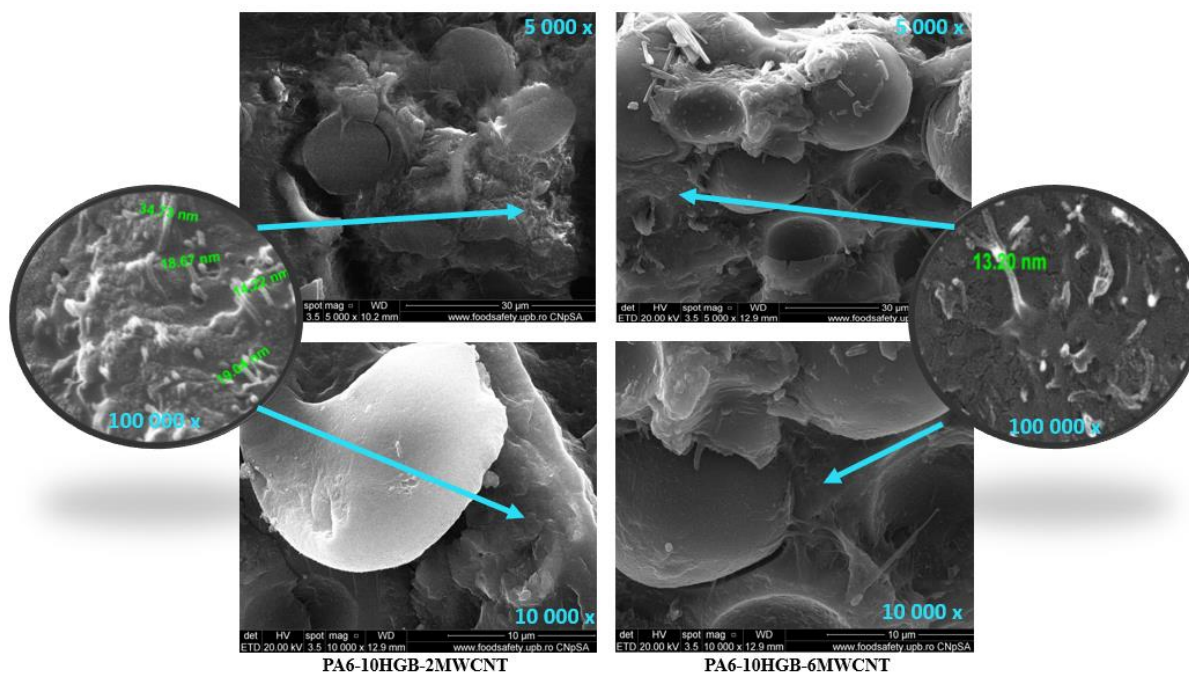
No.	Variation Type	Temperature (°C)/ screw				Screw Speed (rpm)	Extrusion Time Mixture
		Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4		
1	PA6	220	230	240	240	40	7 min 30 sec
2	PA6-30HGB	220	230	240	240	40	12 min
3	PA6-40HGB	220	230	240	240	40	9 min 40 sec
4	PA6-15MWCNT	220	230	240	240	40	24 min
5	PA6-20MWCNT	220	230	240	240	40	36 min 30 sec
6	PA6-10HGB-S-2MWCNT	220	230	240	240	40	11 min
7	PA6-10HGB-S-4MWCNT	220	230	240	240	40	10 min 40 sec
8	PA6-10HGB-S-6MWCNT	220	230	240	240	40	10 min 37 sec
9	PA6-20HGB-S-2MWCNT	220	230	240	240	40	10 min
10	PA6-20HGB-S-4MWCNT	220	230	240	240	40	23 min 55 sec
11	PA6-20HGB-S-6MWCNT	220	230	240	240	40	32 min 10 sec
12	PA6-30HGB-S-2MWCNT	220	230	240	240	40	30 min
13	PA6-30HGB-S-4MWCNT	220	230	240	240	40	19 min
14	PA6-30HGB-S-6MWCNT	220	230	240	240	40	20 min

### Pregătirea Materialelor Hibride Prin Procesul de Granulare

Odată ce probele au fost obținute din urma extrudării, acestea au fost lăsate câteva ore să se întărească (aproximativ 6 ore), să se usuce și să se răcească.



**Figura 5.3:** Ilustrație a procesului de granulare de la fir la peleți  
După granulare s-a efectuat analiza SEM a pentru a evidenția prezența celor doi fileri în



**Figura 5.4:** Aspecte SEM achiziționate la două mărimi pe materialul hibrid PA6-10HGB-2MWCNT respectiv 10HGB-6MWCNT

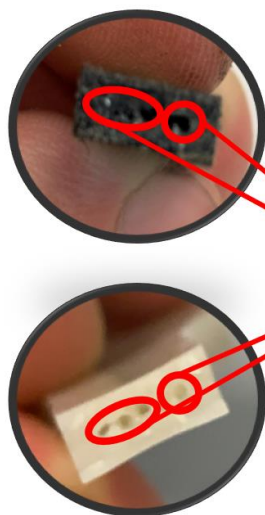
materialele hibride obținute. Figura 5.4 prezintă aspecte SEM obținute pe granulele PA6-10HGB-2MWCNT respectiv 10HGB-6MWCNT din care se observă prezența microglobulelor de sticlă acoperite cu silan (unele sparte în procesul de extrudare-granulare) precum și a nanotuburilor de carbon-la mărime de 100.000.



### Pregătirea Experimentală A Probei Pentru Procesul De Turnare Prin Injecție

În timpul acestui proces, provocările nu au ezitat să apară, de exemplu unele variații (numărul 2, 3 și 13) nu au putut fi turnate din cauza cantității mari de gaze formate în interiorul cilindrilor; probele 2 și 3 au fost împinse împreună cu materialul afară și prin urmare procesul de injecție nu a putut fi finalizat (Figura 5.4).

Ca și concluzii putem spune că pregătirea materialelor prin extrudare, și granulare, necesită o anumită atenție. Priving procesul de granulare, un aspect important ar fi, reducerea riscului de afectare al matarialelor, cum ar fi în cazul de față spargerea microbulelor de sticlă.



Bulele de aer din interiorul probei cauzate de lipsa presiunii de injectare sau cauzate de formarea unei slabe omogenități în amestec.

**Figura 5.4:** Exemplu de probe formate cu bule de aer/găuri în interior, din cauza presiunii scăzute de injecție.

## CAPITOLUL 6

### CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ A PROBELOR PREGĂTITE; REZULTATE EXPERIMENTALE

#### Determinarea Densității materialelor hibride obținute

Determinarea densității probelor s-a realizat prin două metode: metoda gravimetrică (s-au măsurat cu precizie dimensiunile epruvetelor și masa acestora și s-a calculat densitatea) și metoda picnometrică prin măsurarea volumului de apă dislocuit. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.1 din care se observă scăderea densității tuturor materialelor hibride obținute.

**Tabelul 6.1:** Rezultatele măsurătorilor de densitate ale materialelor hibride obținute

No.	Sample Type	Weight (g)	Density (g/ cm <sup>3</sup> )	Density (%)
1	PA6	1.518	1.380	100
2	PA6-30HGB	1.665	1.110	80
3	PA6-15MWCNT	1.298	0.981	81
4	PA6-10HGB-2MWCNT	1.553	1.035	75
5	PA6-10HGB-4MWCNT	1.894	1.114	80
6	PA6-10HGB-6MWCNT	1.688	1.205	87
7	PA6-20HGB-2MWCNT	1.660	1.186	85
8	PA6-20HGB-4MWCNT	1.560	1.007	73
9	PA6-20HGB-6MWCNT	1.819	1.157	83

<b>10</b>	PA6-30HGB-2MWCNT	2.004	1.114	80
<b>11</b>	PA6-30HGB-4MWCNT	1.517	1.128	81
<b>12</b>	PA6-30HGB-6MWCNT	1.472	1.015	73

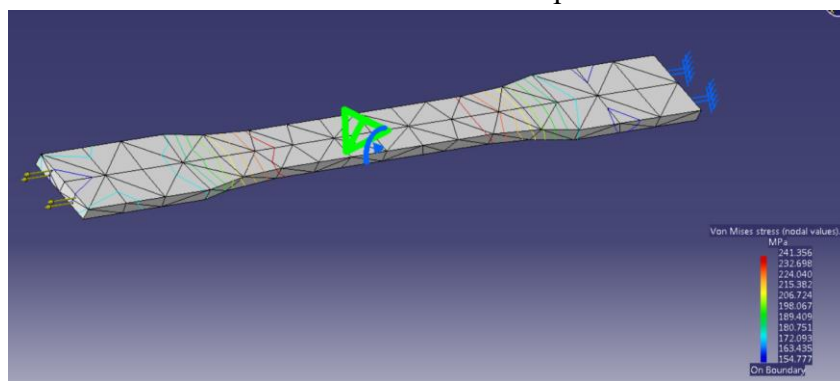
Se notează efectul puternic de scădere a densității pe care îl au microglobulele de sticlă, astfel, la aceeași încărcătură de MWCNT, de 6%, creșterea conținutului de HGB de la 10%, la 20% respectiv 30% a scăzut densitatea PA6 cu 13%, 17% și 27% respectiv.

### **Determinarea Proprietăților Mecanice**

Chiar dacă materialul nostru nu a fost proiectat să reziste la forțe mecanice ridicate, determinarea proprietăților mecanice s-a efectuat oricum. Determinarea acestor proprietăți a ajutat să înțelegem care sunt limitele și caracteristicile acestui material compozit.

### **Testele de Tracțiune**

Folosind ca referință rezultatele de simulare pentru poliamida 6 simplă, a fost posibil să se înțeleagă mai bine dacă metoda CAE a fost corect adaptată la materialele hibride obținute.



**Figura 6.1:** Ilustrație a unei epruvete sollicitată la tracțiune în Catia V5

După cum este prezentat în Figura 6.1, epruvetele trebuie fixate într-un punct pentru a avea stabilitate atunci când începe să apară tracțiunea. Ideea simulării este determinată de forța necesară pentru ca proba să se rupă și, de asemenea, definește vârful în care materialul începe să se schimbe la o stare elastică; în cele din urmă, acesta este momentul în care are loc deformarea.

Unul dintre avantajele, în acest caz, a fost că probele din variațiile pregătite anterior pentru acest studiu au fost testate, una câte una. Pentru efectuarea testelor s-au urmat pașii specificați în standarde după care s-au efectuat testele.

Atunci când s-a folosit poliamida 6 cu 10% microbule de sticlă și 2% nanotuburi de carbon cu pereți multipli, stresul la tracțiune a crescut cu până la 17%, luând în considerare referința poliamidă.

## CAPITOLUL 7

### UNGIUL DE CONTACT ȘI ABSORȚIA DE APĂ A MATERIALELOR HIBRIDE OBȚINUTE PA6/ HGB/ MWCNT

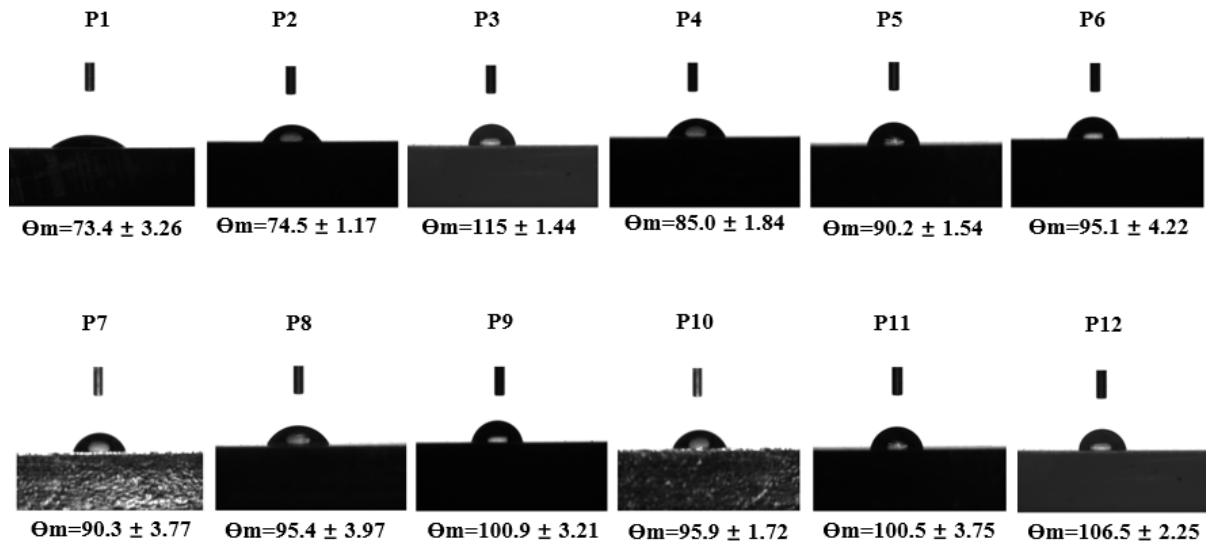
#### Rezultate privind determinarea unghiului de contact

Pentru acest studiu s-au făcut mai multe măsurători, urmărind influența stării suprafeței de exemplu atât pentru partea lucioasă, cât și pentru cea mată. Epruvetele testate au fost spălate în prealabil, clătite apă distilată și lăsate timp de o zi să se usuce în mod natural, apoi au fost efectuate măsurători pe câte 2 epruvete per compoziție pe ambele fețe, lucioas și mat - rezultatele datelor sunt prezentate în Tabelul 7.1.

**Figura 7.1** arată corelația dintre rezultatele măsurării unghiului de contact și imaginea tuturor probelor compozite. Cu cât unghiul de contact este mai mic, cu atât suprafața este mai hidrofilă. Hidrofilitatea scade pe măsură ce unghiul de contact crește, iar când ajunge la 90 de grade, suprafața este considerată hidrofobă. În funcție de ce compoziția probelor compozite, unghiul scade sau crește, crescând sau scăzând hidrofilitatea suprafeței.

**Tabelul 7.1:** Unghiul de contact pentru fiecare tip de probă

No.	Tip eșantion	Unghiul mediu [°m]
1	PA6	73.4 ± 3.26
2	PA6-30HGB	74.5 ± 1.17
3	PA6-15MWCNT	115 ± 1.44
4	PA6-10HGB-2MWCNT	85.0 ± 1.84
5	PA6-10HGB-4MWCNT	90.2 ± 1.54
6	PA6-10HGB-6MWCNT	95.1 ± 4.22
7	PA6-20HGB-2MWCNT	90.3 ± 3.77
8	PA6-20HGB-4MWCNT	95.4 ± 3.97
9	PA6-20HGB-6MWCNT	100.9 ± 3.21
10	PA6-30HGB-2MWCNT	95.9 ± 1.72
11	PA6-30HGB-4MWCNT	100.5 ± 3.75
12	PA6-30HGB-6MWCNT	106.5 ± 2.25



**Figura 7.1:** Unghiurile de contact ale picăturii de apă pentru toate probele compozite

Concluzie: în afară de proba 1 (care este referința poliamidă) și epruveta cu numărul 2 restul probelor au o suprafață hidrofobă sau mai bine spus apa nu stă pe suprafața lor.

#### **Rezultate privind determinarea absorbției de apă pe poliamidă 6 (PA6) și materialele hibride poliamidă 6 cudiferite proporții de nanotuburi de carbon cu pereți multipli și microbule de sticlă**

Testul de absorbție al apei pe materiale compozite polimerice este un bun indiciu al comportării materialului într-un mediu umed. În plus, aceasta va identifica dacă și alte proprietăți pe care le are materialul vor fi afectate. Probele testate au fost plasate într-un recipient cu apă distilată pentru 24 de ore, la o temperatură constantă de 23°C, complet scufundate în lichid. Probele au fost scoase din apă după 24 de ore ( $\pm 1h$ ), curățate cu o cârpă și apoi fiecare probă a fost cântărită, cu balanța analitică cu precizie de  $10^{-5}g$ ; procedura s-a repetat la diferite intervale de timp, până la 336 ore de imersie (Tabelul 7.2).

**Tabelul 7.2:** Absortia de apă după diferite perioade de imersie; creșterea de masa este raportată la masa inițială.

No.	Samples	24h	84h	168h	252h	336h
1	PA6	3%	5%	6%	7%	9%
2	PA6-30HGB	4%	9%	16%	19%	23%
3	PA6-15MWCNT	1%	2%	2%	2%	2%
4	PA6-10HGB-2MWCNT	1%	3%	5%	6%	6%
5	PA6-10HBG-4MWCNT	1%	3%	5%	6%	6%
6	PA6-10HBG-6MWCNT	2%	5%	9%	10%	11%
7	PA6-20HBG-2MWCNT	2%	4%	6%	8%	10%

UNST	Teză de Doctorat	Studii și cercetări asupra noilor materiale hibride PA6/ HGB/ MWCNT pentru industria transporturilor					Andrei-Ionuț Perduș
8	PA6-20HBG-4MWCNT	3%	6%	10%	13%	17%	
9	PA6-20HBG-6MWCNT	2%	4%	6%	8%	10%	
10	PA6-30HBG-2MWCNT	3%	8%	14%	17%	20%	
11	PA6-30HBG-4MWCNT	4%	8%	14%	17%	20%	
12	PA6-30HBG-6MWCNT	3%	7%	12%	16%	20%	

Din analiza datelor se observă caracterul hidrofob al nanotuburilor de carbon și hidrofil al microglobulelor tratate cu aminosilan. Astfel se constată faptul că materialul hibrid cu un conținut de 15%MWCNT are cea mai scăzută absorbție de apă și atinge limita de saturație de 2% după 84 de ore de imersie în timp ce materialul cu 30% HGB are cea mai ridicată absorbție, 23%, și după 336 ore de imersie nu a atins încă limita de saturație, continuă să absoarbă apa. Dintre materialele hibride obținute cea mai mare rezistență la absorbția de apă au avut materialele hibride PA6-10HGB-2MWCNT și PA6-10HGB-4MWCNT care pe toată perioada de imersie au absorbit apă sub procentul poliamidei 6 și au atins limita de saturație după 252 ore de imersie

De asemenea se poate concluziona faptul că pentru primele 24 de ore de imersie în apă, poliamida 6 cu 10% microbule de sticlă și 2% nanotuburi de carbon cu pereți multipli a prezentat o absorbție de doar 1%, în comparație cu poliamida 6 cu 30% microbule de sticlă și 2% nanotuburi de carbon cu pereți multipli care a prezentat 3%; aceste două valori fiind mai mari în comparație cu poliamida 6 cu 15% nanotuburi de carbon cu pereți multipli ce a absorbit doar 1% din cantitatea de lichid.

## CAPITOLUL 8

### DETERMINAREA PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE

#### Identificarea și Caracterizarea Proprietăților Dielectrice

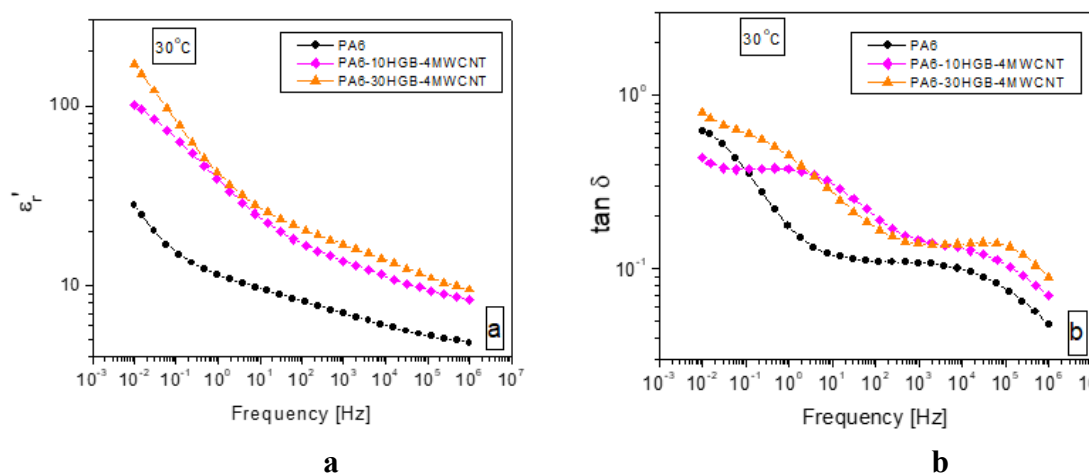
Proprietățile dielectrice ale materialelor hibride obținute au fost analizate folosind tehnica Spectroscopiei de Impedanță dielectrică (SD) care constă în impunerea unei tensiuni sinusoidale, de frecvență  $f$ , între doi electrozi între care se montează materialul de testat. Tensiunea aplicată provoacă apariția unui curent  $I$ , de aceeași frecvență dar defazat față de tensiune cu un unghi  $\varphi$ . Mărimea curentului și valoarea unghiului de fază sunt determinate de proprietățile dielectrice ale materialului, în speță permitivitatea relativă ( $\epsilon_r'$ ) și conductivitatea electrică ( $\sigma'$ ).

Răspunsul SD al materialelor a fost interpretat sub forma diagramelor Bode care ilustrează influența frecvenței, în domeniul  $10^{-2}$  până la  $10^6$  Hz, asupra părții reale a permitivității relative, a tangentei pierderii dielectrice ( $\tan \delta$ ) și a părții reale a conductivității electrice ( $\sigma'$ ).

După cercetări preliminare au fost selectate materialele cu un conținut de 4% MWCNT și conținut variabil de HGB 10% respectiv 30% și s-a analizat modificarea parametrilor dielectrice la trei temperaturi (30 °C, 50 °C și 70 °C). Temperatura a crescut de la 30 °C

la 70 °C, probele fiind menținute timp de 10 minute la fiecare temperatură sub un flux de aer înainte de măsurare.

Variația cu frecvența a  $\epsilon_r'$  și  $\tan \delta$  pentru poliamida PA6 și materialele hibride selectate determinate la 30°C sunt prezentate în fig. 8.1. Se observă că permitivitățile relative  $\epsilon_r'$  pentru ambele materiale hibride PA6-30HGB-4MWCNT și PA6-10HGB-4MWCNT sunt semnificativ mai mari în comparație cu referința (PA6) -fig 8.1a -pentru întregul interval de frecvență; acest lucru poate indica faptul că noi dipoli au fost introduși în poliamida 6 prin introducerea filerilor HGB și MWCNT.



**Figura 8.1:** Variația  $\epsilon_r'$  (a) și  $\tan \delta$  (b) cu frecvența pentru poliamida PA6 și materialele hibride PA6-10HGB-4MWCNT și PA6-30HGB-4MWCNT, la temperatura de 30°C

În plus, acest lucru poate indica faptul că acumularea încărcăturii spațiale în electrozi a dus la polarizarea electrodului, aceasta fiind direct legată de valorile crescute ale  $\tan \delta$  și  $\epsilon_r'$  la frecvențe joase [10].

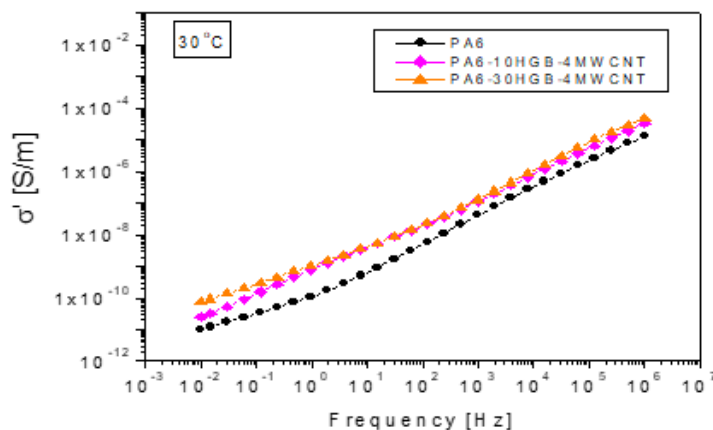
Figura 8.1b descrie pierderea dielectrică care pare a fi mai mare pentru cele două materiale hibride comparativ cu poliamida 6 pe întregul interval de frecvență.

După cum este descris de Legea universală a lui Joncher ec 8.1, conductibilitatea complexă  $\sigma'$  este dependentă de frecvență.

#### (Ecuația 8.1)

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} = \sigma_{DC} + a\omega^n, \text{ exponentul } n \text{ ia valori între } 0 \text{ și } 1.$$

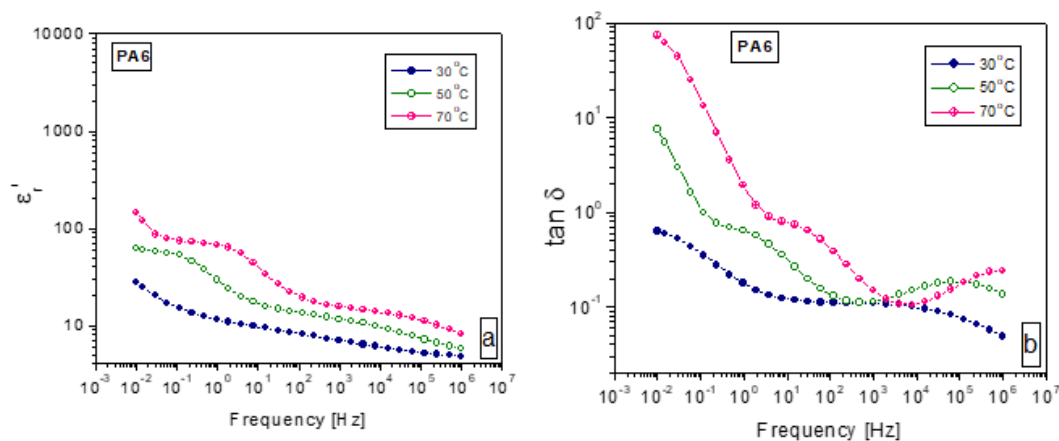
**Figura 8.2** prezintă influența frecvenței asupra conductivității complexe  $\sigma'$  atât pentru compozitele PA6-10HGB-4MWCNT, respectiv PA6-30HGB-4MWCNT cât și PA6 la o temperatură de 30°C. Spectrul dielectric al lui  $\sigma'$  obținut pe materialele hibride prezintă o variație relativ liniară cu frecvența.



**Figura 8.2** Variația cu frecvența a conductivității  $\sigma'$  pentru poliamida 6 și materialele hibride selectate la temperatura de 30 °C

De obicei, acest lucru se întâmplă din cauza semnalelor ionice mai degrabă decât a creării de canale conductoare adesea determinate de adăugarea de MWCNT.

Analizând diagramele din fig.8.1 și 8.2, se poate presupune că performanțele dielectrice ale celor două materiale hibride sunt similare, chiar dacă compozitul cu concentrații mai mici de HGB (10%) are o valoare  $\epsilon_r'$  mai mică comparativ cu materialul care are o concentrație crescută (30%) unde pierderea proprietăților dielectrice atât la frecvențe joase, cât și înalte sunt mult mai mari. După caracterizarea comportării dielectrice a materialelor la temperatura de 30°C s-a urmărit influența temperaturii asupra acestei comportări în domeniu de temperaturi 30 - 70°C fig 8.3-8.4.



**Figura 8.3** influența frecvenței asupra  $\epsilon_r'$  (a) și  $\tan \delta$  (b) pentru PA6 la diferite temperaturi

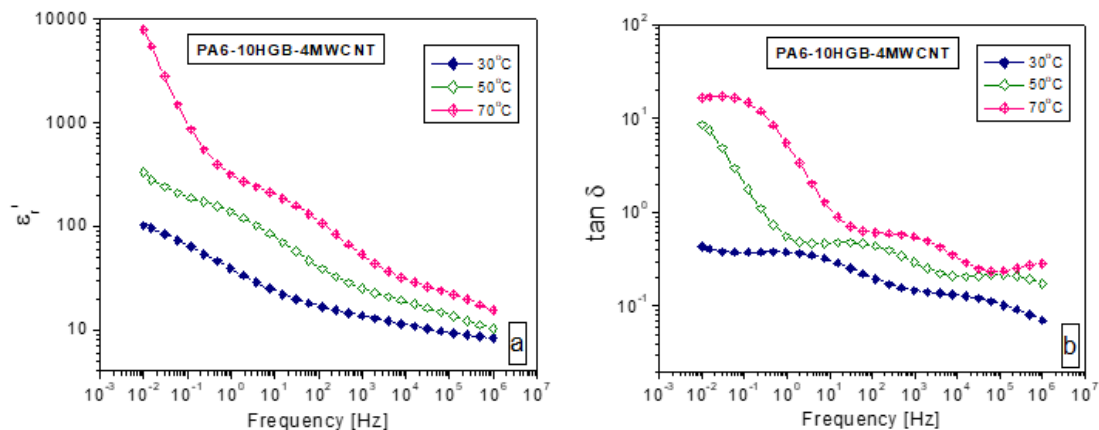


Figura 8.4 influența frecvenței asupra  $\epsilon_r'$  (a) și  $\tan \delta$  (b) pentru PA6-10HGB la diferite temperaturi

Analizând spectrele din figurile 8.3 și 8.4 se poate concluziona faptul că mecanismele de relaxare dielectrică sunt aceleași atât în poliamida 6 cât și în materialele hibride, dar fillerii (HGB și MWCNT) pot influența poziția acestor fenomene pe axa frecvențelor. De asemenea și temperatura prin creșterea mobilității dipolilor formați sau a ionilor produși, astfel relaxarea datorată conducerii ionice care apare la  $10^{-2}$  Hz la  $30^\circ\text{C}$  se deplasează la 0,2 Hz la  $50^\circ\text{C}$ , respectiv la 10 Hz la  $70^\circ\text{C}$ . Ca o concluzie materialul hibrid PA6-10HGB-4MWCNT prezintă o relaxare predominant ionică la toate temperaturile și pot fi avute în vedere potențiale aplicații în această direcție coroborat cu densitatea mai mică cu 20%, proprietăți mecanice relative conservate, hidrofobicitate ridicată, absorbție scăzută de apă de numai 6% și atingerea saturației limita după 252 ore, comparativ cu PA6 care nu atinge limita de saturație nici după 336 ore.

## CAPITOLUL 9

### CONCLUZII FINALEȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

#### Concluzii finale

Principalele concluzii care se desprind în urma finalizării cercetării doctorale dedicate Studiilor și cercetărilor asupra materialelor hibride PA6/ HGB/ MWCNT pentru industria transporturilor, sunt sistematizate astfel:

1. Studiul literaturii de specialitate a evidențiat posibilitatea îmbunătățirii unor proprietăți ale poliamidei 6 mai puțin investigate și care prezintă o oportunitate economico-științifică importantă având în vedere costurile mai mici ale polimerului de bază.
2. În urma analizei CAE a datelor existente a rezultat oportunitatea cercetării materialelor hibride pe bază de poliamida 6 cu microglobule de sticlă calitate 3M și nanotuburi de carbon cu pereți multipli pentru diferite aplicații din industria auto.
3. S-a elaborat modelul conceptual al cercetării și planul de cercetare în detaliu. S-au stabilit performanțele pe care trebuie să le atingă materialul final: densitate mai mică decât PA6, absorbție scăzută de apă și proprietăți dielectrice.



4. S-au efectuat cercetări de laborator pentru funcționalizarea microglobulelor de sticlă în scopul realizării adeziunii cu matricea polimerică.

5. S-a elaborat o metodologie originală prin adaptarea informațiilor existente. Fiecare etapă de funcționalizare a fost monitorizată prin analize SEM și FTIR pentru evidențierea performanței tratamentului.

6. S-au efectuat cercetări preliminare pentru stabilirea parametrilor de lucru la extruziune și granulare; s-au elaborat 14 compoziții de materiale hibride PA6-HGB-MWCNT.

7. S-au elaborat epruvetele de testare prin injecție în matriță.

8. S-au caracterizat morfologic și compozițional prin analize SEM și FTIR și s-a evidențiat omogenitatea dispersiei fillerilor pentru anumite compoziții selectate; materialele neconforme au fost eliminate.

9. Toate materialele selectate au avut densitate mai mică decât PA6, dar se poate concluziona că utilizarea simultană a HGB și MWCNT are un efect synergetic, astfel prin utilizarea a 10% HGB și 4%MWCNT se reduce densitatea cu 20% similar materialului cu 30%HGB.

10. Toate materialele sunt mai hidrofobe decât PA6, unghiurile de contact tind să crească peste 90°.

11. Deși suprafețele epruvetelor au devenit mai hidrofobe, în timp, datorită hidrofilității microglobulelor de sticlă funcționalizate cu aminosilan, absorbția de apă a crescut pentru anumite compoziții de materiale hibride în special cele ce conțin peste 10% HGB. Introducerea MWCNT în compoziția materialelor hibride a contrabalansat această tendință astfel încât materialele PA6-10HGB-2MWCNT și PA6-10HGB-4MWCNT au prezentat absorbții de apă mai mici decât poliamida 6 și au atins limita de absorbție după 252 de ore de imersie, astfel încât aceste materiale pot fi recomandate pentru utilizări în atmosferă cu umiditate ridicată.

12. Absorbția de apă a devenit proprietatea după care s-a făcut selecția materialelor pentru determinarea proprietăților dielectrice.

13. Analiza proprietăților dielectrice prin Spectroscopie Dielectrică s-a realizat pe materialul hibrid PA6-10HGB-4MWCNT luându-se ca referință PA6 iar pentru comparație PA6-30HGB-4MWCNT.

14. Introducerea HGB și MWCNT în PA6 îmbunătățește proprietățile dielectrice fără să modifice mecanismele de relaxare dielectrică, astfel,  $\epsilon'$ ,  $\tan \delta$  și  $M''$  cresc semnificativ pe tot domeniul de frecvențe.

15. Concluzia principală a cercetării este că materialul hibrid PA6-10HGB-4MWCNT îndeplinește condițiile impuse și poate fi un candidat, după cercetări mai profunde mai amănunțite, la trecerea la o etapă superioară de cercetare.

### **Originalitatea Tezei Și Contribuțiile Personale**

Dintre concluziile acestei cercetări, sunt prezentate următoarele:

- Stabilirea în urma studiului CAE a compozițiilor materialelor hibride ce au fost studiate, precum și ale performanțelor acestora.
- Elaborarea Modelului conceptual și al Planului de cercetare.

- Elaborarea unei metodologii de laborator pentru tratarea microbulelor de sticlă cu agentul de cuplare de tip silan, în care hidroxidul de sodiu (NaOH) a jucat un rol vital în atașarea pe suprafeța microbulelor a acestuia.

- Crearea unui nou material hibrid polimeric, PA6-10HGB-4MWCNT, care reprezintă un material de ultimă oră în aria cercetării actuale. Acest nou material își propune să exploreze noi limite ale utilizării materialelor pe bază de polimeri organici de pe piața liberă. Merită menționat că acest material are o densitate mai bună, proprietăți foarte bune de absorbție a apei, proprietăți mecanice acceptabile și proprietăți dielectrice bune.

### **Direcții Viitoare De Cercetare**

- Continuarea testelor pentru stabilirea compoziției optime pentru îmbunătățirea performanței mecanice a materialului.

- Determinarea și caracterizarea altor fileri care pot îmbunătăți proprietățile acestui material hibrid.

- Analiza aplicațiilor în care reducerea greutateii este o necesitate, și cercetarea comportării materialului pentru aceste aplicații:

- capacele din plastic din habitacul (auto, aeronautic, transport feroviar, și așa mai departe).
- Componentele tabloului de bord, cum ar fi componentele sub capotă, unde este necesară reducerea greutateii.
- Alte aplicații interioare care trebuie să aibă o greutate redusă.
- Componente din plastic care nu sunt expuse forțelor mecanice sau altor încărcări exterioare.
- Componente care nu se sparg sau care nu prezintă niciun risc de a fi expuse la deteriorare sau spargere exterioară.
- Protecția ștergătoarelor din plastic, admisia de aer sau orice alt ansamblu de componente din plastic,
- Piese exterioare, cum ar fi protecția scutului frontal,
- Orice alte aplicații care necesită rezistență la apă, astfel de suprafețe trebuie să fie hidrofobe sau să respingă apa.
- Protecție din plastic bara față, protecție din plastic pentru faruri, scut acoperit sau scut din plastic.
- Aplicații exterioare, care sunt destinate să protejeze sau să reziste la condiții dure, cum ar fi variația temperaturii.
- Orice alte aplicații care necesită rezistență ridicată în medii umede și izolatoare de cabluri de baterie.
- Orice alte aplicații, cum ar fi LCD-urile sau monitoarele pot avea un potențial mare pentru utilizarea materialului polimer compozit, aplicațiile în care proprietățile dielectrice sunt obligatorii.

**ANEXA A****Articole Științifice Publicate În Domeniu****Articole ISI**

1. **Andrei-Ionuț PERDUM and Alexandra BANU**, The Influence of Water Absorption on Reinforced Polymers (FRP) using MWCNT and HGB, *Revue Roumaine de Chimie*, 2023, 68(1/2), 101-107.  
**doi: 10.33224/rrch.2023.68.12.10**
2. **Andrei-Ionuț PERDUM, Alexandra BANU, Roxana TRUSCA, Cornelia MARINESCU**, Hollow Glass Microspheres Treated with Silane Coupling Agent, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 84, Iss. 4, 2022, ISSN 1454-2331.

**Volumele conferinței ISI**

1. **A.-I. Perdum, A. Banu, L. Enache and F. Ciuprina**, "Dielectric Properties of PA6-HGB-MWCNT Hybrid Composites, "The 13th International Symposium on Advance Topics in Electrical Engineering", March 23-25, 2023, Bucharest, Romania.  
**doi: 10.1109/ATEE58038.2023.10108360.**
2. **Andrei-Ionuț PERDUM** "Cost Impact on Changing the Aluminium with Fibre Reinforced Polymers (FRP) in the Automotive Industry" Proceedings of the 37th International Business Information Management Association (IBIMA), 30-31 May 2021, Cordoba, Spain, ISBN: 978-0-9998551-6-4, ISSN: 2767-9640

**Articole BDI**

1. **Perdum, A.-I.** (2021). Treatment of Hollow Glass Bubbles with a Silane Coupling Agent. Sem on Hollow Glass Bubbles, Before and After Treatment with a Silane Coupling Agent. *Technium BioChemMed*, 2(2), 1–7.  
**<https://doi.org/10.47577/biochemmed.v2i2.3616>**
2. **Andrei-Ionuț Perdum, Editorial, T. S. (2020)**. "CAE Tensile Analysis of Fiber Reinforced Polymers (FRP)" Developments in Multidisciplinary Research and Social Sciences: ISBN 978-606-95069-3-6. Technium Books.  
**<https://doi.org/10.47577/book2168>**

**Participarea la Conferință/Prezentare**

1. **A.-I. Perdum, A. Banu**, The Influence of Water Absorption on Reinforced Polymers (FRP) Using MWCNT Fillers, 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT 2022 November 24-25, 2022, Bucharest, Romania  
**[www.romat2022.ro](http://www.romat2022.ro)**.

**BIBLIOGRAFIE SELECTIVA**

- 1 ***Perdum, Andrei-Ionut.*** (2021). CAE Tensile Analysis of Fiber Reinforced Polymers (FRP). **10.13140/RG.2.2.25139.96803.**
- 2 *Yuyang Song, Umesh Gandhi, Takeshi Sekito, Uday K. Vaidya, Srikar Vallury, Anthony Yang, Tim Osswald,* CAE method for compression moulding of carbon fibre-reinforced thermoplastic composite using bulk materials, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 114, 2018, pp. 388-397, ISSN 1359-835X,  
**<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.002>**
- 3 *Vivek Ganvir, Ashish Lele, Rochish Thaokar, B.P. Gautham,* Prediction of extrudate swell in polymer melt extrusion using an Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE) based finite element method, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Volume 156, Issues 1–2, 2009, pp. 21-28, ISSN 0377-0257,  
**<https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2008.06.006>**
- 4 *Advani, S.G., Laird, G.W.* Opportunities and challenges of multiscale modelling and simulation in polymer composite processing. *Int J Mater Form* **2** (Suppl 1), 39 (2009).  
**<https://doi.org/10.1007/s12289-009-0601-y>**
- 5 *James L. White, Kyonsuku Min,* 9 - Mixing of Polymers, Editor(s): Geoffrey Allen, John C. Bevington, *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Pergamon, 1989, pp. 285-302, ISBN 9780080967011,  
**<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00212-3>**
- 6 *Shon, K., Bumm, S.H. and White, J.L.* (2008), A comparative study of dispersing a polyamide 6 into a polypropylene melt in a Buss Kneader, continuous mixer, and modular intermeshing corotating and counter-rotating twin screw extruders. *Polym Eng Sci*, 48: 756-766.  
**<https://doi.org/10.1002/pen.20941>**
- 7 ***Andrei-Ionut PERDUM and Alexandra BANU,*** The Influence of Water Absorption on Reinforced Polymers (FRP) using MWCNT and HGB, *Revue Roumaine de Chimie*, 2023, 68(1/2), 101-107.  
**doi: 10.33224/rrch.2023.68.12.10**
- 8 ***A-I. Perdum, A. Banu,*** The Influence of Water Absorption on Reinforced Polymers (FRP) Using MWCNT Fillers, 9th International Conference on Materials Science and

Technologies – RoMAT 2022 November 24-25, 2022, Bucharest, Romania  
**www.romat2022.ro**

- 9 Thermo Scientific, MiniJet Pro Piston Injection Molding System, Catalog Number 567-2096
- 10 *A-I. Perdum, A. Banu, L. Enache and F. Ciuprina, "Dielectric Properties of PA6-HGB-MWCNT Hybrid Composites, "The 13th International Symposium on Advance Topics in Electrical Engineering", March 23-25, 2023, Bucharest, Romania.*

**doi: 10.1109/ATEE58038.2023.10108360**