

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI



CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA UNOR MATERIALE COMPOZITE REALIZATE DIN MATERIALE TEXTILE ȘI CAUCIUC RECICLAT

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Drd. Mustață Florin Ștefan Corneliu

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. ing. Antonela Curteza

IAŞI, 2024

CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA UNOR MATERIALE COMPOZITE REALIZATE DIN MATERIALE TEXTILE ȘI CAUCIUC RECICLAT

Mustață Florin Ștefan Corneliu

Inginerie industrială

Președinte comisie doctorat: Conducător de doctorat: Referenți oficiali: Mirela Blaga Antonela Curteza Dan Roșu Niță Tudorachi Manuela Lăcrămioara Avădanei

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 28.09.2024 la ora 10 în Sala de Consiliu a Facultății de Design Industrial și Managementul Afacerilor, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

" CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA UNOR MATERIALE COMPOZITE REALIZATE DIN MATERIALE TEXTILE ȘI CAUCIUC RECICLAT"

elaborate de domnul **MUSTAȚĂ FLORIN ȘTEFAN CORNELIU** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. Prof.univ.dr.ing.habil Mirela Blaga, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

preşedinte 2. Prof.univ.dr.ing. Antonela Curteza, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași conducător de doctorat

- 3. CP 1 dr.ch. Dan Roşu, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași referent oficial
- 4. CP 2 dr. ing. Niță Tudorachi, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași referent oficial
- 5. Prof.univ.dr.ing.habil. Manuela Lăcrămioara Avădanei, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași referent oficial

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei

de doctorat.

RECTOR, Prof.univ.dr.ing. Dan Cascaval

Secretar universitate, Ing. Cristina Nagit

CUPRINS

Abrevieri	Pagina 4
Lista figurilor	6
Lista tabelelor	9
INTRODUCERE	11
Capitolul 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND RECICLAREA DESEURILOR DE CAUCIUC SLOBTINEREA UNOR MATERIALE COMPOZITE	18
 1.1. Metode de reciclare a cauciucurilor uzate 1.1.1. Reciclarea anvelopelor uzate utilizând metode termice 1.1.2. Reciclarea anvelopelor uzate prin măcinare 1.2. Compozite realizate din cauciuc și materiale textile 1.3. Concluzii 	18 18 22 23 31
 Capitolul 2. MATERIALE UTILIZATE ÎN CERCETĂRILE EFECTUATE 2.1.Materiale textile folosite în cercetare 2.2. Materiale de tip cauciuc 2.2.1. Cauciuc acrilic și soluții ale acestuia 2.2.2. Sinteza particulelor de magnetită (Fe₃O₄) 2.2.3. Prepararea amestecurilor din cauciuc acrilic și pulbere de 	33 33 35 36 36
cauciuc din avelope uzate 2.3. Concluzii	37 37
Capitolul 3. PROIECTAREA ȘI REALIZAREA UNOR MATERIALE COMPOZITE 3.1. Realizarea compozitelor din materiale textile și cauciuc reciclat 3.2. Realizarea compozitelor cu proprietăți magnetice 3.3. Concluzii	38 38 45 49
 Capitolul 4. METODE DE ANALIZĂ A MATERIALELOR TEXTILE ȘI A STRUCTURILOR COMPOZITE 4.1. Metode de analiză a materialelor textile 4.2. Metode de analiză a materialelor compozite 4.3. Concluzii 	50 50 53 58
Capitolul 5. CARACTERIZAREA CHIMICĂ, FIZICO-MECANICĂ ȘI DIN PUNCT DE VEDERE ELECTRIC A ELEMENTELOR COMPONENTE ȘI A COMPOZITELOR PROIECTATE 5.1. Testarea și caracterizarea materialelor textile 5.1.1. Caracterizarea țesăturilor prin difracție cu raze X 5.1.2. Caracterizarea chimică a țesăturilor folosind analiza FT-IR 5.2. Testarea și caracterizarea compozitelor 5.2.1. Caracterizarea chimică a cauciucului acrilic și a pulberii de cauciuc vulcanizat 5.2.2. Caracterizarea fizico-mecanică a compozitelor	59 59 62 63 63 63

 5.3. Caracterizarea din punct de vedere electric a materialelor textile şi a compozitelor 5.3.1. Permitivitatea electrică a materialelor textile utilizate în cercetare 5.3.2. Caracterizarea din punct de vedere electric a compozitelor 	66 66 71
5.4. Concluzii	76
Capitolul 6. CARACTERIZAREA TERMICĂ A ȚESĂTURILOR, A CAUCIUCULUI ȘI A COMPOZITELOR PROIECTATE	78
6.1. Caracterizarea termică a materialelor textile	78
 6.2. Caracterizarea structurală a gazelor ce apar la degradarea termică a materialelor textile 6.3. Caracterizarea termică a compozitelor 	84 88
6.4. Analiza gazelor rezultate la degradarea termică a compozitelor	94
6.5. Analiza comportamentului la ardere a compozitelor	98
6.6. Caracterizarea fizico-chimică și magnetică a compozitelor magnetice	104
6.7. Concluzii	114
Capitolul 7. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII	
VIITOARE DE CERCETARE	116
7.1. Concluzii generale	116
7.2. Contribuții personale și direcții viitoare de cercetare	120
Bibliografie selectivă	122
Lista lucrărilor publicate	123

Abrevieri

Ar	Alungirea absolută la rupere
AR	Cauciuc acrilic
AR/PW (80/20)	Cauciuc acrilic/Pulbere de cauciuc vulcanizat (80 părți/20 părți)
AR/PW (60/40)	Cauciuc acrilic/ Pulbere de cauciuc vulcanizat (60 părți/40 părți)
В	Bătătură
BR	Cauciuc butadienic
Bbc	Bumbac
С	Capacitanța electrică a materialului
С	Capacitatea electrică
Срă	Cânepă
Cr	Cristalinitatea
Cu	Cupru
ds	Densitatea particulelor
dB	Decibeli
DLS	Tehnica de împrăștiere dinamică a luminii
ΔM	Gradul de absorbție al apei
Ea	Energia de activare a degradării termice
ELT	Anvelope la sfârșitul timpului de utilizare
EP	Efectul de polarizare a electrodului
\mathbf{f}_{L}	Factorul lucrului mecanic la rupere

FT-IR	Transformata Fourier a spectrelor în infraroșu
Fe ₃ O ₄	Magnetită
H	Câmp magnetic
Hs	Câmp de saturație
lc	Indice de cristalinitate
In	In
lu	lută
K	Constanta lui Arrhenius
logA	Factor pre-exponențial
М	Magnetizare
Mr	Magnetizare remanentă
MRL	Metoda regresiei multivariate neliniare
Mst	Magnetizarea de saturație
MS	Analiza spectroscopică de masă
NP	Nanoparticule
NR	Cauciuc natural
PAM	Poliamida
PA	Polianilina
PAN	Poliacrilonitril
PES	Poliester
PET	Polietilentereftalat
PPy	Polipirol
Pr	Forța de rupere
PW	Pulbere de cauciuc vulcanizat
R	Constanta universală a gazelor
RC	Rezistență-capacitate electrică
RE	Rezistența electrică
S	Sticlă
SBR	Cauciuc butadien stirenic
SEM	Microscopia electronică de scanare
Shore A	Duritatea Shore A
Si-O-Si	Siliciu-oxigen-siliciu
TPO	Ulei de piroliză
TGA	Analiza termogravimetrică
TG-FT-IR-MS	Analiza termică simultană (termogravimetrică cuplată cu transformata Fourier
	în infraroșu și analiza spectroscopică de masă)
XRD	Analiza de raze X
U	Urzeală
UV	Raze ultraviolete
VSM	Magnetometru cu probe vibratoare
ZnO	Oxid de zinc
WAXD	Difractometrie cu raze X de unghi larg
Ę	Permitivitatea electrică
s'	Constanta dielectrică
Fs	Constantă dielectrică statică
£"	Pierderi dielectrice
Σ	Conductivitatea electrică
<u>-</u> 20	Unghiul de difractie a vârfului, cristalin
20	Onginar de diffacție a variaturi cristanii

Lista figurilor

Număr	Titlu	Pagina
Fig. 1.1.	Schema de valorificare a deșeurilor de anvelope folosind metoda pirolizei.	20
Fig. 2.1.	Imagini ale suprafeței țesăturilor utilizate în cercetările efectuate.	35
Fig. 3.1.	a)Țesătura din bumbac (cod Bbc)	39
	b) Pulbere de cauciuc (cod PW)	39
Fig. 3.2.	Calandru	39
Fig. 3.3.	Imaginea pulberii de cauciuc înregistrată cu microscopul digital (a).	40
E' 24	Aspectul microscopic al țesăturii din bumbac (b).	40
F1g. 3.4.	acrilic și pulbere fină de cauciuc din anvelope uzate cu proporții de AR/PW	
	a = fata enruvetei:	41
	b - spatele epruvetei	41
Fig. 3.5.	Compozit realizat pe material textil din bumbac, cauciuc acrilic si pulbere	
- 8	grosieră de cauciuc din anvelope uzate cu proporții de AR/PW (80/20):	
	a – fața epruvetei;	41
	b – spatele epruvetei	41
Fig. 3.6.	Compozit realizat pe material textil din in la un raport AR/PW (80/20):	
	(a) particule grosiere de cauciuc dispersate în soluția de cauciuc	40
	$\begin{array}{c} \text{acrilic.} \\ \text{(b) matimula final for a series dimension of a solution determined} \end{array}$	42
	(b) particule fine de cauciuc dispersale in soluția de cauciuc	42
Fig 37	Compozit realizat ne material textil din cânenă la un raport AR/PW (80/20):	74
1 Ig. 5.7.	(a) particule grosiere de cauciuc dispersate în soluția de cauciuc	
	acrilic.	42
	(b) particule fine de cauciuc dispersate în soluția de cauciuc	
	acrilic.	42
Fig. 3.8.	Compozit pe material textil din iută la un raport AR/PW (80/20):	
	(a) particule grosiere de cauciuc dispersate în soluția de cauciuc	
	acrilic.	43
	(b) particule fine de cauciuc, dispersate în soluția de cauciuc	12
E. 20		43
F1g. 3.9.	Compozit pe material textil din bumbac, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc au proportii de AP/DW (80/20), cu distributic uniformă a stratului	
	de cauciuc:	
	(a) cu grosimea de 0.38 mm	43
	(b) cu grosimea de 0.54 mm	43
Fig.3.10.	Compozit pe material textil din bumbac, cauciuc acrilic și pulbere de	_
U	cauciuc cu proporții de AR/PW (80/20), cu distribuție uniformă a stratului	
	de cauciuc:	
	(a) cu grosimea de 0,65 mm	44
	(b) cu grosimea de 1,38 mm	44
Fig.3.11.	Zona de graniță a compozitului din material textil din bumbac, cauciuc	44
$E_{i\alpha}^{i} 2 12$	Zona da granită a compozitului din material textil din in coucius corilie ci	11
г1g.3.12.	zona de graniță a compoziturul din material textil din în, cauciuc actific și nulbere de cauciuc cu proportii de $A R/PW$ (80/20)	44
Fig. 3 13	Defectele compozitului: (a) partea neacoperită cu cauciuc și (b) partea	45
1 15.5.15.	acoperită cu cauciuc.	
Fig.3.14.	Imagine SEM pentru pulberea de magnetită.	46
Fig.3.15.	Pulbere de oțel.	46
-	-	

Fig.3.16. Fig.3.17.	Pulbere de bronz. Compozit cu particule de bronz pe material textil din bumbac la un raport	46		
Fig.3.18.	cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc AR/PW (80/20). Compozit cu particule de bronz și de magnetită pe material textil din			
Fig.3.19.	bumbac la un raport cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc AR/PW ($80/20$). Compozit pe material textil din bumbac pe bază de cauciuc acrilic și pulbere	47		
Fig.3.20.	de cauciuc la un raport AR/PW (80/20), ce conține 7,5% pulbere de oțel. Compozit pe material textil din bumbac pe bază de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc la un raport AR/PW (80/20), care conține:	47		
	(a) 3% pulbere de magnetită și 10% bronz	48		
Fig.3.21.	(b) 10% pulbere de bronz. Compozit pe material textil din iută pe bază de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc la un raport AR/PW (80/20), care conține:	48		
	(a) 3% pulbere de magnetita și 10% bronz. (b) 10% pulbere de bronz.	48 48		
Fig. 4.1.	Grup RC cu componenti cu rezistivitate înaltă și capacitate scăzută.	50		
Fig. 4.2.	Schema electrică a instalației de măsurare a capacității, (Cx).	51		
Fig. 4.3.	Aparatul ANDEEN-HAGERLING – 50 Hz-20 kHz.	51		
Fig. 4.4.	Variația factorului lucrului mecanic la rupere: R-rezistența la rupere, A_r - alungirea la rupere, P_r - forța de rupere, f_L - factorul lucrului mecanic la	54		
Fig 45	Instalatia de ardere	58		
Fig. 5.1.	Difractograme de raze X pentru țesături din bumbac (a), in (b), cânepă (c) si iută (d).	60		
Fig. 5.2.	Spectrele FT-IR ale fibrelor textile:			
	(1) (a) in, (b) cânepă, (c) iută	62		
	(2) fibre din bumbac	62		
Fig. 5.3.	Spectrele FT-IR pentru pulberea de cauciuc (PW), cauciucul acrilic (AR) și compozitul cu amestec de pulbere de cauciuc/cauciuc acrilic AR/PW	62		
Fig 54	Comportarea materialului textil și a compozitului cu AR/PW (60/40) la	05		
115.0.1.	solicitarea de întindere: (a) pe direcția urzelii: 1, 2 – compozit; 3, 4 – material textil și (b): pe direcția bătăturii: 1, 2 – material textil; 3, 4 –	C A		
Fig 55	Variatia permitivității electrice relative pentru tesături din humbac in jută	04		
Fig. 5.6	și cânepă în funcție de masa țesăturii (a) și grosimea țesăturii (b).	68		
1 Ig. 5.0.	de tip celulozic în funcție de desimea urzelii și a bătăturii.	69		
Fig. 5.7.	Influența simultană a desimii tehnologice (fire pe 10 cm) pe direcția urzelii și bătăturii asupra permitivității electrice relative a țesăturilor din fibre	0,5		
	celulozice.	69		
Fig. 5.8.	Evoluția constantei dielectrice cu frecvența la diferite temperaturi a- compozit cu AR/PW (80/20); b- compozit cu AR/PW 60/40 ; c-AR; d-PW.	72		
Fig. 5.9.	Evoluția constantei dielectrice cu frecvența pentru toate probele la 25°C.	73		
Fig.5.10.	Evoluția pierderii dielectrice cu frecvența la diferite temperaturi: a-compozit			
F' 5 1 1	cu AR/PW $(80/20)$; b-compozit cu AR/PW $(60/40)$; c-AR; d-PW.	74		
$F_{1g.5.11}$	Evoluția pierderii dielectrice cu frecvența pentru toate probele la 25°C.	74		
1 ¹ 1g.J.12.	AR/PW (80/20) · h-compozit cu AR/PW (60/40) · c-AR · d-PW	75		
Fig.5.13	Evolutia conductivității cu frecventa pentru toate probele la 25°C.	75		
Fig.5.14	Evolutia conductivității în funcție de temperatură pentru proba PW la	,0		
19.0.17.	diferite frecvențe (a) și pentru toate probele considerate la 1 Hz (b). 7	76		

Fig. 6.1.	Curbele TG și DTG pentru țesăturile din in, cânepă și iută înregistrate la: 5° C/min.(\blacktriangle); 7,5 $^{\circ}$ C/min.(\square); 10 $^{\circ}$ C/min.(\blacksquare). Simbolurile reprezintă valorile avperimentale și liniile valorile calculate	80
Fig. 6.2.	Variația energiei de activare a descompunerii termice în funcție de gradul de conversie.	81
Fig. 6.3.	Spectrele FT-IR-2D ale gazelor rezultate la degradare termică, înregistrate la 370 °C pentru țesăturile din in (a), cânepă (b) și iută (c) folosite la obtinerea compozitelor	81
Fig. 6.4.	Spectrele FT-IR-3D ale gazelor rezultate la degradare termică, înregistrată la viteza de 10 °C min ⁻¹ pentru: in, cânepă și iută.	85
Fig. 6.5.	Semnale MS ale gazelor rezultate în urma pirolizei inului, cânepei și iutei înregistrate la o viteză de încălzire de $10 ^{\circ}$ C min ⁻¹ .	87
F1g. 0.0.	curbele IG și DIG pentru : (a) PW, (b) compozit cu AR/PW(80/20), (c) compozit cu AR/PW(60/40) și (d) AR la: (\blacksquare) 10 °C·min ⁻¹ , (O) 20 °C·min ⁻¹ și (\blacktriangle) 30 °C·min ⁻¹ (simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile - datele calculate prin metoda Friedman). Variația energiei de activare în funcție de gradul de conversie: (\blacksquare) energia aparentă a degradării termice, iar (O) factorul pre-exponential pentru: (e) PW (f) compozit cu	
Fig. 6.7.	AR/PW(80/20), (g) compozit cu AR/PW(60/40), (h) AR. Spectrele FT-IR 3D ale gazelor înregistrate în intervalul 30 - 650 °C: (a) PW, (b) compozit cu AR/PW 80/20, (c) compozit cu AR/PW 60/40, (d) AR și spectrele 2D înregistrate la 380°C: (e) PW, (f) compozit cu AR/PW	91
Fig. 6.8.	80/20, (g) compozit cu AR/PW 60/40, (h) AR. Spectrele MS ale gazelor înregistrate la 380 °C pentru probele: (a) PW, (b)	95
Fig. 6.9.	compozit cu AR/PW(80/20), (c) compozit cu AR/PW(60/40), (d) AR. Variația intensității curentului ionic cu temperatura la viteză de încălzire de 10 °C min ⁻¹ pentru principalele semnale ale gazelor degajate la degradarea termică a: ($\mathbf{\nabla}$) PW, ($\mathbf{\blacksquare}$) compozit cu AR/PW(80/20), ($\mathbf{*}$) compozit cu	97
Fig 6 10	AR/PW(60/40), (●) AR. Posibil mecanism de ardere a tesăturii, și a cauciucurilor	98 99
Fig.6.11.	Procesul de ardere a ţesăturii, a compozitelor și reziduu final pentru bumbac /AR/PW (80/20), (a)-ţesătură din bumbac ardere intermediară, (b)- ţesătură din bumbac/AR/PW (80/20)–arderea finală, (c)-ţesătură din bumbac/	
$Eig \in 12$	AR/PW (80/20) – reziduu. Verietie intensității semanalelen MS nentru menovid de cerben $(m/\pi - 28)$ și	100
rig.0.12.	apă (m/z=18) pe întreaga durată a procesului de ardere pentru: (a)- compozitul bumbac/AR/PW (80/20), (b)-material textil din bumbac 100% și	
Fig.6.13.	(c)-material textil din bumbac 45%/poliester 55%. Variația intensității semnalelor MS pentru monoxid de carbon (m/z=28) și apă (m/z=18) în timpul ciclului 5 de ardere a materialelor din bumbac, bumbac 45%/poliester 55% și a compozitului din bumbac /AR/PW (80/20)	102
Fig.6.14.	Variația intensității semnalelor MS pentru monoxid de carbon $(m/z=28)$ și apă $(m/z=18)$ la sfârșitul timpului de ardere a materialelor din bumbac,	102
Fig.6.15.	bumbac 45%/poliester 55% și a compozitului din bumbac /AR/PW (80/20). Variația cantităților de gaze pe parcursul procesului de ardere pentru: (a)- monoxid de carbon din țesătură de bumbac 100%, (b)-monoxid de carbon din compozit bumbac/AR/PW(80/20), (c)-apă din țesătura de bumbac 100%, (d)-apă din compozit bumbac/AR/PW(80/20), (e)-monoxid de carbon din țesătura de bumbac 45%/poliester 55%, (f)-apă din țesătura din	102
Fig 6 16	bumbac 45%/poliester 55%.	103
rig.0.10.	Compozne magnetice nexione conținanti magnetită și oței.	105

Fig.6.17.	Spectre FT-IR pentru magnetită.				
Fig.6.18.	Spectre FT-IR pentru compozit cu 3% magnetită.	106			
Fig.6.19.	Dimensiunea particulelor de magnetită.	107			
Fig.6.20.	Analiza cu raze X a magnetitei.	108			
Fig.6.21.	Imagine SEM pentru 100% magnetită.	109			
Fig.6.22.	Imagine SEM pentru compozitul bumbac/AR/PW (80/20) cu 3%	109			
	magnetită.				
Fig.6.23.	Imagine SEM a compozitului iută /AR/PW (80/20) cu 28 % oțel.	110			
Fig.6.24.	Curbe de magnetizare VSM pentru magnetită și compozite bumbac/	112			
	AR/PW (80/20) cu concentrații diferite de magnetită.				
Fig.6.25.	Variația magnetizării pentru compozitul magnetic de tip iută/AR/PW	113			
	(80/20) cu concentrații diferite de oțel:				

Lista tabelelor

Număr	Titlu	Pagina
Tabelul 1.1.	Randamentul în diverse fracții în funcție de temperatura de piroliză.	22
Tabelul 2.1.	Principalele caracteristici ale materialelor textile utilizate în studiu.	33
Tabelul 3.1.	Caracteristici fizice ale țesăturilor și compozitelor.	40
Tabelul 5.1.	Conținutul de celuloză, lignină și pectine a tipurilor de materiale textile.	59
Tabelul 5.2.	Caracteristicile fizice ale țesăturilor celulozice studiate, obținute prin	
	raze X.	61
Tabelul 5.3.	Valorile semnalelor din spectrele FT-IR ale fibrelor de bumbac, in,	
	cânepă și iută.	62
Tabelul 5.4.	Caracterizarea compozitelor din materiale textile, cauciuc acrilic și	
	pulbere de cauciuc vulcanizat la un raport cauciuc acrilic/pulbere de	
	cauciuc vulcanizat 60/40.	64
Tabelul 5.5.	Caracteristicile mecanice la solicitarea de întindere: (a) materialul	
	textil și (b) compozitul din materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de	
	cauciuc vulcanizat.	65
Tabelul 5.6.	Rezultatele solicitării la întindere ale materialului textil din bumbac și a	
	compozitului din material textil, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc	
	vulcanizat.	66
Tabelul 5.7.	Valori ale rezistenței electrice ale țesăturilor din bumbac, în și cânepă	
T 1 1 7 0	măsurate după 10 minute de umezire.	66
Tabelul 5.8.	Permitivitatea electrică și principalele caracteristici ale țesăturilor	< -
T 1 1 1 C 0	cercetate.	67
Tabelul 5.9.	Constanta dielectrică pentru principalele fibre naturale și sintetice.	/0
Tabelul 5.10.	Valorile constantei dielectrice, a pierderilor dielectrice și a	75
TT 1 1 1 C 1	conductivității pentru probele investigate la temperatura camerei.	/5
Tabelul 6.1.	Principalele proprietați mecanice și electrice ale țesaturilor din fibre	70
T-1-1-1 ()	Celulozice studiate.	/8
Tabelul 6.2 .	Datele termogravimetrice obținute din curbele TG și DTG.	81
Tabelul 6.3.	Parametri cinetici și statistici determinați prin regresie neliniara pentru	
	cel mai probabil mecanism al procesulul de degradare, prin aplicarea	
	tomporatură între 100 600 %C	02
Tabalul 6 1	Dependenti termini altiguti din angliza symbolog termocrativitation la	65
Tabelul 0.4.	Parametri termici obținuți din analiza curbelor termogravimetrice la	01
T-1-1-1 (5	trei viteze de incaizire (10 °C·min °, 20 °C·min ° şi 30 °C·min °).	91
rabelul 6.5.	iestui r și testui de potrivire a curbelor obținut pe intervalul de	01
	temperatura 100-525 °C.	91

Tabelul 6.6.	Parametrii cinetici și statistici pentru cel mai probabil mecanism de	
	degradare termică a cauciucurilor și a compozitelor din material	
	textil/cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc vulcanizat prin aplicarea unui	
	model cinetic în trei pași cu reacții consecutive pe intervalul de	
	temperatură 100-550 °C.	92
Tabelul 6.7.	Datele de caracterizare ale magnetitei obținute experimental și din	
	literatură (JCPDS 00-019-0629).	108
Tabelul 6.8.	Variația saturației magnetice a compozitului magnetic de tip	
	bumbac/AR/PW (80/20) în funcție de concentrația în magnetită.	114
Tabelul 6.9.	Variația saturației magnetice a compozitului magnetic de tip	
	iută/AR/PW (80/20) în funcție de concentrația în oțel.	114

INTRODUCERE

În urma dezvoltării tot mai accentuate a producției industriale și a bunurilor de larg consum, pe lângă obținerea acestora apare inerentă și producerea unei cantități importante de deșeuri. Totodată, după utilizarea bunurilor de larg consum, la terminarea duratei lor de viață, rezultă cantități însemnate de deșeuri care în marea lor majoritate nu sunt prietenoase cu mediul. Poluarea mediului include toate schimbările fizice, chimice și biologice ale solului, apei și aerului, cu impact negativ asupra sănătății, supraviețuirii și activității oamenilor precum și pentru alte organisme vii.

Deoarece anvelopele nu pot fi compactate, de-a lungul ultimelor decenii acestea s-au acumulat în cantități impresionante și au format depozite inestetice fiind și potențiale surse de poluare [1]. Ele se aprind greu; totuși, odată aprinse sunt foarte greu de stins, rezultând o eliberare considerabilă de poluanți atmosferici, inclusiv particule solide.

Ca urmare a conștientizării efectului de poluare, precum și a faptului că resursele de materii prime esențiale sunt tot mai aproape de epuizare, statele lumii au dezvoltat priorități politice de protecție a mediului și de manageriere a deșeurilor urmând să dezvolte economia globală printr-o abordare de dezvoltare durabilă și circulară. În prezent, principalele tipuri de deșeuri industriale și de tip casnic sunt constituite din anvelope uzate (aproximativ 2% din producția de deșeuri solide), sticle din PET (polietilentereftalat) și produse textile [2].

Anvelopele, fiind unul dintre cele mai importante produse implicate în economia modernă, prin cantitate și prin rezistența la degradare în mediu (pe suprafața pământului, în pământ sau în apă) constituie un factor de poluare asupra căruia se impune intervenția rapidă. Transformarea anvelopelor în deșeuri are o rată de creștere de aproximativ 5% anual [3,4]. Anvelopele sunt compuse dintr-un amestec de circa 100 de componente, preponderent cauciuc natural sau sintetic (60-65%), negru de fum (25-35%) și aditivi (agenți de vulcanizare, oxizi de zinc etc.) depuși peste un sistem de plase de armare din sârmă sau din polimeri naturali și/sau sintetici [5]. Deoarece anvelopele uzate prezintă un grad nesemnificativ de degradare naturală (au o durată de viață de până la 100 de ani), s-au dezvoltat mai multe tehnologii pentru reutilizarea acestora (depozitare, piroliză, gazeificare etc.) [6-13].

Piroliza, una dintre tehnologiile utilizate curent în prelucrarea anvelopelor uzate, este un proces termic care duce la descompunerea materialelor în absența aerului sau în prezența gazelor inerte. Principalele produse care apar la piroliza anvelopelor sunt: materiale solide (negru de fum, oxizi anorganici sau metalici), lichide și gaze. În general, produsele rezultate din prelucrarea anvelopelor uzate nu sunt omogene și pot avea un efect nefavorabil asupra sănătății umane și a mediului (apă, sol, aer). În cantități mai mici, unele anvelope uzate pot fi folosite, sub formă de

pulberi de material de dimensiuni micronice, în diferite industrii pentru realizarea unor acoperiri (ca umplutură de asfalt pentru acoperirea autostrăzilor, ca amestecuri rezistente la apă pentru acoperișuri etc.), ca umplutură pentru amestecuri cu polimeri bruți pentru producția de încălțăminte, pentru accesorii auto, țevi, benzi transportoare etc..

Tinând seama de cele prezentate anterior, un posibil mod de valorificare pentru anvelopele uzate, fără efect negativ asupra mediului și a sănătății, poate fi obținerea de compozite pe bază de pulbere de cauciuc rezultată din aceste anvelope, cauciuc brut și depunerea acestora pe materiale textile. Astfel, cercetările efectuate au avut ca scop principal obținerea de materiale compozite noi din care să se realizeze produse care pot veni în contact cu corpul uman. Aceasta a impus alegerea ca pentru compozite a unor materiale textile care sunt confortabile la contactul cu pielea și pot avea proprietăți care să asigure o comportare corespunzătoare în exploatare sau purtare. În acest sens sau folosit pentru cercetările efectuate țesături celulozice din in, cânepă, bumbac, țesături din poliester sau amestec de poliester cu bumbac sau in. Țesăturile din cânepă, in, iută, bumbac au fost selectate datorită proprietăților mecanice și termice superioare, biodegradabilitatea lor în mediul înconjurător fiind de asemeni o caracteristică foarte importantă pentru utilizatori. Pe lângă aceste proprietăți deosebite, bumbacul, inul și cânepa pot asigura confort la purtare.

Obiectivul principal al tezei urmărește dezvoltarea de materiale compozite noi, cu proprietăți determinate, utilizând deșeuri de cauciuc și materiale textile.

Compozitele pe bază de deșeuri de cauciuc și materiale textile se obțin prin depunerea unor amestecuri de soluții de cauciuc acrilic și pulberi (obținute prin mărunțirea anvelopelor uzate) pe materiale din fibre celulozice, din poliester și amestecuri ale acestora.

În urma analizei literaturii de specialitate, s-au conturat următoarele **obiective specifice** ale cercetării:

Obiectivul 1: Caracterizarea materialelor textile celulozice, obținerea și caracterizarea soluțiilor de cauciuc acrilic și a pulberilor din anvelope uzate. Materialele textile celulozice au fost caracterizate din punct de vedere al principalelor caracteristici fizice. S-au preparat soluții de cauciuc acrilic cu concentrația de 16% prin dizolvarea acestuia într-un amestec de solvenți (acetonă/acetat de etil 75g/25g). Anvelopele uzate au fost transformate prin procedee mecanice în produse pulverulente. Pulberile astfel obținute au fost amestecarea în diverse proporții cu soluțiile de cauciuc și utilizate la obținerea de compozite. Realizarea acestui obiectiv este prezentată în **Capitolul 2.**

Obiectivul 2: Obținerea unor noi materiale compozite. Acestea au presupus caracterizarea din punct de vedere fizico-chimic a materialelor textile folosite pentru obținerea compozitelor și caracterizarea din punct de vedere fizic a materialelor de tip cauciuc (pulberi de cauciuc obținute din anvelope uzate, a cauciucului acrilic și a soluțiilor acestuia). Cu aceste

materiale s-au preparat noi structuri compozite. Realizarea acestui obiectiv este prezentată în **Capitolul 3.**

Obiectivul 3: Realizarea unui calandru pentru obținerea materialelor compozite. S-a proiectat și realizat un calandru de laborator pentru depunerea uniformă a suspensiilor de cauciuc. Calandrul este prezentat în **Capitolul 3.**

Obiectivul 4: Stabilirea metodelor de caracterizare a materialelor componente și a compozitelor din punct de vedere a aspectului, și a proprietăților mecanice, electrice, magnetice și termice. S-au analizat aspecte ce vizează caracterizarea materialului textil și a compozitului din punct de vedere electric, morfologic, mecanic și termic. Aceste metode au urmărit: comportarea electrică prin măsurarea permitivității electrice, comportarea dielectrică, cristalinitatea, compoziția chimică, capacitatea de deformare, comportarea termică și magnetică a materiilor prime și a compozitelor. Realizarea acestui obiectiv este prezentată în Capitolul 4.

Obiectivul 5: Determinarea comportării mecanice, electrice termice și magnetice a compozitelor. Conductivitatea compozitelor este mică până la frecvența de 2Hz, sugerând o activitate dipolară redusă, dar crește odată cu creșterea temperaturii. Pierderile dielectrice prezintă două regiuni distincte: o evoluție neliniară în regiunea spectrală a frecvențelor înalte și o scădere liniară odată cu creșterea frecvenței. Din punct de vedere termic procesul de degradare termică a compozitelor are loc în trei etape. Încorporarea pulberii de magnetită în aceste compozite a generat proprietăți care variază în funcție de cantitatea de materiale magnetice. Realizarea acestui obiectiv este prezentată în **Capitolele 5 și 6.**

Obiectivul 6: Stabilirea unor direcții viitoare de cercetare. Următoarele direcții de cercetare pot fi dezvoltate în viitor: compozite fonoabsorbante, compozite cu suprafață rugoasă pentru amortizarea vibrațiilor. Realizarea acestui obiectiv este prezentată în **Capitolul 7.**

Pentru rezolvarea obiectivelor propuse teza a fost structurată și dezvoltată în concordanță cu acestea.

Capitolul 1 al lucrării intitulat **Stadiul actual al cercetărilor privind reciclarea deșeurilor de cauciuc și obținerea unor materiale compozite**, analizează stadiul actual al cercetărilor privind reciclarea deșeurilor de cauciuc, limitări ale acesteia, noua idee de valorificare a anvelopelor uzate și obținerea de noi materiale compozite. Din analiza literaturii de specialitate consultată se pot desprinde ideea folosirii anvelopelor uzate ca materii prime în procese termice drept carburanți, dar compoziția acestor produse este neuniformă. Pe de altă parte, compozitele obținute cu materiale textile din bumbac, fibre modale, bambus-bumbac, viscoză-bumbac, fibre modale-bumbac în proporții de 50/50%, au următoarele avantaje: costul relativ scăzut, masa redusă pe unitate de suprafață, rezistența ridicată la întindere și rupere, flexibilitate mare. Se poate constata că compozite din materiale textile de natură celulozică (in, cânepă) obținute din cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc provenind din anvelope uzate nu au fost încă studiate. Cercetările prezentate în această lucrare au urmărit valorificarea și reducerea cantității mari de anvelope uzate și a deșeurilor textile.

Capitolul 2 intitulat Materiale utilizate în cercetările efectuate, prezintă materialele textile folosite ca suport pentru compozite și materialele de tip cauciuc folosite pentru acoperire. Țesăturile sunt alcătuite din fibre celulozice (bumbac, in, cânepă, iută) sau în amestec de fibre naturale și sintetice (poliester). Pulberea de cauciuc din anvelope uzate cu dimensiunea particulelor de până la 100 µm a fost obținută prin procedee mecanice. Cauciucul acrilic prelucrat prin solvire a fost amestecat cu pulbere de cauciuc din anvelope uzate și s-a depus peste materialul textil pentru obținerea compozitelor flexibile. Magnetita a fost obținută, folosind o rețetă din literatură parțial modificată și a avut dimensiuni medii 273 nm. Pentru obținerea compozitelor cu proprietăți magnetice s-au utilizat pulberi de magnetită, de oțel și bronz. Caracterul superparamagnetic este dat de dimensiunile nanometrice ale particulelor.

Capitolul 3 denumit Proiectarea și realizarea unor materiale compozite prezintă realizarea compozitelor din material textil, cauciuc acrilic si pulbere de cauciuc din anvelope uzate. În urma unor studii preliminare materialele textile și materialele de tip cauciuc au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic. Cu materialele selectionate s-au preparat mai multe compoziții, la rapoarte cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc și s-a ales varianta optimă utilizabilă în procesul de acoperire. Prin folosirea pulberilor de magnetită, otel și bronz au fost obținute compozite cu proprietăți magnetice. Aceste compozite pot servi ca materiale de ambalare pentru componente electronice care impun protecția la sarcini electrice pe durata manipulării. Pentru unele compozite, aspectul pe fața acoperită datorat impregnării materialului textil, sugerează o patină "vintange" de tip piele ce ar putea fi utilizată la realizarea de produse din industria modei. Pentru depunerea suspensiilor de cauciuc pe stratul din material textil s-au folosit două metode: pentru compoziții care conțin o cantitate mare de pulbere s-a utilizat un aplicator cu film reglabil, iar pentru soluții de cauciuc și compoziții care conțin cantități mici de pulbere s-a folosit un calandru de construcție proprie. Prin aplicarea unor grosimi diferite ale soluției de cauciuc pe materialul textil s-au obținut epruvete de material compozit cu grosimi de 0,38 mm, 0,54 mm, 0,65 mm și 1,38 mm, care permit utilizarea lor ca izolatori în industria electrică și electrotehnică, sau ca materiale pentru izolare termică. Compozitele care conțin pulberi de cauciuc cu dimensiuni mari și neregulate cu rugozitate accentuată, pot fi utilizate ca materiale de izolare fonică.

Capitolul 4 intitulat **Metode de analiză a materialelor textile și a structurilor compozite** prezintă metodele de analiză folosite la caracterizarea materiilor prime și a materialelor compozite. Aceste metode se referă la: analiza comportamentului electric al materialului textil și al compozitelor, măsurători dielectrice, analiza densității particulelor solide de cauciuc, capacitatea de

deformare a produselor, cristalinitatea celulozei, analiza structurii chimice a materiilor prime, studiul morfologic al materialului textil și al compozitelor, măsurarea durității compozitelor, a capacității de magnetizare a magnetitei și a compozitelor, analiza comportamentului termic al materialului textil și al compozitelor, comportarea la ardere în aer a compozitelor și a elementelor componente ale acestora.

Capitolul 5 cu titlul Caracterizarea chimică, fizico-mecanică și din punct de vedere electric a elementelor componente și a compozitelor proiectate prezintă caracterizarea chimică, fizico-mecanică și din punct de vedere electric a elementelor componente și a compozitelor proiectate. Astfel, caracterizarea chimică a materialelor textile și a compozitelor s-a efectuat folosind analiza FT-IR și difracția cu raze X. Analiza din punct de vedere fizico-mecanic a compozitelor s-a realizat prin studiul comportării lor la solicitarea de întindere. Caracterizarea din punct de vedere electric a materialului textil și a compozitelor din materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc vulcanizat s-a făcut prin analiza permitivității electrice relative. De asemeni, materialele textile studiate și compozitele realizate au fost evaluate din punct de vedere al proprietăților dielectrice urmărindu-se influența parametrilor de lucru asupra caracteristicilor acestora. Deoarece în timpul fabricării și exploatării compozitelor acestea sunt supuse unor procese termice (care pot decurge chiar cu carbonizarea țesăturii), a fost necesar să se obțină informații referitoare la comportamentul lor termic.

Capitolul 6 denumit Caracterizarea termică a tesăturilor, a cauciucului și a compozitelor proiectate prezintă caracterizarea termică a materialelor textile, a cauciucului și a compozitelor realizate. Caracteristicile termice au fost evaluate folosind analiza termică simultană termogravimetrică cuplată cu transformata infraroșu Fourier și analiza spectroscopică de masă TG-FT-IR-MS. Cunoașterea structurii chimice și a concentrațiilor gazelor degajate în timpul arderii permite dezvoltarea unor sisteme de protecție eficiente, ceea ce a impus analiza comportamentului la ardere în prezenta aerului a compozitelor realizate. Deoarece în ultimul timp, compozitele magnetice flexibile obținute din diverși polimeri și materiale magnetice sub formă de pulbere s-au impus în domeniul materialelor inteligente pentru aplicațiile "high-tech", datorită proprietăților lor specifice (elasticitate bună și flexibilitate mare), în subcapitolul 6.6 s-a efectuat caracterizarea fizico-chimică și magnetică a compozitelor magnetice flexibile care au fost realizate din tesături din bumbac, cauciuc acrilic, pulbere din anvelope uzate, pulbere de otel și pulbere de magnetită. Pulberile de magnetită au fost caracterizate folosind analiza cu raze X și FT-IR. Compozitele flexibile cu suport din material textil, cu conținut de magnetită sau pulbere de oțel, au fost caracterizate magnetic cu magnetometru cu probe vibratoare (VSM). În cazul compozitelor magnetice, proprietățile acestora depind de proprietățile magnetice ale pulberii de magnetită precum

și de cantitatea în care aceasta se găsește în structura compozitului. Încorporarea pulberii de magnetită în compozitele magnetice flexibile a generat proprietăți magnetice, făcându-le capabile să răspundă la acțiunea câmpurilor magnetice externe. Aceste proprietăți magnetice variază în funcție de cantitatea de materiale magnetice (magnetită, pilitură de oțel) din structura lor. Odată cu mărirea conținutului acestor materiale în compozit, cresc și proprietățile magnetice ale compozitelor.

Capitolul 7 cu titlul **Concluzii generale, contribuții personale și direcții viitoare de cercetare** prezintă concluziile generale și contribuțiile originale obținute pe durata rezolvării temei propuse spre cercetare. În continuare este prezentată o sinteză a acestora.

În cadrul preocupărilor privind găsirea unor căi noi de reciclare a cauciucurilor uzate au fost concepute noi tipuri de compozite flexibile și rezistente la deformare, cu posibile utilizări în domeniul protecției contra radiațiilor electromagnetice, putând fi o soluție și pentru alte medii de protecție.

În vederea obținerii materialelor compozite s-a proiectat și realizat varianta optimă de transformare a anvelopelor uzate în pulbere de cauciuc ce va intra în amestec în soluția de cauciuc acrilic. În urma experimentărilor s-a stabilit raportul optim în greutate cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc reciclat. În procesul de realizare a compozitelor, pelicula de cauciuc s-a stabilizat pe suprafața compozitului, consolidându-l. Astfel, s-au obținut epruvete de material compozit cu grosimi de la 0,38 mm la 1,58 mm.

Variantele de compozit realizate au fost analizate din punct de vedere chimic, mecanic, electric și termic. Valorile caracteristicilor obținute conduc la concluzia că se pot obține materiale compozite cu diferite destinații, cum ar fi protecția termică (încălțăminte sau haine) sau electrică. Datele de caracterizare obținute pentru compozitele cu conținut de materiale cu proprietăți magnetice sugerează că acestea pot fi folosite în diverse domenii tehnice, cum ar fi cel al realizării ambalajelor pentru împachetări cu protecție la câmpuri electromagnetice. Datorită proprietăților antimicrobiene ale bronzului încorporat, compozitele magnetice care conțin particule de bronz pot fi utilizate ca materiale destinate domeniului medical.

Materialele compozite obținute din țesături celulozice, pulbere de cauciuc din anvelope uzate și cauciuc acrilic (PW/AR 20/80 și PW/AR 40/60), precum și cauciucul din anvelope au fost evaluate din punct de vedere al proprietăților dielectrice urmărindu-se influența parametrilor de lucru asupra caracteristicilor acestora.

Prezența gazelor periculoase ca urmare a arderii anvelopelor uzate necesită o investigare serioasă a acestora în vederea dezvoltării unor procese tehnologice sigure din punct de vedere ecologic. Procesul de ardere directă se desfășoară cu flacără în cazul țesăturii și cu degajare de mult fum în cazul compozitelor. Procesul de ardere a compozitelor cu material textil și cauciuc are loc în două etape: în prima etapă se obțin produse cu masă moleculară mare, iar în a doua fază acestea

sunt transformate în produse cu masă moleculară mică și un reziduu carbonic. Principalii produși de ardere sunt monoxidul de carbon, apa și dioxidul de carbon însoțiți de cantități mici de hidrocarburi.

Caracterizarea fizico-chimică a magnetitei și a celorlalte materiale care alcătuiesc compozitele magnetice flexibile s-a făcut folosindu-se spectroscopia în infraroșu, tehnica împrăștierii dinamice a luminii, difracția de raze X, microscopia electronică cu scanare și magnetometria cu probe vibrante. S-a dovedit că este posibil să se prepare compozite magnetice flexibile prin încorporarea de pulbere de magnetită sau pilitură de oțel sau bronz într-o matrice polimerică din cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate. Astfel s-au obținut compozite magnetice flexibile capabile să răspundă la acțiunea câmpurilor magnetice externe. Proprietățile magnetice variază în funcție de cantitatea de substanțe magnetice din structura compozitelor. Odată cu mărirea cantității de magnetită, cresc și proprietățile magnetice ale compozitelor. Fața compozitului acoperită cu cauciuc poate fi impermeabilă și conferă produsului rezistență mecanică la frecare, elasticitate și aderență la contactul cu alte suprafețe. Aceste proprietăți sunt importante pentru domenii ca: încălțăminte de protecție, ambalaje pentru fixarea componentelor sensibile la vibrații sau lovituri.

Capitolul 1

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND RECICLAREA DEȘEURILOR DE CAUCIUC ȘI OBȚINEREA UNOR MATERIALE COMPOZITE

Analiza literaturii de specialitate a permis evidențierea unor aspecte importante referitoare la reciclarea cauciucului din anvelope uzate și a materialelor compozite realizate cu materiale textile.

În ceea ce privește reciclarea deșeurilor de cauciuc sunt prezentate în continuare o serie de metode de reciclare fizico-chimică.

1.1. Metode de reciclare a cauciucurilor uzate

1.1.1. Reciclarea anvelopelor uzate utilizând metode termice

Datorită creșterii numărului de autovehicule, a faptului că anvelopele au o durată de viață specifică mare, cât și lipsa unor mecanisme tehnice de eliminare a deșeurilor, fac ca numărul de anvelope uzate să fie într-o continuă creștere. În unele țări s-a impus ca odată cu înlocuirea anvelopelor uzate acestea să fie predate la un centru de colectare în vederea evitării depozitării necontrolate. Utilizarea acestora permite cel puțin o rezolvare parțială a poluării mediului [14].

La nivelul UE s-au dezvoltat acțiuni privind tratarea deșeurilor provenite de la valorificarea vehiculelor uzate conform "DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLAMENT AND OF THE COUNCIL" of 18 September 2000 on end-of life vehicles" amendată de "Commission Directive 2013/28/EU of 17 May 2013", urmărind ca aceste deșeuri să fie eliminate și reciclate [15]. Conform ETRMA (Asociația Europeană a Producătorilor de Anvelope și Cauciuc [16]), 91% din ELT (anvelopele la sfârșitul vieții) colectate au fost utilizate pentru reciclarea materialelor și recuperarea energiei (în 2018). O parte din materialele recuperate au fost utilizate în construcții, auto și inginerie civilă, iar o altă parte utilizată la recuperarea energiei calorice în industria cimentului.

În urma arderii unei anvelope se pot produce gaze și aproximativ 2 litri de reziduuri care pot contamina solul și apa, prezentând riscuri pentru populație, floră și faună. Produsele rezultate la ardere pot conține monoxid de carbon, sulf, compuși organici volatili, hidrocarburi aromatice ciclice, dioxine, furani, acid clorhidric, benzen, bifenili policlorurați, arsen, cadmiu, nichel, zinc, crom, vanadiu, naftalină, toluen, xilen, antracen, benztiazol, cianură, metale etc. [17,18,19]. Anvelopele uzate sunt de asemeni folosite drept combustibil în centrale electrice, instalații de fabricare a anvelopelor, ca agent termic pentru cuptoare de ciment, pentru producerea de celuloză și hârtie etc. Anvelopele uzate sunt greu de reciclat deoarece sunt fabricate să reziste la condiții dure

de utilizare (frecare, ozon, bacterii, fungi, lumină, temperatură mare, frig), ceea ce înseamnă o durată mare de viață în mediul înconjurător (între 80 și 100 de ani). Materialul din care sunt confecționate nu este termoplastic și nu poate fi reciclat prin metode convenționale (solvire, topire etc.). Datorită complexității compoziției chimice a anvelopelor, în urma arderii rezultă emisii nefavorabile din punct de vedere al mediului și sănătății publice (Zn, Cr, Pb, Mn, Fe, Al, HCl, CO, SO₂, oxizi de azot), ceea ce reduce eficiența folosirii lor drept combustibil [20,21]. În plus, acești compuși toxici se transferă către sol, vegetație, apă etc., afectând în ultimă instanță și sănătatea oamenilor.

O alternativă la arderea anvelopelor uzate este reciclarea prin piroliză. Piroliza folosește valoarea economică a anvelopelor uzate prin câștig de energie și substanțe chimice. Prelucrarea deșeurilor de anvelope prin piroliză este o metodă relativ accesibilă permițând prezervarea rezervelor de petrol și de cauciuc natural, reducând costurile și având un oarecare impact benefic asupra protejării mediului [22-26].

Piroliza implică descompunerea termică a cauciucului din anvelopă, în mediu inert, în condiții de vid sau la presiune atmosferică, la temperaturi de până la 900 °C și în lipsa oxigenului, obținându-se produse gazoase, lichide și solide [27-30]. Aceste produse, și în special TPO (uleiul de piroliză), pot fi folosite cu succes ca înlocuitori ai combustibililor fosili în aplicații industriale, cu ușoare modificări ale instalațiilor existente. TPO poate fi folosit de asemenea ca înlocuitor de motorină, cu unele corecții în procesul de ardere datorită conținutului mare de sulf. Prin folosirea de catalizatori în procesul de piroliză se poate obține TPO cu proprietăți îmbunătățite, combustibilul astfel obținut având o calitate mai bună [28]. Pe de altă parte, din uleiul de piroliză se pot obține, prin transformări chimice, produse organice. Gazele constituite din hidrocarburi C1-C4 și hidrogen au putere calorică mare și pot servi drept combustibil chiar pentru procesul de piroliză. Partea solidă conține negru de fum și alte produse anorganice.

O altă metodă folosită pentru obținerea de combustibili din cauciucuri uzate este coprocesarea [31-33]. Aceasta constă în pirolizarea cauciucurilor mărunțite împreună cu deșeuri de biomasă (semințe de struguri, coji de palmier, tulpini de bumbac etc.) obținându-se TPO de calitate superioară. În figura 1.1 este prezentată o schemă de valorificare a deșeurilor de anvelope folosind metoda pirolizei [34]. Anvelopele sunt în principal constituite din cauciuc natural (NR) sau sintetic, cauciuc butadien stirenic (SBR), cauciuc butadienic (BR), amestecate cu până la 100 de alte ingrediente, ceea ce face ca procesul de piroliză să fie unul foarte complex. Produsele gazoase provin din NR, SBR și BR, în timp ce cantitatea de materii nevolatile după piroliză provine din negrul de fum și produsele anorganice. Gazeificarea este o metodă atractivă deoarece produsele obținute pot fi depozitate și alimentate la arzătoarele existente fără mari modificări. Piroliza efectuată la temperaturi scăzute duce la obținerea mai multor produse lichide, în timp ce piroliza

care are loc la temperaturi mari duce la eliberarea mai multor gaze. Aceste gaze sunt compuse în principal din hidrocarburi saturate și nesaturate cu masă moleculară mică, pe când partea lichidă conține hidrocarburi alifatice, aromatice și compuși hidroxilici. Partea solidă conține carbon sub formă de negru de fum împreună cu diverși compuși anorganici (săruri, oxizi etc.) [35].



Fig.1.1. Schema de valorificare a deșeurilor de anvelope folosind metoda pirolizei.

Datele de analiză chimică a diverselor tipuri de anvelope variază în funcție de tipul de anvelopă, afectând procesul de piroliză. Astfel, după piroliză conținutul de cenușă este situat între 2,40% și 20,12%, carbonul între 19,45% și 32,28%, iar produsele volatile variază între 57,50% și 73,74%. Piroliza ca proces tehnologic constă în ruperea legăturilor dintre atomii de carbon prin descompunere termică în absența oxigenului (atmosferă inertă sau vid) obținându-se produse utilizabile (produse solide de tip carbon, produse lichide cu greutate moleculară mare și produse gazoase cu greutate moleculară mică) [36].

Deși piroliza pare un proces tehnologic simplu, produsele obținute sunt amestecuri complexe de hidrocarburi cu compoziții foarte diferite. În funcție de scopul final al procesului, următorii parametrii trebuie să aibă valori optime: dimensiunea particulelor, temperatura, timpul de reacție, viteza de încălzire, tipul atmosferei etc. Piroliza poate fi considerată rapidă sau lentă în funcție de condițiile tehnologice (dimensiunea particulelor, compoziția materiei prime, temperatură, viteza de încălzire, timp de staționare, mediu oxidativ sau inert, catalizator, apa sub formă de vapori, presiune sau vid, pat fix sau fluidizat). Piroliza în pat fluidizat poate fi considerată rapidă, iar cea în pat fix lentă, deși poate fi și mixtă.

Piroliza lentă are loc la temperaturi relativ scăzute, cu viteze mici de încălzire și timpi relativ îndelungați de staționare, conducând la transformarea accentuată a produselor primare, obținându-se mai mult cocs, gudron și produse stabile termic [37].

Piroliza rapidă implică în primul rând viteze de încălzire mai mari și temperaturi în jur de

700 °C, necesitând și dotarea reactoarelor cu dispozitive de îndepărtare rapidă a produselor volatile. Acest fapt favorizează formarea de mai multe produse lichide, obținându-se combustibil cu valoare calorică mai mare, substanțe chimice și produse derivate cu randament ridicat (în jur de 50–60% din greutatea cauciucului inițial) [38].

Indiferent de tipul de piroliză, atunci când aceasta se face în prezență de catalizatori se urmărește să se obțină un anumit tip de produs. Drept catalizatori s-au utilizat zeoliți, hidroxid de sodiu, perlit, catalizator Ni-Mg-Al, obținându-se fie produse aromate (benzen, toluen, xileni), fie produse olefinice sau mai mult hidrogen gazos.

Prin piroliză, odată cu ruperea progresivă a scheletului polimeric, apar radicali liberi foarte reactivi, care prin transfer de hidrogen și recombinări pot conduce atât la apariția de monomeri cât și la alți produși gazoși. În general, la piroliza anvelopelor uzate tipul produselor obținute depinde de condițiile de piroliză. Deși fiecare tip de reacție este greu de identificat, reacțiile implicate în piroliză pot fi clasificate astfel: primare (între 250–520 °C), secundare (post-cracare la 600–800 °C) și de gazeificare (între 750-1000 °C), depinzând de temperatură și de timpul de reacție.

Potrivit mai multor autori [38-42], procesul de piroliză este mai atractiv comparativ cu alte procese chimice deoarece are un impact minor asupra mediului și permite recuperarea unor cantități însemnate de materiale solide și lichide. Acestea pot fi folosite la obținerea de materii prime valoroase precum și de materiale combustibile.

Procesele de piroliză permit optimizarea lor prin reducerea sau chiar evitarea de emisii periculoase și prin reținerea metalelor alcaline și grele din reziduuri. Un alt avantaj este acela că se pot reduce emisiile de compuși pe bază de sulf. Comparativ cu arderea directă, sau cu arderea combustibililor fosili, piroliza permite obținerea unei cantități mai mici de bioxid ce carbon. Totuși, procesele de piroliză, datorită greutăților de transfer termic și structurii chimice complexe a produselor obținute, sunt dezvoltate mai ales în scopuri de cercetare. Alte dezavantaje sunt legate de faptul că în UE, piroliza este clasificată drept metodă de incinerare și în același timp lipsește o piață extinsă, atât pentru fracțiunile lichide cât și pentru cele solide rezultate din proces [28].

O variabilă importantă care afectează piroliza anvelopelor este temperatura. Majoritatea autorilor au ajuns la concluzia că o temperatură în jur de 500 °C este optimă pentru maximizarea producției de TPO. Creșterea temperaturii conduce la mărirea randamentului în fracțiuni gazoase, în detrimentul fracțiunii lichide, cuplată cu apariția reacțiilor secundare [43-47]. Ceilalți parametri (presiunea, viteza de încălzire, viteza și debitul de gaz) influențează și ei procesul de piroliză jucând un rol important în apariția reacțiilor secundare. În tabelul 1.1 sunt prezentate randamentele în diverse fracții (gaz, lichid, solid) în funcție de temperatura de piroliză, observându-se o creștere a cantității de gaze dacă temperatura de piroliză crește [48].

Tabelul 1.1. Kanuamentul in ulverse fracții în funcție de temperatura de pronza [40]					
	Randament		Domeniu de temperatură		
(%)		(°C)			
Gaz	Lichid	Solid			
17,5	38,3	44,2	500 la 700		
6,0	61,0	33,0	415 la 500		
7,6	50,7	41,7	550 la 800		
8,0	58,4	33,1	550 la 800		
6,8	53,1	40,1	500 la 1000		

Tabelul 1.1. Randamentul în diverse fracții în funcție de temperatura de piroliză [48]

În concluzie, cercetările au demonstrat că odată cu creșterea temperaturii de piroliză până la 500 °C, randamentele sunt specifice fiecărui tip de experiment în parte, existând o creștere a cantității produselor volatile. La temperaturi mai mari, randamentul în gaze poate crește pe baza consumării părții lichide.

Prin pirolizarea diferitelor tipuri de cauciucuri se obține TPO cu caracteristici diferite rezultând o cantitatea mai mare dacă se folosesc drept materie primă anvelope mai mari comparativ cu anvelopele mai mici. Analiza chimică a TPO arată valori asemănătoare pentru fiecare tip de dimensiune datorită faptului că la aceeași dimensiune a anvelopelor se folosesc amestecuri similare de cauciucuri [50-53].

In general anvelopele conțin până la 2,5% sulf, care în timpul arderii se transformă în diverși compuși ce se distribuie în fiecare dintre produsele de piroliză. Cea mai mare parte a sulfului se regăsește în produsele solide (63,3%,), urmate de TPO (24,8%) și mai puțin în gazul de piroliză (11,9%,) [54].

Dacă se compară combustibilul obținut din petrol cu TPO se observă că există un comportament similar, cu diferențe referitoare doar la conținutul de sulf. Aceste constatări sugerează că TPO poate fi considerat o potențială materie primă pentru producția de benzină și motorină [23]. Totuși, din cauza concentrației mari în reziduuri asfaltice (4,8%), se poate lua în considerare amestecarea cu motorină, obținând un combustibil de calitate mai bună [54]. Densitatea și viscozitatea TPO au valori foarte apropiate de combustibilii standard folosiți în industrie [23].

1.1.2. Reciclarea anvelopelor uzate prin măcinare

O altă metodă de reciclare a anvelopelor uzate este măcinarea acestora și utilizarea granulelor obținute și a prafului de cauciuc ca umplutură în structura unor amestecuri, cu o cantitate mică de elastomer proaspăt [55], sau cu bitum și ciment în vederea obținerii de cimenturi și betoane de tip Portland, produse de acoperire pentru terase, acoperișuri, piste de rulare pentru săli de sport sau piscine, țevi pentru agricultură, benzi transportoare, benzi de izolare termică sau fonică, amortizoare, covoare asfaltice pentru drumuri, produse solide utilizabile ca recifuri artificiale, protecții anti-coliziune, bariere etc. [56-60, 61-65, 66-68].

Utilizarea pulberilor de cauciuc în componența asfaltului a fost începută în Statele Unite ale Americii în 1960 după care s-a răspândit în întreaga lume. Prezența acestor pulberi în asfalt, asigură o rezistență mai mare la deformare permanentă, la fisurare, o elasticitate mai ridicată și o performanță superioară a suprafeței drumului, la temperaturi ridicate și la temperaturi scăzute, cumulată cu o rezistență excelentă la acțiunea apei. Alte beneficii sunt creșterea duratei de viață și costuri de întreținere mai mici.

Xiang și colaboratorii [69] au subliniat faptul că asfaltul modificat cu pulberi de cauciuc pretratate este superior din punct de vedere al proprietăților mecanice și de structură, amestecul fiind continuu și omogen. Pelisser și colaboratorii [70] au studiat înlocuirea a 10% din nisipul folosit în amestecul pentru ciment cu pulberi de cauciuc în compoziții uzuale și în compoziții activate alcalin cu adaos de bioxid de siliciu. Adeziunea în compoziția modificată este mult mai bună, betonul având o permeabilitate mai redusă și o structură mecanică superioară.

Un alt produs obținut prin reciclarea cauciucurilor uzate este covorul de cauciuc pentru avertizare, un produs de avertizare mecanic cu vibrație sau sunet în interiorul unei zone interzise accesului pentru nevăzători sau vehicule. Peterson și colaboratorii [71, 72] au brevetat principiul de construcție a unui cauciuc de avertizare folosind pelete din cauciuc uzat obținute prin mărunțirea industrială a pneurilor uzate. Înainte de mărunțirea pneurilor, componenta metalică a anvelopelor este eliminată. Particulele de cauciuc obținute sunt amestecate cu un adeziv de recombinare în cursul procesului de fabricare, iar din cauza dimensiunilor particulelor de cauciuc în produsul final va fi înglobată o cantitate de aer, cu rol de amortizor [73]. Metoda de realizare constă în asamblarea prin matrițare într-o matriță încălzită. Produsul se poate monta prin lipire sau cu șuruburi pe asfalt.

1.2. Compozite realizate din cauciuc și materiale textile

În ultima perioadă de timp au fost dezvoltate o serie întreagă de tehnologii pentru a obține compozite cu proprietăți funcționale specifice, cum ar fi activitate catalitică, conductivitate electrică, activitate antibacteriană, protecție la razele ultraviolete, protecție la razele ionizante, proprietăți ignifuge sau hidrofobe, proprietăți de autocurățire. Unele din metodele cele mai eficiente de a obține aceste proprietăți constă în modificarea fizico-chimică a suprafețelor textile sau încorporarea de materiale (oxizi, nanoparticule metalice și nonmetalice, polimeri) într-un înveliș polimeric cu proprietăți adezive remarcabile la materialul textil. Este de dorit ca aceste compozite funcționale să fie obținute din materii prime ieftine și ecologice. Materialul textil cel mai utilizat este de tip celulozic (bumbac).

Materialele compozite destinate utilizării atât în industrie cât și în activități de uz casnic, obținute prin depunerea de straturi polimere pe materiale textile, sunt caracterizate de uşurința la utilizare precum și de proprietățile fizico-mecanice deosebite [74-77]. În cazul materialelor textile destinate confecționării de produse folosite în condiții extreme de umiditate și temperatură, condiții care favorizează creșterea microorganismelor, apare o scădere semnificativă a impermeabilității și a proprietăților mecanice [78]. Pentru a combate aceste neajunsuri s-au proiectat materiale compozite cu material textil din bumbac peste care s-a depus un strat de cauciuc siliconic în care au fost dispersați diverși agenți antimicrobieni. Aceste compozite sunt destinate utilizării în aplicații medicale. Ele prezintă stabilitate termică deosebită și proprietăți antimicrobiene superioare. Pentru a obține proprietăți mecanice superioare, amestecul a fost vulcanizat prin reticulare sub acțiunea razelor ultraviolete [79].

Cauciucurile siliconice sunt polimeri elastomerici cu structura anorganică cu legături Si-O-Si în care grupele laterale sunt grupări organice. Această structură asigură proprietăți superioare cauciucurilor siliconice, cum ar fi: elasticitate ridicată, proprietăți hidrofobe, rezistență la temperaturi ridicate sau scăzute, la oxidare, la flacără, la substanțe chimice, la UV, toxicitate scăzută, proprietăți de izolare electrică bună și rezistență superioară la intemperii. Sunt folosite în special ca acoperiri de suprafață ale materialelor textile în diferite domenii, cum ar fi îmbrăcăminte rezistentă la căldură, corturi rezistente la intemperii, îmbrăcăminte rezistentă la flacără, materiale stabile la UV și îmbrăcăminte pentru activități în aer liber.

Agenții antimicrobieni sunt de origine organică și anorganică sau de tip polimeric. Ca materiale antibacteriene au fost utilizate chitosanul, săruri cuaternare de amoniu, N-halamine precum și diverse nanoparticule (NP) [80,81]. Pulberile de tip nanoparticule provin din metale sau din oxizi ale acestora și sunt pulberi de argint (Ag), cupru (Cu), fier (Fe), aur (Au), nichel (Ni), platină (Pt), sau oxid de zinc (ZnO), oxid de ceriu (CeO₂), oxid de siliciu (SiO₂), și au proprietăți biocide [80,82,83]. Un caz aparte este cel al ZnO care are proprietăți de conductivitate, fotocatalitice și este foto oxidabil generând și proprietăți de autosterilizare. Datorită dimensiunilor de tip nano, el are proprietăți antibacteriene majore și este capabil să adere la suprafața bacteriei sau chiar să străpungă membrana celulară, în consecință prezentând acțiune bactericidă ridicată [83]. Sub acțiunea razelor ultraviolete are loc o excitare a oxidului de zinc ceea ce generează diverse componente oxidative (H₂O₂, O₂, și OH) la suprafața nanoparticulelor. Razele ultraviolete sunt absorbite de nanoparticulele de oxid de zinc care acționează ca niște catalizatori eterogeni, prin diferite reactii, cum ar fi transferul sau dehidrogenarea hidrogenului și oxidarea parțială sau totală, provoacă eliminarea oxigenului la suprafață și a altor componente oxidative. Oxigenul de la suprafață și componentele derivate de oxigen au efecte devastatoare asupra celulei bacteriene. Sub actiunea radiației ultraviolete timp de 120 minute asupra compozitului cu 3% ZnO are loc un proces

de reticulare a cauciucului siliconic ceea ce conduce la creșterea rezistenței mecanice cu 11% a compozitului, însoțită de o mică scădere a alungirii la rupere și de o scădere a solubilității cu aproximativ 20%. În același timp proprietățile antimicrobiene cresc cu un procent apropiat de 50%, ca urmare a efectului radiației ultraviolete timp de 120 min asupra compozitului [84-85].

J. Tao și colaboratorii au obținut un material compozit din cauciuc natural și material textil din bumbac sau poliester, care conține nanoparticule de aur cu efecte antimicrobiene, catalitice, hidrofobe, protective la radiație ultravioletă, întârziere la aprindere [86]. Materialele au fost obținute prin încorporarea nanoparticulelor de aur pe suprafața țesăturilor sau prin acoperire cu latex de cauciuc natural și utilizate la reducerea 4-nitrofenolului. Țesăturile tratate au prezentat un efect catalitic notabil, dar și hidrofobicitate ridicată. Mai mult, țesăturile hidrofobe tratate cu AuNP@NRP au fost utilizate ca materiale de separare ulei/apă cu efect bun. Evaluarea eficienței de separare a uleiului s-a făcut cu un amestec de benzină, ulei de măsline și ciclohexan în prezență de albastru de metilen colorant pentru apă. S-a observat că uleiul a străbătut ușor filtrul, apa rămânând deasupra țesăturii. Randamentul de separare a fost mai mare de 96%. Atunci când compozitul a fost folosit pentru separarea uleiului în prezența benzinei și a ciclohexanului acesta a putut fi utilizat de cinci ori cu eficiență de peste 96%. Experimentele făcute pe material textil din poliester au arătat aceeași eficiență de separare și reutilizare ca și în cazul materialului din bumbac.

N. Aral și colaboratorii au studiat obținerea unor compozite flexibile pe material textil destinate exploatării în domeniul medical [87]. Expunerea oamenilor la radiații cu raze X pentru o perioadă lungă de timp poate cauza probleme de sănătate sau probleme de mediu. Pentru reducerea dozei de radiație care poate acționa asupra corpului uman se folosește un echipament de protecție anti- radiație. Produsele de ecranare cu plumb, cum ar fi șorțurile din plumb, sunt folosite intensiv la protecția personală a medicilor și pacienților care sunt expuși la radiații cu raze X în timpul operațiunilor de obținere a diverselor imagini. Deoarece plumbul prezintă o toxicitate mare, există o preocupare majoră de eliminarea a acestuia. În plus, șorțurile de plumb, care sunt compuse din foi subțiri de plumb stratificate, prezintă probleme de fisurare datorită folosirii incorecte. Materialele compozite pe suportul din material textil pot fi o soluție a acestor probleme datorită flexibilității și rezistenței la deformare fără degradare. În ultimul timp majoritatea cercetărilor referitoare la materialele de protecție personală la expunerea la raze X s-au concentrat pe înlocuirea plumbului cu materiale fără plumb și cu densitate mică [88-91].

Studii recente despre ecranarea fără plumb au condus la obținerea de materiale ce încorporează pulberi metalice sau derivați pe bază de bariu sau bismut [92,93]. Compozite fără plumb (Pb) care conțin cauciuc siliconic și bismut (BI) pe de țesătură din bumbac au fost preparate pentru înlocuirea unor echipamente pentru protecția împotriva razelor X care conțin plumb. Materialele care au înlocuit plumbul au fost bismutul, tungstenul și sulfatul de bismut. Alegerea

cauciucului siliconic s-a datorat faptului că acesta, după reticulare, prezintă o flexibilitate accentuată și o rezistență deosebită la fisurare. Din necesitatea de a avea o pastă ușor de aplicat, raportul între cauciuc și înlocuitorii de plumb nu a depășit 60% în cazul sulfatului de bariu și 40% pentru bismut și tungsten. Din evaluarea celor trei probe preparate cu rapoarte egale în greutate a pulberii, cea mai bună ecranare a fost obținută pentru bismut, iar cea mai mică pentru sulfatul de bariu. Ecranarea radiațiilor depinde de performanța acoperirii și poate fi îmbunătățită prin creșterea raportului de volum al aditivului în strat și prin mărirea grosimii stratului. Acest lucru se poate realiza prin folosirea de produse tip "sandwich".

Tot cu rol de protecție au fost proiectate o serie de materiale compozite realizate din materiale textile acoperite cu diverse tipuri de polimeri care prezintă și proprietatea de autoreparare. Aceste tipuri de materiale pot fi folosite la confecționarea de mănuși chirurgicale, produse utilizate în condiții extreme de tip microbiologic sau chimic, periculoase pentru utilizatorul uman. În aceste condiții de lucru pot să apară deteriorări sub formă de microfisuri ale produselor, care pot genera interferențe cu corpul uman. O posibilă soluție pentru a rezolva această problemă este utilizarea de materiale polimere cu autoreparare care pot minimiza efectele accidentelor de la locul de muncă [94]. Compozitele cu proprietăți de autoreparare au fost obținute prin depunerea unui amestec de cauciuc metilvinilsiloxanic și silsesquioxane peste trei tricoturi care conțin poliamidă, bumbacpoliamidă și bumbac, și confecționarea din acestea a unor mănuși de protecție. Mănușile au fost caracterizate prin evaluarea morfologiei suprafetei materialelor înainte și după procesul de autoreparare. Pentru ca o mănușă să fie corespunzătoare ea trebuie să împiedice penetrarea agentului chimic sau bacteriologic către pielea umană. Totodată durata de folosire trebuie să fie îndelungată, iar caracteristicile fizico-mecanice să aibă valori ridicate pentru a fi utilizate in condiții dure de exploatare. Eficacitatea procesului de autoreparare a compozitelor pe bază de cauciuc metilvinil siloxanic a fost confirmată prin observarea aspectului suprafeței și prin măsurarea rezistenței la penetrare a substanțelor chimice. Probele au prezentat o rezistență crescută la penetrare, abraziune și înțepături. Astfel, rezultatele obținute au confirmat posibilitatea utilizării compozitelor elastomerice testate în obținerea de mănuși de protecție și a demonstrat o eficacitate a procesului de autoreparare pentru utilizarea pe termen lung a acestora [94].

Compozite realizate din material textil din poliester acoperit cu un amestec de polidimetilsiloxan și octadecilamină au fost cercetate de Xue și colaboratorii [95]. Ei au obținut un produs cu proprietăți superhidrofobe, cu rezistență superioară la abraziune și rezistență pe întreagă gamă de pH, care și-a păstrat caracteristicile fizico-mecanice și după un ciclu de 120 de spălări.

Alt exemplu de utilizare a materialelor cu proprietăți de autoreparare la confecționarea de produse destinate protecției umane, la acțiunea unor factori de mediu, a fost un compozit pe bază de țesătură din poliester acoperită cu perfluoroalchilsiloxani și nanoparticule de bioxid de siliciu. Acest

compozit s-a autoreparat după acțiunea unor reactivi chimici reuşind și recuperarea unor proprietăți inițiale de oleofobicitate sau de hidrofobicitate. Datele din literatura de specialitate mai enumeră și exemple de compozite cu proprietăți de autoreparare în care stratul polimeric este compus dintr-un amestec de floroalchilsilani și hexaflorpropilenă sau din poliacrilat cu microsfere de poliacid metacrilic și negru de fum [96-97]. De asemenea au mai fost studiate produse la care acoperirile conțin microsfere umplute cu rășini epoxidice și amine pentru a obține compozite autoreparatoare care ar putea fi folosite la confecționarea de îmbrăcăminte de protecție împotriva efectelor agenților biologici [98].

Compozitele pe bază de cauciuc siloxanic pe materiale textile de tip celulozic mai pot fi folosite și la confecționarea unor noi generații de senzori. Pentru a îmbunătăți conductivitatea electrică a țesăturilor din fibre naturale, acestea au fost modificate cu depuneri de grafen, negru de fum sau cu polimeri conductibili ca polipirol (PPy) sau polianiline (PA) [99]. Experimentările au arătat că grafenul are proprietăți electro-mecanice excelente, este mai sigur din punctul de vedere al sănătății umane și se poate depune în cantități mari pe suprafețele textile. Polipirolul și polianilina sunt compatibili la utilizare cu grafenul, adăugând un comportament conductiv electric crescut compozitelor cu materiale textile.

Senzorii convenționali sunt în general fabricați din materiale plastice sau metale și sunt dispozitive rigide lipsite de elasticitate, cu sensibilitate scăzută. Noii senzori sunt dispozitive electronice flexibile pentru detectarea de deformații, mișcare, temperatură, presiune, care au caracteristici de purtabilitate, masă redusă, sensibilitate înaltă și pot transmite o cantitate importantă de date analizabile cu ajutorul unor dispozitive de calcul.

În ultimul timp, datorită caracteristicilor de flexibilitate, extensibilitate și purtabilitate, senzorii flexibili au atras un interes deosebit pentru aplicarea lor în domenii cum ar fi: înregistrarea mișcării, monitorizarea sănătății, producția de articole de îmbrăcăminte încălzite etc. [100-104]. De obicei, senzorii flexibili sunt fabricați dintr-un, de preferință un material textil (de origine sintetică sau naturală), și o componentă de acoperire a acestora care conține elemente conductoare (de obicei grafen, negru de fum, grafit, polipirol sau polianilină) [105-108]. Metodele cele mai folosite de fabricare includ imersarea, acoperirea, imprimarea și turnarea amestecurilor ce conțin elementele conductoare peste materialul textil [105,109].

Materialele care includ componenta conductoare de electricitate sunt de obicei de natură polimerică de tip poliuretanic, poliepoxidic, difluorură de poliviniliden, cauciucuri siliconice, poliglicerilsebacat, latex din cauciuc natural sau sintetic și soluții de cauciuc. Una dintre cele mai utilizate materii prime folosite la obținerea compozitelor cu suport din material textil este bumbacul, deoarece este de origine naturală, compus din celuloză (polimer organic cu mult carbon în structură) având atașate numeroase grupări hidroxil active pe lanțul polimeric. Aceste grupări

facilitează o bună ancorare a stratului conductor la materialul textil [110]. Materialul textil din bumbac este, în general, ușor, are o structură poroasă, o suprafață specifică mare și o flexibilitate bună.

O metodă ecologică de fabricare a unor senzori flexibili pe bază de deșeuri din țesături din bumbac carbonizate și latex din cauciuc natural a fost dezvoltată de cercetătorii chinezi X. Chen și colaboratori [111]. Astfel, țesături din bumbac carbonizate în atmosferă de azot au fost acoperite cu latex din cauciuc natural, prin absorbție sub vid, sau prin depunerea de picături. Impregnarea cu latex a menținut structura ului carbonizat și a prezentat o conductivitate bună. Aceste compozite au fost apoi testate la solicitări ciclice de întindere-eliberare și s-a observat că valorile rezistenței electrice variază la deformare. Variația rezistenței electrice în urma deformării sugerează că se pot realiza senzori pentru măsurarea mișcării, monitorizarea sănătății, analize de transpirație etc.. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru un compozit ce conține grafen, polipirol, polianilină și negru de fum depus pe un material textil din bumbac, compozitele având conductivitate mare, iar schimbarea rezistenței electrice în condiții de stres mecanic are valori comparabile cu alte tipuri de senzori.

O altă clasă de materiale compozite conductive electric, destinate protecției la interferențele electromagnetice, și rezistente din punct de vedere mecanic, au fost obținute prin depunerea unui amestec de latex din cauciuc natural, alcoolpolivinilic și negru de fum pe un material textil din bumbac [112]. Amestecul de polimeri depus pe materialul textil a fost reticulat la 140 °C în prezență de aldehidă glutarică, oxid de zinc și sulf. După obținere, compozitul a fost testat la influența factorilor de mediu (expunere prelungită la raze solare) și a factorilor mecanici (efort, teste de flexibilitate în azot lichid, abraziune, rezistența la spălări repetate). Totodată aceste materiale au prezentat și proprietăți electrice foarte bune. În urma testărilor ciclice de lungă durată, a rezultat că datorită structurii flexibile a materialului, 95% din proprietățile lor de ecranare magnetică s-au păstrat.

Un alt domeniu de interes din industria electrotehnică și de comunicații este acela de a ecrana diverse aparate de influența radiațiilor electromagnetice [113]. În ultimul timp, pe lângă metodele clasice de ecranare au început să se folosească și diverse medii flexibile de tip țesături conductoare din bumbac. În mod natural materialele textile sunt neconductoare și au proprietăți de izolare electrică. Au fost obținute o serie de materiale textile conductoare destinate utilizării fie ca electrotextile, fie ca materiale textile medicale inteligente, sau pentru fabricarea de senzori [114]. Pentru a obține materiale textile conductoare s-a încercat metalizarea țesăturilor cu argint și cupru, acoperirea cu polimeri conductivi sau depuneri de nanotuburi de carbon și grafen [115-118]. K. Sarkara și colaboratorii au dezvoltat o tehnologie mai simplă dispersând într-un amestec de latex din cauciuc natural și polivinilalcool, un filer conductiv de tip comercial numit High Abrasion

Furnace (HAF, N-330) care este de tip negru de fum [119]. Ca agent de reticulare pentru amestecul de latex și polivinilalcool a fost folosită aldehida glutarică cu concentrația 25%. Amestecul de acoperire a fost depus pe o țesătură din bumbac folosind un aplicator reglabil, pentru a obține dimensiunile dorite ale filmului.

În prezent, datorită utilizării intense a aparaturii și a dispozitivelor performante, apare necesară protejarea corpului uman împotriva radiațiilor electromagnetice. Materialele textile cu depuneri/acoperire pe suprafață pot fi un înlocuitor excelent pentru a realiza această protecție, reducând expunerea pe termen lung, protejând mediul și sănătatea populației [120-121]. Datorită flexibilității mari și rezistenței la deformare cu păstrarea proprietăților inițiale, materialele compozite pe bază de materiale textile pot fi o soluție promițătoare la rezolvarea acestui tip de poluare. Mai multe materiale, cum ar fi grafenul, nanotuburile și nanofibrele de carbon, nanopulberi de argint, negru de fum, polimeri electroconductivi, au fost folosite pentru crearea de proprietăți conductive a țesăturilor din fibre naturale care pot absorbi undele electromagnetice.

În ultimul timp grafenul, datorită conductivității electrice, flexibilității, stabilității termice și chimice precum și suprafeței specifice mari, a fost folosit pentru a obține produse conductoare. Ferita de bariu, oxizi metalici sau pulberi metalice (argint) încorporate în compozite cu grafen au îmbunătățit eficiența de ecranare și au încetinit dezvoltarea bacteriilor [122]. S. Gosh și colaboratorii au realizat compozite subțiri acoperite cu argint și grafen, prin reducerea azotatului de argint și a grafenului, folosind un tratament hidrotermal [123].

Elastomerii magnetoreologici hibrizi sunt un tip de materiale magnetic active constituite dintr-o fază nemagnetizabilă, în care sunt dispersate microparticule magnetizabile. Faza nemagnetizabilă este constituită dintr-o matrice polimeră elastică pe bază de cauciuc natural, cauciuc poliuretanic, cauciuc acrilonitrilic, cauciuc polibutadienic sau cauciuc siliconic [124-125]. În faza de obținere a compozitului, în funcție de existența unui câmp magnetic, se pot produce elastomeri magnetoreologici izotropi (fără câmp magnetic) sau anizotrope (cu câmp magnetic). Sub influența unui câmp magnetic, se pot crea modificări importante ale proprietăților fizice, în special ale coeficienților de elasticitate, cât și ale tensiunilor de forfecare. Reglarea acestor proprietăți face elastomerii magnetoreologici să poată fi folosiți în biomedicină, protecție seismică, sau ca produse ce absorb vibrații [126].

I. Bica și colaboratorii au studiat compozite elastomere magnetoreologice de tip membrane cu grosimea de 1,2 mm, obținute din cauciuc siliconic, ulei siliconic, carbonil de fier și nanoparticule de grafen depuse pe o țesătură de bumbac, situată între doi electrozi obținuți din două bucăți de textolit acoperite cu un film metalic de Cu [127]. Aceste structuri sunt utilizate ca materiale dielectrice în condensatoare electrice.

T. Kumar și colaboratorii [128] au studiat compozite realizate din cauciuc și material textil din bumbac din punct de vedere al proprietăților mecanice, termice și ale rezistenței la solvenți. Ei au remarcat că aceste tipuri de compozite cu proprietăți superioare se pot produce din polimeri și alte ingrediente care sunt mai ușor de procurat, cu costuri și consum de energie semnificativ mai mici decât cele obținute din materiale ceramice sau metalice. Unul dintre componente poate fi cauciucul natural care are proprietăți excelente de elasticitate și rezistență la întindere, dar are rezistență chimică scăzută la solvenți și este fragil la temperaturi scăzute. Aceste probleme pot fi prevenite prin vulcanizare sau prin amestecare cu alte tipuri de cauciuc (cauciucul clorinat, cauciucul hidroclorinat, cauciucul oxidat).

În vederea obținerii de compozite au fost utilizate și alte materiale textile, din alte tipuri de fibre (din fibre extrase din frunza de ananas, din fibre netratate din nuca de cocos, din fibră de trestie de zahăr, din mătase, din sisal, iută, fibre de sticlă). Au fost testate și materiale compozite sustenabile cu alte tipuri de rășini precum polibutilena, rășini epoxidice, aglomerate de carbură de tungsten. Pentru îmbunătățirea adeziunii la interfața dintre componentele compozitelor s-au adăugat rășini resorcinol-hexametilenetetraminice folosind un procedeu de sudare uscată [128].

Alte cercetări au făcut referință la structuri "sandwich" realizate dintr-un strat de țesătură din fibră de sisal plasată între două straturi de cauciuc. Materialul a fost expus la diferite tratamente chimice, de exemplu mercerizare și la tratamente termice. S-a observat faptul că structurile obținute au proprietăți mecanice superioare după tratamentul termic. Compozitele modificate chimic au demonstrat și o creștere a durității specifice ca rezultat al tratamentului termic al materialului textil folosit în obținerea structurilor [128].

Compozite cu materiale textile din mătase și polipropilenă au prezentat o rezistență mecanică la întindere și la îndoire mai mare decât a compozitelor din bumbac. Prin iradiere cu radiații gamma aceste compozite au prezentat o creștere a rezistenței la întindere și îndoire precum și o rezistență superioară la compresiune, deformare și rupere. Din analiza compozitelor a reieșit că cele obținute din țesătură de bumbac și cauciuc natural vulcanizat cu aldehidă glutarică au prezentat cea mai bună stabilitate termică și cele mai bune comportări la întindere, rezistență la solvenți, proprietăți superioare de duritate și o creștere a stabilității materialului [128].

Pe plan internațional, cercetările actuale au urmărit realizarea de compozite folosind material textil din fibre naturale diverse cu scopul de a obține compozite noi, sustenabile ce pot fi folosite pentru înlocuirea materialelor clasice în industrie. Pentru a putea fabrica compozite cu materiale textile din fibre naturale, rezistente la acțiuni mecanice, acestea trebuie testate evaluând caracteristicile materialului în funcție de masa sa specifică, de tipul de fibră naturală și de grosimea țesăturii. Țesături din amestecuri bambus-bumbac, viscoză-bumbac, fibre modale-bumbac în

proporții de 50/50% au fost realizate cu desimi diferite pentru a putea fi folosite ca pentru compozite pe bază de rășini epoxidice [129].

Tesăturile din fibre celulozice au proprietăți mecanice excelente și pot fi socotite o alternativă la materialul din fibre de sticlă. Alte avantaje ce merită menționate ar fi costul relativ scăzut de producție, masa redusă pe unitatea de suprafață, aspectul plăcut, rezistența bună la întindere și rupere, non-abrazivitatea, protejarea pielii umane, la care se pot adăuga reciclabilitatea, biodegradabilitatea și sustenabilitatea. Compozite care includ țesături din fibre de nucă de cocos (carcase) au fost testate la deformare si îndoire. Continutul în grupări hidroxilice a fibrelor naturale generează un comportament hidrofil, ce cauzează o sudare mai slabă între fibrele naturale cu caracter hidrofil și matricile polimere hidrofobe. Pentru creșterea calităților mecanice s-au încercat diverse metode de rigidizare, cum ar fi adăugarea de cauciuc natural în amestec cu rășini epoxidice. Îmbunătățirea legăturilor dintre fibrele naturale și matricile polimere pot determina un transfer de efort mecanic mai bun în structura materialului, diminuând numărul de fracturi. Compozitele obținute din fibre de sisal tratat chimic au avut rezistența la rupere mai mare comparativ cu cele obținute, în aceleași condiții, din fibră de nucă de cocos [130]. Conform rezultatelor experimentale obtinute, tipul de material, densitatea si directia de încărcare au o influentă destul de mare asupra rezistentei la încovoiere a compozitului. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru compozitele din material textil realizat din fibre modale si bumbac, rezistența la încovoiere fiind maximă, comparativ cu cele obținute din bambus/bumbac și viscoza/bumbac [129].

Proprietățile fizice ale materialelor compozite depind într-o mare măsură de adeziunea materialului polimeric la materialul textil. Datorită diferenței mari între proprietățile chimice și fizice ale materialelor implicate în fabricarea compozitelor, caracteristicile fizice ale acestora pot fi îmbunătățite prin tratamente chimice aplicate materialului textil. S. Luo și W. J. Van Ooij au studiat materiale textile obținute din fibre naturale sau regenerate și fibre sintetice de tip poliamidic, poliesteric sau acrilic, și polimeri sintetici de tip poliuretanici sau derivați vinilici [131]. Aderența dintre fibre și matrice joacă un rol major în determinarea rezistenței interfeței în compozite. Îmbunătățirea proprietăților compozitului prin tratarea suprafeței fibrelor prin oxidare și tratamente în plasmă a condus la o creștere a numărului de grupe funcționale pe suprafață, urmată de o creștere a legăturilor chimice dintre fibrele tratate și matricea polimeră, crescând rezistența la interfața polimer-fibră.

1.3. Concluzii

În prezent există un interes mare pentru folosirea materiilor prime rezultate la prelucrarea anvelopelor uzate, la obținerea de produse noi care, după terminarea duratei de viață, să fie

prelucrate prin metode termice. Astfel se poate face trecerea de la o economie care se dezvoltă liniar la una care se dezvoltă circular, și pot fi reduse substanțial deșeurile.

Materiile prime obținute din anvelope uzate sunt utilizate cu precădere ca materiale de armare pentru fabricarea compozitelor sau ca materii prime în procese termice precum piroliza sau arderea, cu obținerea de fracțiuni lichide și gazoase.

Amestecarea pulberii din cauciuc uzat cu o matrice polimeră curată permite obținerea unor compozite ce pot înlocui produsele obținute numai cu polimeri puri. Produsele care apar după prelucrarea termică au o compoziție neuniformă, în funcție de compoziția inițială a anvelopelor uzate, dar pot fi utilizate direct atât drept carburanți, cât și în amestec cu combustibilii clasici pentru motoarele Diesel.

Materialele compozite obținute prin depunerea de straturi polimere pe materiale textile sunt caracterizate de proprietăți fizico-mecanice deosebite.

Țesăturile din fibre celulozice se comportă bine la solicitări mecanice și pot fi socotite o alternativă la materialele realizate din fibre de sticlă folosite ca pentru compozite. Alte avantaje care merită subliniate ar fi costul relativ scăzut de producție, masa redusă pe unitate de suprafață, aspectul plăcut, rezistența bună la întindere și rupere, non-abrazivitatea, protejarea pielii umane, la care se pot adăuga reciclabilitatea, biodegradabilitatea și sustenabilitatea.

Compozite depuse pe materiale textile din fibre celulozice au fost caracterizate și testate din punct de vedere al utilizării lor ca produse antimicrobiene, materiale pentru obținerea unor senzori, pentru ecranare magnetică și protecție la raze X, sau materiale pentru ambalaje speciale.

Din analiza literaturii de specialitate consultată se pot desprinde câteva concluzii importante, cum ar fi:

- în reciclarea cauciucului principalele realizări se referă la folosirea materialelor componente ca materii prime în procese termice drept carburanți, dar compoziția acestor produse este neuniformă;

- legat de realizarea compozitelor s-au folosit materiale textile ca: bumbac, fibre modale, și amestecuri din bambus-bumbac, viscoză-bumbac, fibre modale-bumbac în proporții de 50/50%, principalele avantaje fiind: costul relativ scăzut, masa redusă pe unitate de suprafață, rezistența ridicată la întindere și rupere, flexibilitate mare. Datorită acestor proprietăți, domeniile posibile de utilizare ale acestor compozite sunt pentru protecție contra radiațiilor electromagnetice, ca și conductori de electricitate, precum și ca produse cu activitate antibacteriană.

Se poate constata că compozite obținute din cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc provenind din anvelope uzate și depuse pe un material textil de natură celulozică (in, cânepă) nu au fost încă studiate. Cercetările realizate și prezentate în această lucrare au urmărit și valorificarea și reducerea cantității mari de anvelope uzate și a deșeurilor textile.

Capitolul 2

MATERIALE UTILIZATE ÎN CERCETĂRILE EFECTUATE

În vederea proiectării și realizării structurilor compozite s-au utilizat materiale textile și produse provenite din reciclarea anvelopelor uzate.

2.1. Materiale textile folosite în cercetare

Materialele textile utilizate în cercetările efectuate sunt țesături din fibre celulozice sau în amestec de fibre naturale și sintetice; fibrele naturale sunt din bumbac, in, cânepă, iută, iar cele sintetice din poliester. Țesăturile utilizate au fost achiziționate de pe piața locală, reprezentând stocuri care ar fi devenit deșeuri textile.

Fibrele din in și cânepă au microstructuri similare, cu diferențe între raportul dintre partea amorfă și cea semicristalină a celulozei și unghiul microfibrilar (definit ca unghiul pe care micro fibrilele îl formează cu axa longitudinală a celulei de celuloză [132-137]. Acești doi parametri precum și compozițiile chimice ale fibrelor explică diferența dintre proprietățile fizice și mecanice ale produselor celulozice [138].

rabelur 2.1. Frincipalete caracteristici ale materialelor textile utilizate in studiu							
Cod	Compoziția materialului	Masa	Grosimea	Densitatea de Desir		nea țesăturii,	
		țesăturii	medie a	lungime a		fire/10 cm	
		(g m ⁻²)	țesăturii	fir	ului		
			(mm)	(te	ex)		
				în	în	în urzeală	în bătătură
				urzeală	bătătură		
Срă	Cânepă 100%	535±34	0,36	100	100	172±10	127±10
Bbc/In	Bumbac (urzeală) și in	133±13	0,27	10x2	40	261±10	194±10
	albit (bătătură)						
In/PES	In (60%) și poliester	195±19	0,37	66,6	68	156±10	130±10
	(40%)						
In	In (100%)	225±23	0,38	68	66,6	159±10	158±10
Iu	Iută (100%)	293±20	0.79	383	432	45±10	45±10
S	Fibră de sticlă (100%)		0,223	65	65	225±10	200±10
PES	Poliester (100%)		0,106	20	20	560±10	440±10
Bbc	Bumbac (100%)	143±14	0,28	34	29	250±10	212±10
Bbc/PES	Bumbac (45%) și poliester (55%)	119±12	0,22	20	34	183±10	160±10

Ţesăturile folosite pentru compozite au caracteristicile prezentate în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Principalele caracteristici ale materialelor textile utilizate în studi
--

În figura 2.1 sunt prezentate imagini ale aspectului țesăturilor cu caracteristicile din tabelul 2.1.

Cercetări privind obținerea unor materiale compozite realizate din materiale textile și cauciuc reciclat



a. Țesătură din cânepă 100%, grad de mărire 1,8x





b. Țesătură din in 100%, grad de mărire 2x



c. Țesătură din bumbac în urzeală și in în bătătură, grad de mărire 5x



e. Țesătură din bumbac 100% albit, grad de mărire 1,7x

d. Țesătură din bumbac 100% imprimat, grad de mărire 5x



f. Țesătură de ambalaj din iută 100%, grad de mărire 1,7x





g. Țesătură din fibre de sticlă, grad de mărire 4,3x

h. Țesătură din poliester colorat în masă grad de mărire 4,3x



i. Ţesătură din bumbac 45% / poliester 55%, grad de mărire 2x

Fig. 2.1. Imagini ale suprafeței țesăturilor utilizate în cercetările efectuate.

2.2. Materiale de tip cauciuc

Prezenta lucrare a urmărit valorificarea superioară a deșeurilor provenite din anvelope uzate. Rezolvarea acestui obiectiv a presupus transformarea prin procedee mecanice a anvelopelor uzate în produse pulverulente. Pulberile astfel obținute permit amestecarea lor în diverse proporții cu alte materiale (lichide sau solide) și utilizarea la obținerea de compozite. Acestea pot fi folosite la confecționarea de produse cu proprietăți mecanice, electrice și termice destinate în special domeniilor industriale, prin combinarea cu alte materiale cu care sunt compatibile. Un astfel de material compatibil cu pulberile este cauciucul. Din categoria cauciucurilor, cauciucul acrilic este ușor prelucrabil prin solvire în solvenți comuni sau prin prelucrare mecano-termică (vălțuire sau extrudare). Compozitele flexibile au fost proiectate ca produse compuse dintr-un material textil peste care s-a depus un strat polimeric. Acesta este constituit în principal din cauciuc în care au fost
dispersate materiale de umplere (pulbere de cauciuc din anvelope uzate și materiale cu proprietăți magnetice de tip magnetită, oțel sau bronz).

2.2.1. Cauciuc acrilic și soluții ale acestuia

Cauciucul acrilic (AR) folosit pe parcursul cercetărilor a fost de tip Nipol^R AR 51 (densitatea $\rho = 1100$ kg m⁻³ la 25 °C, viscozitatea Mooney ML (1+4) la 100°C = 55, temperatura de tranziție sticloasă (Tg) = -4 °C, și a fost obținut de la firma Nippon Zeon Co. Ltd., Tokyo, Japonia.

Soluțiile de cauciuc cu concentrația de 16% au fost obținute prin dizolvarea sub agitare a 16 g de cauciuc acrilic sub formă de peleți cu dimensiuni sub 3 mm/1 mm/1,5 mm în 84 g amestec de solvenți (acetonă/acetat de etil 75g/25g). După dizolvare soluția de cauciuc a fost filtrată pentru a extrage particulele de cauciuc nesolubilizate.

Acetona (punct de fierbere = 56,5°C, ρ = 784 Kg m⁻³) și acetatul de etil (punct de fierbere = 77,1°C, ρ = 902 Kg m⁻³) au fost solvenți de puritate analitică obținuți de la Chemical Company, Iași, România.

Pulberea de cauciuc cu dimensiunea particulelor de până la 100 μ m, conținut de umiditate <0,25%, densitate (ρ) = 1060 Kg m⁻³, a fost obținută prin prelucrare mecanică (polizare) la temperaturi mai mici de 10°C din anvelope de motociclete uzate (cu mult cauciuc natural în compoziție) achiziționate de pe piață locală.

2.2.2. Sinteza particulelor de magnetită (Fe₃O₄)

Magnetita a fost obținută conform literaturii, folosind o rețetă parțial modificată [139]. Astfel, într-o baie de apă încălzită electric, a fost introdus un reactor de sticlă cu 4 gâturi, cu capacitate de 500 ml, echipat cu un agitator mecanic, un condensator descendent, o pâlnie de picurare și o sursă de alimentare cu azot. Într-o primă fază, într-un alt vas echipat ca mai sus, 20 g de sulfat de fier (II) heptahidrat (FeSO₄ x 7H₂O) au fost dizolvate sub agitare rapidă la temperatura camerei în 200 ml apă distilată. După filtrare, soluția a fost depozitată în primul vas. Apoi în al doilea vas s-au introdus 200 ml apă distilată, 25,4 ml soluție de amoniac (NH₄OH 25%) și 40 ml soluție de peroxid de hidrogen H₂O₂ (3%), care s-au omogenizat la temperatura camerei timp de 20 de minute. Soluția de amoniac și soluția de peroxid de hidrogen au fost de puritate analitică și utilizate ca atare. După ce soluția din primul vas a fost încălzită la 80 °C sub agitare puternică, s-a adăugat cu ajutorul pâlniei de picurare a doua soluție în timp de o oră, în porții mici, menținând temperatura de 80 °C. În câteva minute au apărut particule negre de magnetită (Fe₃O₄). După terminarea adăugării celei de a doua soluții, temperatura amestecului a fost ridicată la 90 °C,

menținând-o la această temperatură încă o oră. Suspensia de magnetită a fost păstrată sub agitare timp de 24 de ore, după care s-a sonicat, s-a separat cu ajutorul unui magnet puternic, s-a filtrat și s-a spălat de mai multe ori cu apă distilată. Pentru îndepărtarea urmelor de apă au fost efectuate mai multe spălări cu alcool etilic. Uscarea s-a făcut la 25°C într-un cuptor cu recirculare până la masă constantă. Dimensiunile medii ale particulelor obținute au fost de aproximativ 273 nm [140]. Caracterul superparamagnetic este dat de dimensiunile nanometrice ale particulelor.

2.2.3. Prepararea amestecurilor cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate

Într-un vas cu trei gâturi prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent descendent și termometru, s-a introdus soluția de cauciuc acrilic în amestec acetonă/acetat de etil obținută ca în secțiunea de mai sus. Apoi peste aceasta s-a adăugat pulberea de cauciuc la rapoartele în greutate cauciuc acrilic (AR)/pulbere de cauciuc (PW) (AR/PW 80g/20g) și (AR/PW 60g/40g) și s-a amestecat lent la temperatura camerei timp de o zi.

2.3. Concluzii

Întrucât obiectivul principal al cercetărilor a fost obținerea de materiale compozite noi din care să se realizeze produse care pot veni în contact cu corpul uman, au fost selectate țesături celulozice din in, cânepă, bumbac, comparativ cu țesături din poliester sau amestec de poliester cu bumbac sau in. Țesăturile celulozice sunt biodegradabile, rezistente la solicitări mecanice și creează confort la purtare.

Compozitele flexibile au fost proiectate ca produse compuse dintr-un material textil peste care s-a depus un strat polimeric. Acesta este constituit în principal din cauciuc în care au fost dispersate materiale de umplere (pulbere de cauciuc din anvelope uzate și materiale cu proprietăți magnetice de tip magnetită, oțel sau bronz).

Realizarea materialelor compozite a presupus, în prealabil, pregătirea soluțiilor de cauciuc, sinteza particulelor de magnetită și prepararea amestecurilor din cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope.

Capitolul 3

PROIECTAREA ȘI REALIZAREA UNOR MATERIALE COMPOZITE

3.1. Realizarea compozitelor din materiale textile și cauciuc reciclat

Obținerea structurilor compozite a necesitat o serie de studii preliminare. Acestea au presupus:

- caracterizarea din punct de vedere fizico-chimic a materialelor textile folosite pentru obținerea compozitelor;

- caracterizarea din punct de vedere fizic a materialelor de tip cauciuc (pulberi de cauciuc obținute din anvelope uzate, a cauciucului acrilic și a soluțiilor acestuia), cu aceste materiale s-au preparat mai multe compoziții, la rapoarte cauciuc acrilic - pulbere de cauciuc pentru alegerea variantei optime utilizabilă în procesul de acoperire;

- sinteza și caracterizarea fizico-chimică a particulelor de magnetită.

Caracteristicile materialelor textile au fost prezentate în Capitolul 2. Pulberea de cauciuc (figura 3.1.b) a fost obținută conform descrierii din Capitolul 2, la temperaturi sub 10°C, prin polizare din anvelope uzate de motociclete. Dimensiunile particulelor de cauciuc reciclat obținute conform metodologiei prezentată în Capitolul 2 sunt cuprinse între 0,01 mm și 0,1 mm și au fost măsurate cu un microscop digital VT-101. Amestecul de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc a fost realizat într-un vas cu trei gâturi prevăzut cu agitator mecanic. Suspensia astfel obținută a fost depusă peste țesătura din bumbac (figura 3.1.a), rezultând grosimile dorite pentru fiecare compozit. Pentru depunerea amestecului de cauciuc pe materialul textil s-au folosit două metode: pentru compoziții care conțin o cantitate mare de pulbere s-a utilizat un aplicator cu film reglabil, iar pentru soluții de cauciuc și compoziții care conțin cantități mici de pulbere s-a utilizat un calandru de construcție proprie (figura 3.2).



Fig. 3.1.a. Țesătura din bumbac (cod Bbc), b. Pulbere de cauciuc (cod PW).

Particulele de pulbere și structura țesăturii înregistrate cu ajutorul unui microscop digital sunt prezentate în figura 3.3.

Spațiile dintre firele de urzeală și bătătură care alcătuiesc țesătura (figura 3.3.b) facilitează pătrunderea amestecului de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc, contribuind la creșterea adeziunii amestecului la materialul țesăturii, urmată de îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice ale compozitului.



Fig. 3.2. Calandru de construcție proprie.



Fig. 3.3. Imaginea pulberii de cauciuc înregistrată cu microscopul digital (a). Aspectul microscopic al țesăturii din bumbac (b).

Experimentările preliminare de obținere a compozitelor au urmărit să se stabilească raportul optim între componentele stratului de acoperire din cauciuc AR/PW. Rezultatele experimentărilor sunt prezentate în tabelul 3.1. După cum se poate observa din figurile 3.4-3.13 aspectul suprafeței compozitului depinde de cantitatea de pulbere din amestec și de dimensiunea particulelor pentru cele două tipuri de material textil (bumbac 100% și poliester 55%/ bumbac 45%). În studiile efectuate s-a observat că aspectul compozitelor obținute pe material textil din bumbac și poliester-bumbac la un raport cauciuc acrilic/ pulbere de cauciuc (80/20) a fost mult mai uniform comparativ cu compozitele obținute la alte rapoarte. Cele două tipuri de materiale textile folosite la realizarea compozitelor au fost alese datorită rezistenței și flexibilității ridicate, cumulate cu proprietățile de compatibilitate cu corpul uman.

Tipul materialului	Masa	Grosimea	Compoziția	Duritatea	Aspectul
	g m ⁻²	(mm)	filmului	filmului	stratului de
			(%)	(Shore A)	acoperire
Ţesătură din bumbac 100%	143±14	0,28	-	-	-
Compozit pe țesătură din	750±10	0,70	AR/PW	83	Neted
bumbac 100%			(80/20)		
Compozit pe țesătură din	1186±13	1,23	AR/PW	82	Rugos
bumbac 100%			(60/40)		
Ţesătură din poliester 55%	119±12	0,22	-	-	-
și bumbac 45%					
Compozit pe țesătură din	710±9	0,76	AR/PW	81	Neted
poliester 55% și bumbac			(80/20)		
45%					
Compozit pe țesătură din	1225±12	1,37	AR/PW	80	Rugos
poliester 55% și bumbac			(60/40)		
45%					

Tabelul 3.1. Caracteristici fizice ale țesăturilor și compozitelor

O variantă de material compozit obținută pe material textil din bumbac cu pulbere de cauciuc de dimensiuni fine este prezentată în figura 3.4. În urma studiilor efectuate s-a stabilit raportul optim în greutate cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc, acesta fiind AR/PW (80/20), care asigură o distribuție uniformă a pulberii fine de cauciuc în masa de acoperire.



Fig. 3.4. Imagini ale suprafeței compozitului din material textil din bumbac, cauciuc acrilic și pulbere fină de cauciuc din anvelope uzate cu proporții de AR/PW 80/20, : a – fața epruvetei; b - spatele epruvetei.

În cadrul cercetărilor s-au realizat compozite prin depunerea amestecurilor de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc cu dimensiuni diferite ale particulelor, pe materiale textile din bumbac, in, cânepă, iută. De asemeni, s-au realizat și compozite care conțin în structura lor pulbere de magnetită sau pulberi metalice (pulbere de oțel sau bronz), materiale care conferă proprietăți magnetice sau diamagnetice.

Imaginile din figurile: 3.4 și 3.5 reprezintă compozite în care s-au utilizat țesături din bumbac peste care s-au depus amestecuri de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc cu dimensiuni fine, sub 100 µm și grosiere, cuprinse între 100 µm și 500 µm,.



a – fața epruvetei

B – spatele epruvetei

Fig. 3.5. Compozit realizat pe material textil din bumbac, cauciuc acrilic și pulbere grosieră de cauciuc din anvelope uzate cu proporții de AR/PW (80/20): a – fața epruvetei; b - spatele epruvetei.

Așa cum se poate observa în cazul compozitului obținut din pulberi fine de cauciuc cu dimensiuni sub 100 μ m, aspectul suprafeței este relativ uniform (figura 3.4), în timp ce pentru compozitul obținut din pulberi grosiere de cauciuc cu dimensiuni cuprinse între 100 μ m și 500 μ m,

pe același tip de materiale, particulele de cauciuc sunt distribuite neuniform (figura 3.5). În ambele cazuri stratul de cauciuc nu a străpuns materialul textil (figura 3.4.b și figura 3.5.b).

Compozitele obținute pe materiale textile din in, cânepă sau iută sunt prezentate în continuare. În figura 3.6 este reprezentat un compozit realizat pe materiale din in cu particule grosiere, respectiv particule fine de cauciuc dispersate în soluția de cauciuc acrilic. În figurile 3.7 și 3.8 sunt prezentate compozite realizate pe din cânepă și respectiv iută, cu particule grosiere și fine de cauciuc. Pentru toate experimentele varianta optimă a fost AR/PW (80/20).



Fig. 3.6. Compozit realizat pe material textil din in cu: (a) particule grosiere de cauciuc și (b) particule fine de cauciuc dispersate în soluția de cauciuc acrilic cu proporții de AR/PW (80/20).

a.



Fig. 3.7. Compozit realizat pe material textil din cânepă la un raport AR/PW (80/20): (a) particule grosiere de cauciuc și (b) particule fine de cauciuc dispersate în soluția de cauciuc acrilic



Fig. 3.8. Compozit pe material textil din iută la un raport AR/PW (80/20): (a) particule fine de cauciuc și (b) particule grosiere de cauciuc, dispersate în soluția de cauciuc acrilic.

În figura 3.8 se poate observa aspectul rugos al suprafeței epruvetelor de compozit, grosimea epruvetei fiind de: 1,12 mm pentru particule fine de cauciuc (a), și 1,34 mm pentru particule grosiere de cauciuc (b).

Din cele patru tipuri de materiale textile folosite la realizarea compozitelor se observă că distribuția cea mai uniformă a stratului de cauciuc s-a obținut pe țesătura din bumbac. Prin aplicarea unor grosimi diferite ale soluției de cauciuc pe țesătura din bumbac și uscarea probelor la temperatura camerei (24 °C) s-au obținut epruvete de material compozit cu grosimi de 0,38 mm (figura 3.9.a), 0,54 mm (figura 3.9.b), 0,65 mm (figura 3.10.a) și 1,38 mm (figura 3.10.b), grosimea țesăturii fiind de 0,28 mm. Grosimile diferite ale probelor generează în compozite, caracteristici mecanice, electrice și termice diferite care permit utilizarea lor ca izolatori în industria electrică și electrotehnică sau ca materiale pentru izolare termică. Pe de altă parte, compozitele care conțin pulberile de cauciuc cu dimensiuni mari și neregulate la distribuția stratului de cauciuc pe suprafața materialului textil vor putea fi utilizate ca materiale de izolare fonică (o nouă direcție de cercetare).



Fig. 3.9. Compozit pe țesătură din bumbac, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc cu proporții de AR/PW (80/20), cu grosimea de (a) 0,38 mm și (b) 0,54 mm cu distribuție uniformă a stratului de cauciuc.



Fig. 3.10. Compozit pe material textil din bumbac, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc cu proporții de AR/PW (80/20), cu grosimea de (a) 0,65 mm și (b) 1,38 mm cu distribuție uniformă a stratului de cauciuc.

Pentru a evidenția modul în care au fost obținute compozitele, în figurile 3.11 și 3.12 sunt prezentate zonele de graniță dintre materialul textil și amestecul de cauciuc. Se poate observa că stratul de cauciuc migrează în golurile dintre firele țesăturii. Acest fapt contribuie la consolidarea firelor concretizată în îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitului comparativ cu materialul textil.





Fig. 3.11. Zona de graniță a compozitului din material textil din bumbac, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc cu proporții de AR/PW (80/20).

Fig. 3.12. Zona de graniță a compozitului din material textil din in, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc cu proporții de AR/PW (80/20).

Din analiza vizuală a epruvetelor de compozit s-a constatat că defectele țesăturii (variația desimii, rărituri, lipsa sau îngroșările firelor) se transmit în majoritatea lor la suprafața și în structura compozitului (figura 3.13).



Fig. 3.13. Defectele compozitului: (a) partea neacoperită cu cauciuc și (b) partea acoperită cu cauciuc.

3.2. Realizarea compozitelor cu proprietăți magnetice

Folosirea particulelor de magnetită, oțel sau bronz în structura unor compozite pe bază de materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate a urmărit obținerea de materiale destinate utilizării în domenii speciale ca: ecranare magnetică și electrostatică, protecția mediului sau medicină.

Soluția de cauciuc a fost obținută prin dizolvarea cauciucului acrilic sub agitare puternică la temperatura camerei într-un amestec de solvenți (acetonă/acetat de etil) la un raport în greutate de 75/25 g/g acetonă/acetat de etil, la o proporție în greutate solvent/AR de 84/16 g/g (conform descrierii din Capitolul 2).

Într-un vas cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent descendent și agitator mecanic s-a introdus soluția de cauciuc acrilic în amestec acetonă/acetat de etil. Peste aceasta s-au adăugat particulele de magnetită (figura 3.14), oțel (figura 3.15) sau bronz (figura 3.16) și pulberea de cauciuc, la diverse rapoarte în greutate cauciuc și pulbere de cauciuc (99,5%, 99%, 98%, 97%) / particule de magnetită (0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 3%) sau cauciuc și pulbere de cauciuc (92,5%, 81%, 72%, 62,5%, 55%) / particule de oțel (7,5%, 19%, 28%, 37,5%, 45%) și s-au amestecat lent la temperatura camerei, timp de o zi. S-a amestecat până când compoziția s-a omogenizat și a devenit uniformă ca aspect. Apoi amestecul de cauciuc acrilic, pulbere de cauciuc din anvelope uzate și pulbere de magnetită sau oțel a fost depus pe materialul textil pentru a se obține materiale magnetice flexibile. Grosimi diferite au fost obținute folosind un aplicator de film reglabil. Compozitele au fost uscate la temperatura camerei și apoi într-o etuvă cu recirculare de aer, până la masă constantă.

Din imaginile prezentate în figurile 3.14-3.16 se poate observa că pulberea de magnetită are dimensiuni mai mici decât pulberile metalice (oțel, bronz). Acest lucru este o consecință a modului de obținere (pulberea de magnetită este obținută printr-un proces chimic de precipitare, iar pulberile metalice au fost obținute prin procedee mecanice de mărunțire).



Fig. 3.14. Imagine SEM pentru pulberea de magnetită



Fig. 3.15. Pulbere de oțel.

Fig. 3.16. Pulbere de bronz.

Aceste pulberi au fost utilizate la obținerea unor compozite flexibile pe materiale textile. În figura 3.17 este prezentat un compozit pe țesătură din bumbac care conține în structura lui particule de bronz, iar în figura 3.18 compozitul conține pe lângă particule de bronz și particule de magnetită,

materialul textil fiind același, din bumbac 100%, la un raport cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc AR/PW (80/20).



Fig. 3.17. Compozit cu particule de bronz pe țesătură din bumbac la un raport cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc AR/PW (80/20).



Fig. 3.18. Compozit cu particule de bronz și de magnetită pe țesătură din bumbac la un raport cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc AR/PW (80/20).

În figura 3.19 este prezentat un compozit pe țesătură din bumbac pe bază de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc la un raport AR/PW (80/20), care conține 7,5% pulbere de oțel. Se poate observa în structura compozitului prezența unor particule de oțel cu dimensiuni diferite între ele.



Fig. 3.19. Compozit pe țesătură din bumbac pe bază de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc la un raport AR/PW (80/20), ce conține 7,5% pulbere de oțel.

În figura 3.20 sunt prezentate două compozite pe suport textil din bumbac pe bază de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc la un raport AR/PW (80/20), care conțin primul 3% pulbere de magnetită și 10% pulbere de bronz, iar celălalt cu numai 10% pulbere de bronz. Se poate observa

o uniformitate mai mare a stratului de acoperire în cazul în care acesta conține bronz și magnetită comparativ cu cel care conține numai pulbere de bronz. Particulele fine de magnetită contribuie la repartizarea uniformă a stratului. Același tip de aspect poate fi remarcat și în cazul compozitului depus pe țesătură din iută (figura 3.21).



Fig. 3.20. Compozit pe țesătură din bumbac pe bază de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc la un raport AR/PW (80/20), care conține: (a) 3% pulbere de magnetită și 10% bronz și (b) 10% pulbere de bronz.



Fig. 3.21. Compozit pe țesătură din iută pe bază de cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc la un raport AR/PW (80/20), care conține: (a) 3% pulbere de magnetită și 10% bronz și (b) 10% pulbere de bronz.

Compozitele prezentate mai sus au fost testate din punct de vedere mecanic, chimic, electric și termic. Rezultatele acestor evaluări sunt prezentate în Capitolele 5 și 6.

3.3. Concluzii

Datele de caracterizare obținute pentru compozitele cu conținut de materiale cu proprietăți magnetice sugerează că acestea pot fi folosite în diverse domenii tehnice. Datorită proprietăților antimicrobiene ale bronzului, compozitele care conțin particule de bronz pot fi utilizate ca materiale destinate domeniului medical. În prezent, când este necesară protejarea împotriva poluării cu radiații electromagnetice, compozitele cu conținut de magnetită, oțel sau bronz pot absorbi aceste radiații.

În funcție de caracteristicile materialului textil o parte din compoziția stratului de acoperire intră în spațiile dintre fire îmbunătățind caracteristicile mecanice ale compozitului. Astfel interpătrunderea determină o comportare diferită la rupere pe o direcție preferențială a compozitului sugerând posibilitatea folosirii în industria ambalajelor.

Pentru unele compozite, aspectul pe fața acoperită sugerează o patină "vintage" de tip piele ce ar putea fi utilizată la realizarea de produse din industria modei. Acest lucru este posibil pentru că materialele textile din fibre celulozice de bumbac, in sau cânepă asigură confort la purtare, stratul de cauciuc nestrăbătând întreaga grosime a țesăturii.

Materialele compozite care conțin particule de bronz pe țesătură din bumbac pot servi atât drept conductori de electricitate precum și ca produse cu activitate antimicrobiană.

Compozitele cu conținut de pulberi metalice de oțel sau bronz pot servi ca materiale de ambalare pentru componente electronice de tip FET (tranzistor cu efect de câmp) sau de tip MOS-FET (metal oxid semiconductor-FET) și alte componente care impun protecția la sarcini electrice pe durata manipulării.

În urma rezultatelor mai bune obținute pe materiale textile din bumbac, in, cânepă și iută, cercetările s-au axat, în continuare, doar pe utilizarea lor în realizarea materialelor compozite.

Capitolul 4

METODE DE ANALIZĂ A MATERIALELOR TEXTILE ȘI A STRUCTURILOR COMPOZITE

Tema și obiectivele tezei impun analiza unor aspecte care vizează caracterizarea materialelor textile și a compozitelor din punct de vedere morfologic, mecanic, termic și electric.

4.1. Metode de analiză a materialelor textile

a. Comportamentul electric

Comportamentul electric al structurilor țesute depinde de natura și structura acestora, de compoziția chimică a elementelor din care este alcătuită, de higroscopicitatea fibrelor, cât și de parametrii fizici ai mediului de utilizare (umiditatea, temperatură etc.). Astfel, materialul se va comporta ca un grup rezistență-capacitate electrică RC în care comportamentul capacitiv va depinde de umiditatea probei și va scădea odată cu creșterea umidității. Aceasta sugerează că materialul se va electriza mai ușor în mediu uscat, indiferent de structura lui chimică. În condițiile în care umiditatea este mare, pentru produse ce conțin cantități mari de fibre naturale (cu potențial ridicat de absorbție a umidității) acestea se vor comporta ca un grup RC cu componentă rezistivă mare. Acest fapt face ca materialul să se electrizeze ușor. Pentru aceste produse comportamentul electric poate fi asimilat cu grupul RC prezentat în figura 4.1.



Fig. 4.1. Grup RC cu componenți cu rezistivitate înaltă și capacitate scăzută.

Evaluarea comportării electrice a țesăturilor studiate a fost realizată folosind permitivitatea electrică relativă. Permitivitatea electrică relativă permite compararea caracteristicilor electrice ale diverselor probe cu caracteristicile electrice ale aerului sau vidului. Ea indică de câte ori forța electrică de interacțiune măsurată în vid este mai mare decât cea măsurată în prezența probei testate. Permitivitatea electrică a vidului sau a aerului este constantă universală și are valoarea de 8,85.10⁻¹² F/m. Permitivitatea electrică relativă a aerului este 1,00059 (mărime adimensională), considerând că proprietățile electrice ale aerului sunt la fel ca ale vidului.

Materialele textile analizate au fost folosite ca dielectric pentru un condensator cu configurație geometrică de tip dreptunghi : A— electrod cu suprafața de 35980 mm² (lungimea: 257 mm; lățimea: 140 mm) și g — grosimea țesăturii în mm.

Schema instalației de măsurare a capacității electrice în care materialul analizat reprezintă echivalentul unui condensator este prezentată în figura 4.2. Măsurarea capacității s-a realizat cu aparatul Ultra-precision Capacitance Bridge AH 2700 A (ANDEEN-HAGERLING – 50 Hz-20 kHz), (figura 4.3).





Fig. 4.2. Schema electrică a instalației de măsurare a capacității, (Cx).

Fig. 4.3. Aparatul ANDEEN-HAGERLING – 50 Hz-20 kHz.

Permitivitatea electrică a fost calculată cu relația următoare:

$$\xi = \frac{c \cdot g}{A} \tag{4.1}$$

unde: ξ este permitivitatea electrică, F/m;

- c capacitatea electrică, F;
- g grosimea țesăturii în mm;
- A suprafața probei dintre electrozi, mm².

Permitivitatea electrică relativă (ξ_r) poate fi calculată astfel [110]:

$$\xi_r = \frac{C \cdot g}{\xi_0 \cdot A} \tag{4.2}$$

unde: C este capacitanța electrică a materialului, F;

- g grosimea probei, mm;
- ξ_0 permitivitatea electrică a vidului, F/m;

A - aria probei de sub electrod, mm^2 .

Rezistența electrică este una dintre caracteristicile fizice ale materialelor influențată de higroscopicitate. Aceasta se măsoară cu Digital Multimeter DUW.

b. Măsurătorile dielectrice

Măsurătorile dielectrice au fost înregistrate cu un dispozitiv Novocontrol Concept 40 Broadband Dielectric Spectrometer (Germania) aflat în dotarea Institutului de Chimie Macromoleculară P. Poni Iași. Probele cu grosimi de până la 1mm au fost plasate între doi electrozi cu diametrul de 20 mm acoperiți cu aur, iar măsurătorile au fost efectuate în atmosferă de azot uscat. Frecvența câmpului electric alternativ a fost aplicată cu un analizor de frecvență de înaltă performanță Alpha-A între 1 Hz și 1 MHz. Temperatura a fost controlată cu mare precizie cu un aparat de tip Novocontrol Quatro Cryosystem pe un interval de temperatură cuprins între 100 °C și 80 °C, la o viteză de încălzire de 2°C min⁻¹.

c. Măsurarea cristalinității celulozei

Întrucât s-a avut în vedere asigurarea unui anumit grad de confort la contactul compozitului cu corpul uman s-au luat în studiu, pentru viitoare suporturi din materiale textile, țesături cu conținut de fibre celulozice, cristalinitatea lor fiind importantă. Astfel, valorile ridicate ale cristalinității suporturilor din materiale textile vor influența pozitiv caracteristicile fizico-mecanice ale compozitelor rezultate. Analiza cristalinității devine necesară atunci când se urmărește obținerea unor compozite destinate funcționării în condiții de solicitări mecanice mari. Cristalinitatea fibrelor din țesăturile a fost studiată prin difractometrie cu raze X de unghi larg (WAXD), utilizând un difractometru tip Bruker AD8 Advance (Germania) la 40 kV și 40 mA. Modelele WAXD au fost obținute folosind radiația monocromatică CuKa (k = 0,1541 nm) în intervalul unghiului de difracție 20 (unghiul Bragg) de la 4 grade la 50 grade, la temperatura și umiditatea camerei. Cristalinitatea celulozei s-a determinat prin separarea vârfurilor specifice fazelor cristaline și amorfe din întregul grafic. Pentru aceasta s-a utilizat programul de deconvoluție "Peak Separation" de la Netzsch-Germania, fiecare semnal fiind separat folosind profilul pseudo-Voigt (semnal constituit prin sumarea profilului Gaussian și a profilului Cauchy). Gradul relativ de cristalinitate prezentat sub formă de indice de cristalinitatea (Ic) s-a calculat folosind ecuația următoare [141,142]:

$$I_{c}(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} x100$$
(4.3)

unde:

 I_{002} este intensitatea maximă la vârful de cristalinitate 002 (20 variază de la 22,46 la 22,86 grade);

 I_{am} - intensitatea maximă a vârfului amorf (20 variază de la 16.04 la 16.58 grade).

Cristalinitatea (Cr) a fost obținută din raportul dintre aria specifică vârfului cristalin situat pentru 20 în intervalul 22,46 și 22,86 grade, și aria totală.

$$C_r = \frac{A_c}{A_c + A_a} x100 \tag{4.4}$$

unde:

A_c este aria de sub vârful cristalin (2θ variază de la 22,46 până la 22,86 grade);

 A_a - aria zonei amorfe (2 θ variază de la 16,05 până la 16,58 grade).

Fiecărui tip de fibră îi corespunde un unghi specific 20.

Conform datelor din literatură, indicele de cristalinitate poate fi folosit pentru a indica ordinea cristalinității și nu cristalinitatea regiunilor cristaline [143].

d. Caracterizarea din punct de vedere al structurii chimice

Caracterizarea din punct de vedere al structurii chimice a materialelor utilizate s-a făcut cu ajutorul spectrelor în infraroșu (FT-IR) utilizând un spectrometru tip Vertex 70 (Brüker—Germany) pe discuri de KBr sau un dispozitiv ATR-IR anexat acestuia. Spectrele FT-IR au fost înregistrate în domeniul de 4000–500 cm⁻¹, cu o rezoluție de 4 cm⁻¹.

e. Studiul morfologic al materialului textil și al compozitelor

Studiul morfologic al materialelor textile și al compozitelor a fost realizat prin examinare vizuală cu ajutorul unui microscop tip VT101 (ViTiny USA) și prin analiza imaginilor de microscopie electronică de scanare (SEM), obținute cu aparatul SEM/ESEM-EDAX-QUANTA 200. Parametrii de lucru au fost: 20 kV tensiune de accelerare, vid înalt și mărire maximă de 2500x.

4.2. Metode de analiză a materialelor compozite

a. Analiza densității particulelor solide de cauciuc

Densitatea particulelor solide de cauciuc (cu dimensiuni sub 100 μm) s-a determinat cu ajutorul picnometrului și a balanței digitale, în concordanță cu ASTM D854 – 14 [144].

Pentru analiza densității particulelor solide de cauciuc s-a folosit formula:

$$d_{s} = m_{s} / (m_{a} + m_{s} - m_{as}) \cdot d_{a}$$
(4.5)

unde: d_s este densitatea corpului studiat;

m_s - masa corpului studiat;

ma - masa picnometrului umplut cu apă distilată;

m_{as} - masa picnometrului care conține corpul studiat și în rest este umplut cu apă distilată;

d_a - densitatea apei.

b. Determinarea gradului de absorbție al apei

Gradul de absorbție al apei (ΔM) pentru pulberea de cauciuc a fost calculat ca diferență între masa probei umede și masa inițială a probei uscate cu următoarea relație:

$$\Delta M = \frac{m_f - m_o}{m_o} \times 100 \tag{4.6}$$

unde:

 ΔM este gradul de absorbție al apei;

m_o _ masa inițială a probei uscate;

m_f - masa probei umede.

c. Măsurarea capacității de deformare a produselor

Caracterizarea din punct de vedere mecanic (rezistență la întindere și alungire la rupere) a țesăturilor și a compozitelor (pe direcția urzelii și a bătăturii) a fost efectuată folosind un dinamometru tip TINIUS OLSEN Tester H5 K-T (Marea Britanie) conform standardului ASTM D 5035 [145], la 25 °C, umiditate relativă de 35%, prin înregistrarea curbei forță – alungire. Toate măsurătorile au fost efectuate după 24 de ore de condiționare a mostrelor [146]. Rezultatul măsurătorilor a fost luat ca medie a 10 probe. Pentru țesături și compozite, epruvetele cu 250 mm lungime și 25 mm lățime au fost prinse în clemele dinamometrului, distanța dintre cleme fiind de 200 mm și s-a folosit o bandă moale de aluminiu cu 1 mm grosime pentru a evita deteriorarea cauzată de prindere. Viteza de deplasare a clemei mobile s-a reglat astfel încât durata ruperii să fie de 20 ± 3 s.

Rezistența la întindere a țesăturilor și a compozitelor a fost determinată prin analiza factorului lucrului mecanic. Acesta se calculează cu relația (4.7) [147]:

$$f_L = \frac{L_{mr}}{P_r \cdot A_r} \tag{4.7}$$

unde:

f_L este factorul lucrului mecanic la rupere;

L_{mr} - lucrul mecanic real, N. m;

P_r - forța de rupere, N;

Ar - alungirea absolută la rupere, m.

Lucrul mecanic ideal reprezintă produsul dintre forța de rupere și alungirea la rupere. Lucrul mecanic real este energia consumată pentru deformarea până în momentul ruperii și este dată de suprafața de sub curba efort-alungire.



Fig. 4.4. Variația factorului lucrului mecanic la rupere: R-rezistența la rupere, Ar- alungirea la rupere, Pr- forța de rupere, fL- factorul lucrului mecanic la rupere.

Teoretic, pentru un produs care are o comportare ce respectă legea lui Hooke, curba efortalungire este o dreaptă care trece prin origine și împarte suprafața în două (figura 4.4) [147]. Pentru o comportare ideală factorul lucrului mecanic la rupere are valoarea 0,5.

d. Măsurarea durității compozitelor

Duritatea Shore A a fost înregistrată cu un durometru VEB Thüringer Industriewerk Rauenstein (Germania) folosind ASTM D2240 și scara standard A Shore Type. Valorile au fost obținute ca medie a cinci măsurători [148]. În funcție de valoarea durității suprafeței compozitelor se poate alege destinația lor de utilizare.

e. Măsurarea capacității de magnetizare a magnetitei, a oțelului și a compozitelor

Magnetita și compozitele magnetice materiale textile/cauciuc/nanoparticulele de Fe₃O₄/pulbere de cauciuc din anvelope uzate au fost evaluate din punct de vedere al capacității de magnetizare (M emu/g) cu un magnetometru de vibrație de tip Lakeshore VSM 7400, la temperatura camerei (25 °C) prin aplicarea unui câmp magnetic variind între -30.000 la 30.000 Oe (Oersted), cu un pas de 50 Oe. Sistemul digital de măsurare al aparatului a fost folosit pentru a caracteriza variația magnetismului. Proprietățile magnetice ale compozitelor influențează comportarea lor în câmpuri electromagnetice determinând deciziile de utilizare.

f. Metode de analiză a comportamentului termic al materialului textil și al compozitelor din material textil, cauciuc acrilic și pulberi din anvelope

Comportamentul termic al structurilor textile și al compozitelor a fost studiat prin analiza termogravimetrică (TG) folosind aparatul STA 449 F1 Jupiter (Netzsch-Germania) din dotarea Institutului de Chimie Macromoleculară P. Poni Iași. Evaluarea comportării termice a compozitelor obținute permite stabilirea domeniilor de utilizare a acestora. Experimentele s-au desfășurat între intervalul de temperatură 25°C și 600°C, la diverse viteze de încălzire, în prezența azotului ca agent de purjare. Probele cântărind între 8-12 mg au fost introduse în creuzete ceramice de oxid de aluminiu (Al₂O₃) și supuse degradării termice. Gazele degajate în timpul descompunerii termice a fibrele sau compozitelor au fost transferate în timp real printr-o linie de transfer din politetrafluoretilenă, cu lungimea de 1 m și 1,5 mm diametru (încălzită la 190 °C) la spectrometrul FT-IR (Vertex 70—Brüker, Germania) echipat cu un modul extern de analiză termogravimetrică cuplată cu spectroscopie de infraroşu (TG-FT-IR), prevăzut cu MCT (un detector mercur-telurură de cadmiu), și răcit cu azot lichid. Spectrele FT-IR înregistrate în coordonate 3D au fost prelucrate cu programul OPUS 6.5 (Brüker, Germania). O altă parte din gazele rezultate în procesul de degradare termică au fost transferate printr-o capilară din cuarț cu diametrul de 75 µm, încălzită la 290 °C, la un spectrometru de masă (MS) de tip Aëolos OMS 403C (Netzsch- Germania). Parametrii de operare ai spectrometrului de masă au fost: ionizarea cu electroni cu energie de 70 eV

și vid cu valoarea de 10^{-5} mbar. Înregistrarea datelor s-a făcut pe un interval de unități atomice de masă m/z = 1–200, cu un timp / ciclu de aproximativ 100 s. Identificarea structurii chimice a gazele degajate s-a făcut folosind ca referință spectrele MS disponibile în bibliotecile spectrale NIST MS Search 2.0 și baza de date NIST.gov.

Procesele de degradare termică a țesăturilor și a compozitelor pot fi evaluate folosind analiza termogravimetrică (TGA). Pentru analiza cinetică, se poate presupune următoarea schemă generală de proces:

$$A \rightarrow B_{lichid sau solid} + C_{gaz}$$
 (4.8)

unde:

A este produsul supus degradării termice;

B - reziduul lichid sau solid;

C - gazele degajate în urma degradării termice.

Forma generală pentru ecuația care descrie acest tip de degradare termică eterogenă se poate scrie astfel:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \tag{4.9}$$

unde:

 α , *t*, se referă la gradul de conversie pe întreaga perioadă de timp a descompunerii termice;

 $f(\alpha)$ este modelul de reacție în funcție de mecanismul de degradare termică (independent de temperatură și dependent de mecanismul de reacție al degradării termice);

K(T) este constanta de viteză;

T - temperatura.

Parametrii cinetici au fost obținuți din date neizoterme.

Gradul de conversie (α), în timpul degradării termice, reprezintă cantitatea de material solid transformată în timpul t și poate fi descrisă ca o funcție depinzând de masa inițială a probei (m_i), de masa înregistrată la timpul t de degradare (m_t) și de masa finală la sfârșitul procesului (m_f):

$$\alpha = (m_i - m_f) / (m_i - m_f)$$
(4.10)

În general constanta de reacție este definită de ecuația lui Arrhenius și are următoarea formă:

$$K(T) = A \,\mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4.11}$$

unde:

A este factorul pre-exponențial (\min^{-1}) ;

 E_a – energia aparentă de activare (kJ/mol);

T – temperatura absolută (K);

R – constanta universală a gazelor (8.314 J/mol K).

Combinând ecuațiile de mai sus se obține:

$$\frac{d\alpha}{dT} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha)$$
(4.12)

unde:

 $d\alpha/dT$ este viteza de conversie.

Dacă experimentele de descompunere termică decurg în condiții neizotermice pentru un program de încălzire liniar se obține:

$$d\alpha/dt = \beta \, d\alpha/dT \tag{4.13}$$

Acest fapt permite ca ecuația generală a descompunerii termice să poată fi scrisă astfel:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha)$$
(4.14)

După integrare ecuația de mai sus capătă următoarea formă:

$$f(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T e^{\frac{Ea}{RT}} dT$$
(4.15)

unde:

 T_o este temperatura la $\alpha = 0$;

T - temperatura la maximul degradării în curba derivatei pierderilor de masă (DTG).

Literatura de specialitate prezintă o serie mare de forme de ecuații pentru funcția de conversie, ecuații specifice unor modele diferite de procese de degradare termică [150-152].

Funcțiile specifice utilizate pentru modelele ce decurg într-o singură etapă a degradării termice [153,154] au următoarele forme:

- modelul cu difuzie tridimensională, Ginstling D4:

$$f(\alpha) = 3/2[(1-\alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$$
(4.16)

- modelul de reacție tip Avrami-Erofeev An:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}}$$
(4.17)

unde: n este un parametru constant și α este gradul de conversie,

- modelul cu ordin de reacție $n_{\rm th}$ Fn:

$$\mathbf{f}(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{4.18}$$

unde: n este ordinul de reacție.

g. Metode de analiză a comportării la ardere în aer a compozitelor

Procesul de degradare termică a compozitelor și a elementelor componente ale acestora în aer s-a studiat și prin analiza naturii chimice a gazelor ce se degajează la ardere. În figura 2.5 este

prezentată instalația de ardere compusă dintr-un tub reactor de cuarț cu diametrul de 52 mm și lungimea de 200 mm, un sistem de alimentare cu aer și un încălzitor electric [155].



Fig. 4.5. Instalația de ardere.

Suportul din material textil, compozitul și particulele PW au fost plasate între doi electrozi în centrul tubului de cuarț. În prima fază, tubul de cuarț a fost purjat cu azot timp de 30 de minute la un debit de 0,5 l pe minut pentru a îndepărta atmosfera inițială și apoi a fost introdus aer în tub la un debit de 1 litru pe minut. Probele plasate în interiorul tubului de cuarț au fost apoi arse în fluxul de aer la o temperatură de 500 °C-550 °C folosind un arc electric. Temperatura a fost înregistrată cu termocuplu fier/constantan pe toată perioada de ardere. Gazele degajate sunt transportate printr-un tub metalic către unitatea spectrometrului de masă (MS) și identificate prin comparație cu datele din literatură NIST.gov [156].

4.3. Concluzii

Metodele de analiză a materiilor prime folosite la obținerea compozitelor sunt necesare pentru stabilirea caracteristicilor impuse de condițiile în care acestea vor fi utilizate. Astfel densitatea și dimensiunile particulelor de cauciuc din anvelope uzate influențează distribuția lor în masa compozitului determinând domeniul de utilizare.

Caracteristicile fizico-mecanice ale compozitelor rezultate sunt influențate de structura materialului textil.

Cunoașterea caracteristicilor electrice ale suporturilor din materiale textile și ale celorlalte materiale din structura compozitelor permite folosirea compozitelor obținute ca materiale pentru industria electrică și electrotehnică.

Analiza termică a materiilor prime din structura compozitelor și a acestora confirmă posibilitatea utilizării lor ca materiale de izolare termică.

Capitolul 5

CARACTERIZAREA CHIMICĂ, FIZICO-MECANICĂ ȘI DIN PUNCT DE VEDERE ELECTRIC A ELEMENTELOR COMPONENTE ȘI A COMPOZITELOR PROIECTATE

Caracterizarea chimică, fizico-mecanică și din punct de vedere electric a elementelor componente ale compozitelor este necesară deoarece influențează proprietățile compozitelor iar acestea, la rândul lor, determină domeniile lor de utilizare.

Metodologia de caracterizare a țesăturilor și a compozitelor proiectate a fost prezentată în Capitolul 4.

5.1. Testarea și caracterizarea materialelor textile

Caracterizarea materialelor textile utilizate în cercetare este necesară pentru a evalua influența lor asupra proprietăților compozitelor obținute. Ca suport textil pentru compozite s-au ales țesături cu conținut celulozic deoarece acestea pot asigura produselor un anumit grad de confort la contactul cu corpul uman. Conform literaturii de specialitate, valorile conținutului de celuloză a materialelor textile din bumbac, in, cânepă, iută variază între 63% și 94% (tabelul 5.1) [147].

Cod	Natura materialului textil	Celuloză (%)	Lignină (%)	Pectine (%)
Bbc	Bumbac	90-94	-	
In	In	71,0-76,0	2,2	2,0-5,0
Срă	Cânepă	74,0-77,0	3,7	4,0-8,0
Iu	Iută	63,0-67,0	13,1	9,0-12,0

Tabelul 5.1. Conținutul de celuloză, lignină și pectine a tipurilor de materiale textile [148]

După cum se observă din tabelul 5.1 cel mai mare conținut de celuloză îl are materialul textil din bumbac. Celelalte materiale textile celulozice vor avea o comportare similară la acțiunea unor factori fizico-mecanici datorită structurii chimice asemănătoare. Analiza țesăturilor s-a făcut prin difracție cu raze X pentru a determina cristalinitatea fibrelor care va influența proprietățile fizico-mecanice ale compozitelor rezultate, iar caracterizarea lor chimică s-a realizat prin analiza FT-IR cu scopul de a confirma structura chimică de tip celulozic a acestor țesături care determină proprietăți mecanice superioare compozitelor realizate.

5.1.1. Caracterizarea țesăturilor prin difracție cu raze X

Dintre toate componentele țesăturilor din fibre naturale, doar celuloza este cristalină ca o consecință a structurii sale chimice. Celelalte componente constituente ale fibrelor sunt amorfe. În celuloză, datorită prezenței grupelor hidroxilice de pe lanțurile moleculare apar legături intra și

intermoleculare care determină două tipuri de zone cristaline ordonate, anume celuloza I_{α} și I_{β} (forma principală). Planurile de difracție specifice celulozei nemodificate sunt planurile cristalografice 101, 101, 021, 002 și 040 localizate la unghiuri de 20: 14,8; 16,7; 20,7; 22,52 și 34,0 [157,158, 159].

Difractogramele tipice pentru țesăturile folosite la obținerea compozitelor înregistrate cu raze X sunt prezentate în figura 5.1.



Fig. 5.1. Difractograme de raze X pentru țesături din bumbac (a), in (b), cânepă (c) și iută (d).

Din figura 5.1, se observă că vârfurile de difracție a razelor X sunt specifice fiecărui tip de țesătură în parte. Valorile unghiurilor 2θ pentru aceste vârfuri sunt prezentate în tabelul 5.2. Vârfurile variind de la 16,05 la 16,58 grade sunt specifice pentru planurile de difracție 101 (atribuite zonei amorfe), vârfurile ascuțite cuprinse între 22,44 și 22,76 grade sunt specifice planului de difracție 002 (atribuit zonei cristaline), iar vârfurile alungite variind între 34 și 34,78 grade sunt atribuite zonei amorfe și sunt specifice planului de difracție 040. De asemenea, vârfurile situate între 16,05 și 16,58 grade pot fi atribuite ligninei și hemicelulozei amorfe.

Cod	Natura	Plan de difracție/20			I_{C}	C_r	
	materialului	101	101	002	040	(%)	(%)
Bbc	Bumbac	14,91	16,01	22,51	33,91	72,3	74,2
In	In	15,16	16,05	22,74	34,42	70,2	77,7
Срă	Cânepă	14,95	16,58	22,76	34,34	69,8	49,7
Iu	Iută	-	16,04	22,44	34,78	60,6	56,1

Tabelul 5.2. Caracteristicile fizice ale țesăturilor celulozice studiate, obținute prin raze X

Vârfuri ascuțite cuprinse între unghiurile 22,44 și 22,76 grade sunt specifice α-celulozei cristaline. Bumbacul, inul și cânepa prezintă spectre de raze X asemănătoare cu cele ale celulozei de tip Kraft (celuloză I), având un grad ridicat de cristalinitate, în timp ce iuta prezintă un grad mai scăzut de cristalinitate, asemănătoare cu celuloza regenerată (celuloza II) (faza amorfă este indusă de conținutul ridicat de lignină) [157, 160]. Indicele de cristalinitate Ic are valori diferite în funcție de tipul țesăturii, respectiv valori mai mari pentru bumbac, in și cânepă și mai mici pentru iută, fapt explicat prin conținutul mai scăzut de celuloză al fibrelor de iută (tabelul 5.2). Cristalinitatea ridicată a celulozei materialului textil va influența pozitiv caracteristicile fizico-mecanice ale compozitelor rezultate.

5.1.2. Caracterizarea chimică a țesăturilor folosind analiza FT-IR

Analiza FT-IR permite caracterizarea din punct de vedere chimic a ţesăturilor utilizate în prezentul studiu. În figura 5.2 sunt prezentate spectrele FT-IR pentru bumbac, in, cânepă, iută, iar în tabelul 5.3 sunt centralizate semnalele fiecărui vârf. Acestor vârfuri le sunt atribuite câte o grupare chimică specifică.

Principalele vârfuri pentru toate țesăturile sunt situate în vecinătatea următoarele valori: 3335, 2900; 1643; 1426; 1367; 1319; 1151; 1103; 1022; 894 și 659 cm⁻¹. Semnalele puternice centrate la 3330 și la 2912 cm⁻¹ sunt specifice vibrațiilor de întindere ale grupelor hidroxil, CH și CH₂. Semnalul care vibrează la 1151 cm⁻¹ este specific pentru puntea asimetrică a grupelor C – O din hemiceluloză, celuloză și lignină. Semnalul specific grupei C – O – C din inelul piranozic este situat pentru toate fibrele la valoarea de 1022 cm⁻¹. Alte semnale localizate în zona 1022–1151 cm⁻¹ pot fi atribuite legăturii de întindere C – H. Legăturile glicozidice dintre inelele de glucoză ale celulozei sunt prezente ca un mic vârf la 894 cm⁻¹. Semnalele specifice ligninei (atribuite inelelor aromate) sunt situate la 1594 și 1504 cm⁻¹. În spectrul fibrelor de iută se regăsesc vârfuri suplimentare situate la 1731 și 1236 cm⁻¹, vârfuri care pot aparține grupelor esterice datorate conținutului de pectină.



Fig. 5.2. Spectrele FT-IR ale fibrelor textile: (1) (a) in, (b) cânepă, (c) iută; (2) fibre din bumbac.

Pe de altă parte, din spectrele FT-IR, se pot obține și informații despre structura fizică a fibrelor extrase din țesăturile analizate. Semnalele localizate în vecinătatea valorii 1430 cm⁻¹ sunt specifice zonei cristaline, iar cele situate în vecinătatea 890 cm⁻¹ pot fi atribuite zonei amorfe. Toate aceste semnale confirmă structura chimică de tip celulozic a acestor țesături care determină proprietăți mecanice superioare compozitelor realizate.

Gruparea	Bumbac	In	Cânepă	Iută
OH	3335	3300	3338	3332
CH,CH ₂ ,CH ₃	2900	2912	2912	2920
CO în lignină	-	-	-	1731
Apa de absorbție	1644	1641	1641	1635
C=C	-	-	-	1504,1594
CH ₂	1428	1426	1429	1423
СН	1361	1367	1365	1369
СНО	-	-	-	1236
COC	1160	1151	1155	1155
СО	1053	1022	1026	1027
Inel aromatic	654	659	663	661

Tabelul 5.3. Valorile semnalelor din spectrele FT-IR ale fibrelor de bumbac, in, cânepă și iută

Din analiza valorilor prezentate oricare dintre materialele textile celulozice analizate pot fi recomandate în realizarea compozitelor. Cercetările au continuat cu țesături din bumbac 100% deoarece țesătura are masa pe unitate de suprafață mai mică.

5.2. Testarea și caracterizarea compozitelor

5.2.1. Caracterizarea chimică a cauciucului acrilic și a pulberii de cauciuc vulcanizat

Structurile chimice ale cauciucului acrilic și a pulberii de cauciuc vulcanizat au fost confirmate prin spectroscopie FT-IR (figura 5.3). În spectrele IR ale cauciucului acrilic, vibrațiile specifice ale grupărilor CH, CH₂, CH₃ sunt situate între 3000 și 2800 cm⁻¹ cu vârfuri la 2956, 2926 și 2872 cm⁻¹ cuplate cu semnalele observate la 1463, 1380, 1259 cm⁻¹. Semnalele atribuite grupelor esterice prezintă un vârf la 1725 cm⁻¹ pentru grupele C=O și la 1167 și 1065 cm⁻¹ pentru întinderea asimetrică a grupei C-O-C. În spectrul pulberii de cauciuc, semnalele de la 3323 cm⁻¹ pot fi atribuite grupelor OH, în timp ce semnalele cu vârfuri la 2915 și 2847 cm⁻¹ pot fi atribuite întinderilor simetrice și asimetrice generate de grupele CH₂, CH₃ [57]. De asemenea, aceste grupe prezintă vârfuri la 1425 și 1259 cm⁻¹. Semnalele situate la 1635 și 955 cm⁻¹ pot proveni din dubla legătură C = C rămasă după vulcanizare. Structura compozitelor va genera o sumă de semnale ce provin din cumularea semnalelor specifice materialului textil și celor două tipuri de cauciuc (PW și AR).



Fig. 5.3. Spectrele FT-IR pentru pulberea de cauciuc (PW), cauciucul acrilic (AR) și compozitul cu amestec de pulbere de cauciuc/cauciuc acrilic AR/PW (80/20) și (60/40).

5.2.2. Caracterizarea fizico-mecanică a compozitelor

În urma rezultatelor cercetărilor efectuate și prezentate anterior s-au obținut materiale compozite: țesătură din 100% bumbac, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc vulcanizat la un raport cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc vulcanizat AR/PW (60/40) cu diverse grosimi (tabelul 5.4).

Cod	Cantitatea de soluție	Cantitatea de pulbere de cauciuc (dimensiuni sub	Grosimea compozitului
	acrilică 16%	100 µm)	(mm)
	(g)	(g)	
Proba 1	17,0	3,69	0,54
Proba 2	20,4	4,57	0,65
Proba 3	43,4	9,44	1,38

Tabelul 5.4. Caracterizarea compozitelor din materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc vulcanizat la un raport cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc vulcanizat AR/PW (60/40).

Alegerea raportului 60 părți cauciuc acrilic/40 părți pulbere de cauciuc a avut ca scop realizarea unui compozit cu alungire la rupere mai mică destinat utilizării ca materiale de ambalare sau protecție a obiectelor cu greutate mare.

Măsurarea capacității de deformare la solicitarea de întindere s-a făcut conform metodei de analiză prezentată în subcapitolul 4.2.c. Pe durata solicitării la întindere până la rupere, atât materialul textil din bumbac 100% cât și compozitul material textil/ cauciuc acrilic/ pulbere de cauciuc din anvelope uzate au prezentat o alungire redusă la o creștere relativ mare a forței de testare (figura 5.4.).



Fig. 5.4. Comportarea materialului textil și a compozitului cu AR/PW (60/40), la solicitarea de întindere: (a) pe direcția urzelii: 1, 2 – compozit; 3, 4 – material textil și (b): pe direcția bătăturii 1, 2 – material textil; 3, 4 – compozit; 1, 2, 3, 4 sunt eșantioanele testate

Micile diferențe între valori se pot atribui unor eventuale variații de grosime ale eșantioanelor testate. Analiza curbelor forță deformație evidențiază mărirea rezistenței compozitului comparativ cu materialul textil fapt ce poate fi pus pe seama cauciucului acrilic și a particulelor de cauciuc care pătrund în spațiile dintre fibrele și firele țesăturii consolidându-le. Creșterea rezistenței compozitului comparativ cu cea a materialului textil se înregistrează atât pe direcția urzelii precum și pe direcția bătăturii. Compozitul are alungirea relativă medie comparabilă cu cea a materialului textil pe ambele direcții de testare a celor două sisteme de fire (urzeală și bătătură)

care alcătuiesc tesătura. În tabelul 5.5 sunt centralizate valorile parametrilor care descriu comportamentul la rupere pentru compozit si materialul textil. Rezistenta la rupere a compozitului creste fată de cea a materialului textil. Sunt două rânduri de rezultate deoarece materialul textil constituit din țesătură este alcătuit din două sisteme de fire (urzeală și bătătură) cu desimi și caracteristici fizico-mecanice diferite. Desimea mai redusă a firelor de bătătură (tabelul 2.1) determină spatii mai mari între aceste fire. Aceste spatii mai mari dintre firele de bătătură permit inserarea unei cantități mai mari de cauciuc acrilic și pulbere care se reflectă în creșterea rezistenței compozitului pe directia bătăturii cu 80% comparativ cu 40% pe directia urzelii, unde firele sunt mult mai dese și spațiile dintre fire sunt mai mici. Alungirea relativă la rupere a compozitului se menține în jurul valorii de 10% ceea ce oglindește o comportare la deformare a compozitului asemănătoare cu cea a materialului textil. Dacă distanța dintre clemele dinamometrului crește spre 200 mm, alungirea relativă la rupere crește până la 11%, forța maximă fiind de 273 N. Lucrul mecanic la rupere se menține în jurul valorii de 1600 J pentru toate epruvetele testate (tabelul 5.6). Aceasta înseamnă că energia necesară pentru cresterea alungirii compozitului înainte de momentul de rupere este egală pe direcția urzelii și a bătăturii. Stratul de cauciuc rămâne aderent la materialul textil pe toată durata solicitării.

Tabelul 5.5. Caracteristicile mecanice la solicitarea de întindere: (a) materialul textil și (b) compozitul din materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc vulcanizat a. Material textil

Parametrii	Pe direcția urzelii (U)		Pe direcția bătăturii (B)	
	Forța [N]	Alungirea [%]	Forța [N]	Alungirea [%]
Media	192,2	10,83	174,6	10,73
Mediana	193,2	10,83	174,6	10,73
Dev. Std.	18,42	1,025	18,10	1,52
CV, %	9,25	9,47	10,37	14,10
Maximul	212,3	11,55	187,4	11,80
Minimul	185,2	10,10	161,8	9,65

	0	• /
h.	Com	pozit
~ •		00000

Parametrii	Pe direcția urzelii (U)		Pe direcția bătăturii (B)	
	Forța [N]	Alungirea [%]	Forța [N]	Alungirea [%]
Media	273,5	11,19	315,4	10,4
Mediana	273,6	10,88	315,4	10,4
Dev. Std.	14,60	0,529	71,0	3,05
CV, %	5,34	5,67	22,51	29,37
Maximul	288,0	11,1	365,6	12,56
Minimul	258,8	10,6	265,2	5,24

Analizând valorile medii ale parametrilor care descriu comportarea la solicitarea la întindere până la rupere, prezentate în tabelul 5.6, se constată că rezistența compozitului material textil-cauciuc este mai mare în raport cu rezistența materialului textil pe ambele direcții, urzeală și bătătură. Deformarea până la rupere exprimată prin alungirea relativă rămâne în același domeniu atât pentru materialul textil cât și pentru compozit. Lucrul mecanic de rupere, respectiv energia consumată până în momentul ruperii, are valori apropiate pentru toate epruvetele testate (material textil și compozit).

Tabelul 5.6. Rezultatele solicitării la întindere ale materialului textil din bumbac și a compozitului	din material
textil, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc vulcanizat	

Proba	Forța maximă	Alungirea la rupere	Lucrul mecanic
	(N)	(%)	(J)
Material textil/urzeală	199,2	10,83	1603
Material textil/bătătură	174,6	10,73	1600
Compozit/urzeală	273,5	11,09	1563
Compozit/bătătură	315,4	10,40	1573

Caracterizarea detaliată a pulberilor și a cauciucului acrilic este prezentată în Capitolul 2.

5.3. Caracterizarea din punct de vedere electric a materialelor textile și a compozitelor

Caracterizarea din punct de vedere electric a materialului textil și a compozitelor realizate are ca scop să stabilească dacă unele dintre acestea pot fi utilizate ca materiale electroizolante pentru unele componente electronice pe durata manipulării lor.

5.3.1. Permitivitatea electrică a materialelor textile utilizate în cercetare

Prezența compușilor naturali în structura compozitelor sub acțiunea factorilor de mediu (apa în mod deosebit) poate influența proprietățile lor mecanice și electrice. Principalele caracteristici ale materialelor textile utilizate în studiu sunt prezentate în tabelul 2.1. Rezistența electrică a țesăturilor analizate a fost evaluată în stare uscată și în stare umedă. Măsurarea rezistenței electrice s-a efectuat cu Digital Multimeter DUW. Rezistența electrică a țesăturilor din bumbac, in și cânepă în stare uscată este mai mare de 20 megaohmi pe cm. În stare umedă, după 10 minute de umezire, rezistența electrică a suporturilor din materiale textile din bumbac, in și cânepă scade de aproape 10 ori (tabelul 5.7).

Fabelul 5.7. Valorile rezistenței electrice ale țesăturilor din bumbac, in și cânepă măsurate după 10 minute de
umoziro

umezne				
Cod	Structura chimică a materialului	Rezistența electrică		
	textil	Megaohmi/ cm		
Срă	Ţesătură din cânepă 100% cu	0,65/1		

Cercetări privind obținerea unor materiale compozite realizate din materiale textile și cauciuc reciclat

	structură chimică celulozică	0,80/2
		1,0/3
In	Ţesătură din in 100% cu structură	1,0/1
	chimică celulozică	1,2/2
		1,5/3
		1,9/4
Bbc	Ţesătură din bumbac 100% cu	1,2/1
	structură chimică celulozică	1,6/2
		1,8/3
		2,0/4

Datorită scăderii rezistenței electrice a țesăturilor din bumbac, in și cânepă în stare umedă, produsele textile din aceste fibre naturale nu sunt recomandate pentru utilizarea ca materiale electroizolante. În cazul compozitului stratul de acoperire din cauciuc oferă acestuia un anumit grad de impermeabilizare, ameliorând proprietățile electroizolante, însușiri importante pentru aplicații practice. Proprietățile dielectrice ale materialelor textile celulozice luate în studiu sunt analizate folosind permitivitatea electrică calculată cu relația (4.1) și permitivitatea electrică relativă calculată cu relația (4.2) prezentate în Capitolul 4.

Permitivitatea electrică relativă a țesăturilor din fibre celulozice naturale și amestecuri comparativ cu țesături din mătase naturală, din fibre de sticlă, sau poliester este prezentată în tabelul 5.8. Această comparație are ca scop să sublinieze diferențele cu privire la proprietățile electroizolante ale țesăturilor cercetate față de țesătura din fibre de sticlă care este inertă din punct de vedere electric și chimic. În tabelul 2.1 sunt prezentate principalele caracteristici ale materialelor textile analizate.

Compoziția țesăturii	Masa țesăturii	Grosimea medie a	Desimea medie a țesăturii, fire pe		Capacitatea, nF, (nanoF)	Permitivitatea, fF/mm (femto	Permitivitatea electrică
	pe	țesăturii,	10 cm			F/mm)	relativă
	unitate	mm	U	В		ξ	Ę,
	de						21
	suprafață,						
	g/m ²						
100% cânepă	535 ± 34	0,562	172 ± 10	127 ± 10	2,5	39,05	4,41
_							
50% bumbac	133 ± 13	0,273	261 ± 10	194 ± 10	4,5	34,14	3,86
(urzeală) și 50% in							
albit (bătătură)							
60% in și 40%	195 ± 19	0,371	156 ± 10	130 ± 10	3,2	32,47	3,89
poliester					-		
100% in	225 ± 23	0,385	159 ± 10	158 ± 10	3,4	36,38	4,11
					,	,	
100% iută	293 ± 20	2,03	45 ± 10	45 ± 10	0,63	35,54	4,01
100% mătase	-	0,0355	560 ± 10	390 ± 10	2,14	4,8	0,54
naturală							
100% poliester	-	0,2675	560 ± 10	440 ± 10	1,1	8,91	1,05
vopsit în masă							
100% poliester	-	0,106	340 ± 10	340 ± 10	2,38	7,27	0,82
imprimat							

Tabelul 5.8. Permitivitatea electrică și principalele caracteristici ale țesăturilor cercetate

Cercetări privind obținerea unor materiale compozite realizate din materiale textile și cauciuc reciclat

Țesătură din fibre de sticlă	-	0,223	225 ± 10	200 ± 10	1,43	8,86	1,00
100% bumbac	212 ± 18	0,30	250 ± 10	212 ± 10	2.2	26,3	2,96

În tabelul 5.8 valorile permitivității electrice și proprietățile principale ale țesăturilor din in, cânepă, iută, bumbac, amestecuri, poliester, sticlă sunt prezentate ca medii a 10 măsurători.

Tesătura din in 100% are permitivitatea electrică relativă de 4,11 iar cea din cânepă de 4,41 diferențele dintre ele datorându-se masei pe unitatea de suprafață și grosimii țesăturii. Țesăturile din amestecuri de fibre celulozice cu poliester au fost de asemeni testate privind comportarea electrică. În condiții normale de climă, fibrele poliesterice au o higroscopicitate scăzută, de circa 0,4%. Aceasta determină proprietățile lor de izolație electrică bună, chiar la temperaturi mari. Conținutul redus de umiditate determină capacitatea mai mare de încărcare electrostatică a poliesterului. Tesăturile din 100% bumbac au comportare electrică similară cu cea a tesăturilor din in 100%. Din analiza datelor prezentate în tabelul 5.8 se observă că permitivitatea electrică relativă a tesăturilor din fibre de sticlă, din poliester și din mătase naturală este cuprinsă între 0,54 și 1,05 comparabilă cu permitivitatea electrică a aerului sau a vidului ($\xi_{r_{air}} = 1.00059$). Țesătura din iută are permitivitatea electrică relativă 4,01 comparabilă cu cea a tesăturii din 100% cânepă si cu cea a tesăturii din 100% in. Pentru tesăturile celulozice, pe baza datelor din tabelul 5.8 și folosind programele GRAF 4WIN și STATISTICA 99, a fost stabilită corelația dintre permitivitatea relativă si parametrii structurali ai tesăturilor (masa pe unitate de suprafată si desimea pe 10 cm în directia urzelii și a bătăturii). Variația permitivității electrice relative pentru țesături, în funcție de masa pe unitate de suprafată a tesăturii (a) și grosimea tesăturii (b), este reprezentată în figura 5.5.



Fig. 5.5. Variația permitivității electrice relative pentru țesături din bumbac, in și cânepă în funcție de masa țesăturii (a) și grosimea țesăturii (b).

Ecuația de regresie (5.1), stabilită pe baza datelor experimentale centralizate în tabelul 5.8 poate fi utilizată pentru previzionarea comportării electrice a tesăturilor menționate.

$$z = 2.634 - 0.058 \cdot x + 0.134 \cdot y + 0.001 \cdot x^2 - 0.002x \cdot y + 0.00044 \cdot y^2$$
(5.1)

unde:

x este desimea firelor pe direcția urzelii;

- y desimea firelor din bătătură;
- z permitivitatea electrică relativă.

Pe baza ecuației de regresie (5.1), în figura 5.6 s-au prezentat curbele de variație, care alcătuiesc un paraboloid, ale permitivității electrice relative a țesăturilor din fibre celulozice naturale în funcție de desimea firelor din cele două sisteme: urzeală și bătătură.



Fig. 5.6. Curbe de nivel constant ale permitivității electrice relative pentru țesături de tip celulozic în funcție de desimea urzelii și a bătăturii



Fig. 5.7. Influența simultană a desimii (fire pe 10 cm) pe direcția urzelii și bătăturii asupra permitivității electrice relative a țesăturilor din fibre celulozice.

Aceste grafice s-au obținut cu ajutorul programelor GRAF 4WIN și STATISTICA 99 pe baza datelor experimentale centralizate în tabelul 5.8 pentru țesături din bumbac, in, cânepă, iută. Permitivitatea electrică și caracteristicile țesăturilor din poliester, sticlă sau poliester în amestec cu fibre celulozice din același tabel sunt folosite doar pentru comparație.

Pentru valori impuse ale permitivității electrice relative ecuația de regresie stabilită permite calcularea desimii țesăturii pe direcția urzelii și a bătăturii. În cazul țesăturilor cu masa unității de suprafață până la 350 g/m², permitivitatea electrică relativă nu depășește valoarea 4. Pentru țesături cu masa pe unitate de suprafață mai mare de 350 g/m², valoarea permitivității electrice relative crește pronunțat, până la 14.

Parametrii importanți ai structurii țesăturii care influențează permitivitatea electrică relativă sunt: gradul de ondulare al firelor, desimea pe direcția urzelii și a bătăturii și masa pe unitate de suprafață. Schimbarea parametrilor de structură a tesăturilor din fibre celulozice poate varia permitivitatea electrică relativă între 2 și 14 (figura 5.7). Permitivitatea electrică a țesăturii influențează comportarea compozitului atunci când acesta este utilizat în medii sensibile la descărcări electrice. Tesăturile din fibre celulozice si fibre sintetice 100% sau amestecuri ale acestora sunt materiale cu proprietăți dielectrice. Pe durata utilizării lor, de exemplu pentru îmbrăcăminte, pe suprafata acestor tesături pot să apară încărcări electrice pozitive sau negative în functie de structura chimică a componentilor. Încărcarea cu electricitate statică a produselor textile, specifică dielectricilor, favorizează transferul electronilor sau ionilor de pe o suprafată pe alta, la contactul celor două materiale textile diferite, până la atingerea unui echilibru. Transferul electronilor de pe o suprafață pe alta are loc sub acțiunea căldurii care se dezvoltă la frecarea între fibre. La suprafața care separă două corpuri care se mișcă unul față de celălalt, corpul cu constanta dielectrică mai mare se încarcă pozitiv, și cel cu constanta dielectrică mai mică se încarcă negativ. O suprafață cu un exces de electroni implică o încărcare electrică negativă în timp ce o suprafață cu deficit de electroni implică o încărcare electrică pozitivă. Permitivitatea electrică relativă, (ξ_r) este denumită de obicei constantă dielectrică. În tabelul 5.9 sunt prezentate valori orientative ale constantei dielectrice pentru câteva fibre naturale și sintetice pentru 0% sau 65% umiditate relativă [135,148].

Tipul fibrei	Permitivitatea electrică relativă (ξ r)				
	Umiditate relativă: $\varphi = 0\%$		Umiditate relativă $\varphi = 65\%$		
	1 kHz	100 kHz	1 kHz	100 kHz	
Bumbac	3,2	3,0	1,8	6,0	
Lână	2,7	2,6	5,5	4,6	
Viscoza	3,6	3,5	8,4	5,3	
Acetat	2,6	2,5	3,5	3,3	
PAM	2,5	2,4	3,7	2,6	
PAN	2,8	2,3	4,2	2,8	
PES	2,3	2,3	2,3	2,3	

Tabelul 5.9. Constanta dielectrică pentru principalele fibre naturale și sintetice din țesăturile studiate

Cercetări privind obținerea unor materiale compozite realizate din materiale textile și cauciuc reciclat

Sticlă	3,7	3,4	4,4	3,6

Pe baza datelor din tabelul 5.9, pentru amestecul de poliester cu fibre celulozice este posibil ca prin frecare, fibrele de poliester să se încarce negativ și cele celulozice pozitiv. Teoretic, prin amestecarea (în diferite proporții) a fibrelor celulozice cu fibre sintetice, rezistența lor electrică poate fi variată. Astfel, o posibilă metodă de a reduce încărcarea cu electricitate statică a fibrelor textile poate fi obținută prin procesul de amestecare a diferitelor tipuri de fibre. Comportarea electrică a țesăturilor este identică cu cea a fibrelor din care provin. În cazul amestecurilor pot interveni fenomene de transfer de sarcini. Pentru a analiza influența conținutului de fibre naturale asupra comportării electrice s-a determinat permitivitatea electrică relativă. Epruvetele au fost presate între doi electrozi de aluminiu având suprafata A de 0,036 m² (257 mm x 140 mm) cu o fortă de 30 kg/m². Cresterea permitivității electrice relative a amestecurilor omogene în comparație cu valorile permitivitătii celor două tipuri de fibre, in si poliester analizate separat, reflectă reducerea conductivității electrice a produselor din astfel de amestecuri. Această reducere poate influența proprietățile electrice ale compozitului din material textil din amestec de fibre celulozice si poliester. În aceleasi conditii de testare, permitivitatea electrică relativă a epruvetelor din cânepă, in, iută (tabelul 5.8) diferă de cea a țesăturilor din poliester. Această diferență poate fi asociată cu structura chimică diferită a celor două tipuri de fibre celulozice și poliesterice. Astfel, cele mai importante grupe chimice cu rol activ în comportarea electrică sunt la poliester grupele (-OC=O), și la fibrele celulozice grupele hidroxil (-OH). Prezența simultană a acestor grupe chimice în amestecurile omogene ale fibrelor celulozice și poliesterului poate determina o comportare electrică diferită comparativ cu cea a tesăturilor pure. Cauza poate fi compensarea încărcării electrice negative a fibrelor de poliester cu sarcinile electrice pozitive ale celulozei din bumbac sau in. Aceste valori ale permitivității electrice obținute pentru țesături din amestec de componenți celulozici și poliester indică posibilitatea obținerii unor compozite cu o comportare mai bună ca izolator sub acțiunea unui câmp electric.

5.3.2. Caracterizarea din punct de vedere electric a compozitelor

Materialele compozite obținute din țesături de bumbac, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate (AR/PW 80/20 și AR/PW 60/40), precum și cauciucul din anvelope au fost evaluate din punct de vedere al proprietăților dielectrice urmărindu-se influența parametrilor de lucru asupra caracteristicilor acestora. Măsurătorile dielectrice au fost înregistrate cu un aparat de tip Novocontrol Concept 40 Broadband. Dependențele de frecvență a constantei dielectrice ε ', la diferite temperaturi, sunt prezentate în figura 5.8. La temperaturi scăzute, ε ' scade moderat cu
creșterea frecvenței, sugerând o activitate dipolară scăzută. Pe măsură ce temperatura crește, ε ' crește considerabil, mai ales la frecvențe joase. Scăderea bruscă a mărimii lui ε ' observată la frecvențe joase este un efect care apare datorită acumulării de purtători de sarcină la electrozii folosiți pentru măsurătorile dielectrice.



Fig. 5.8. Evoluția constantei dielectrice cu frecvența la diferite temperaturi: a-compozit cu AR/PW (80/20); b-compozit cu AR/PW (60/40) ; c-AR; d-PW

Pe măsură ce frecvența crește, efectul de polarizare a electrodului (EP) este redus considerabil, indicând o scădere lentă a ε ' odată cu creșterea frecvenței. Comportarea lui ε ' la frecvențe înalte poate fi atribuită constantei dielectrice statice (ε s) înregistrate în cea mai mare parte a compozitului cu AR/PW (80/20). După cum rezultă din figura 5.9, spectrele dielectrice ale probelor sunt ușor afectate de procesul EP, în timp ce procesul EP afectează semnalul de tip dipolar al probei PW pe întreaga gamă de frecvență.

Analiza dependenței de frecvență a pierderilor dielectrice, ε ", la diferite temperaturi pentru compozitul cu AR/PW (60/40) (figura 5.10) arată două regiuni distincte: 1) scăderea liniară a lui ε " odată cu creșterea frecvenței până la valori de 2Hz, caracteristică semnalului de conductivitate în

curent continuu și atribuită transportului purtătorilor de sarcină în direcție verticală prin structura materialului și 2) evoluția neliniară a lui ε " înregistrată în regiunea spectrală a frecvențelor înalte care este caracteristică proceselor de tip relaxare dipolară din material.

Pe măsură ce temperatura crește, creșterea liniară a lui ε " este mărită la frecvențe mai mari, suprapunându-se și limitând semnalul dielectric al relaxărilor dipolare. Urmărind dependențele comparative a ε "(f) pentru probele investigate (figura 5.11), pierderile pentru probele AR, compozitul cu AR/PW (80/20) și compozitul cu AR/PW (60/40) sunt de magnitudine redusă. Tendința de creștere liniară este dominantă în profilul ε "(f) al probei PW.

Figura 5.12 prezintă dependențele de frecvență ale conductivității, σ , la diferite temperaturi, pentru toate probele. Regiunea platoului obținută la frecvențe joase poate fi atribuită conductivității continue a purtătorilor de sarcină. Pe măsură ce temperatura crește, regiunea platoului crește în magnitudine și se mărește la frecvențe mai mari. Pe de altă parte, creșterea liniară a conductivității observată la frecvențe înalte este tipică pentru conductibilitatea în curent alternativ și este atribuită sarcinilor legate din probă.

Tendința de creștere liniară a lui ε " este mărită la frecvențe ridicate odată cu creșterea temperaturii, suprapunându-se și limitând semnalul dielectric al relaxărilor dipolare. În urma dependențelor comparative ε "(f) ale probelor investigate (figura 5.13), pierderile pentru probele AR, compozitul cu AR/PW (80/20), și compozitul cu AR/PW (60/40) sunt de magnitudine redusă. Tendința de creștere liniară este dominantă în profilul ε "(f) al probei PW.



Fig. 5.9. Evoluția constantei dielectrice cu frecvența pentru toate probele la 25°C.



Fig. 5.10. Evoluția pierderii dielectrice cu frecvența la diferite temperaturi: a-compozit cu AR/PW (80/20) ; b-compozit cu AR/PW (60/40) ; c-AR ; d-PW.



Fig. 5.11. Evoluția pierderii dielectrice cu frecvența pentru toate probele la 25°C.



Fig. 5.12. Evoluția conductivității cu frecvența la diferite temperaturi: a-compozit cu AR/PW(80/20); b-compozit cu AR/PW (60/40); c-AR; d-PW.



Fig. 5.13. Evoluția conductivității cu frecvența pentru toate probele la 25°C.

Tabelul 5.10. Valorile constantei dielectrice, a pierderilor dielectrice și a conductivității pentru probele investigate la temperatura camerei

Proba	ε' – 1 kHz	ε" – 1 kHz	Σ (S/cm) – 1 Hz
AR	5,7	0,5	1,2 x 10 ⁻¹¹
AR/PW 80/20	10,7	2,2	3,1 x 10 ⁻¹¹
AR/PW 60/40	17,2	7,2	5,5 x 10 ⁻¹⁰
PW	1037,4	2694	8,8 x 10 ⁻⁷

Conform figurii 5.13 și tabelului 5.10, proba AR reprezintă cel mai bun material izolator, iar conductivitatea crește în ordinea: compozitul cu AR/PW (80/20), compozitul cu AR/PW (60/64) și PW. Este de menționat faptul că pentru proba PW conductivitatea este de 1000 de ori mai mare decât la celelalte probe.

Graficele izocrone ale conductivității în funcție de temperatură, la frecvențe diferite, sunt prezentate în figura 5.14.a pentru proba PW. Dependența $\sigma(T)$ selectată la 1 Hz, 10 Hz și 100 Hz urmează un comportament similar datorită comportamentului independent de frecvență al conductivității detectate la frecvențe joase. Odată cu creșterea suplimentară a frecvenței, mărimea conductivității crește treptat, pe întreg domeniul de temperatură.

Dependențele comparative $\sigma(T)$ găsite la 1 Hz prezintă o creștere treptată a conductivității odată cu creșterea temperaturii pentru toate probele examinate (figura 5.14.b). Conductivitatea compozitelor este îmbunătățită substanțial. Valorile numerice ale conductivității la 1Hz și la temperatura camerei sunt prezentate în tabelul 5.10.



Fig. 5.14. Evoluția conductivității în funcție de temperatură pentru proba PW la diferite frecvențe (a) și pentru toate probele considerate la 1 Hz (b).

5.4. Concluzii

Alungirea relativă la rupere a compozitului din material textil și cauciuc, care reprezintă deformarea lui pe durata solicitării, se menține în jurul valorii de 10%, ca și în cazul materialului textil, ceea ce arată o comportare la deformare a compozitului asemănătoare cu cea a materialului textil, proprietate ce se reflectă în flexibilitatea ridicată a compozitului.

Datorită consolidării firelor din materialul textil din structura compozitului ruperea acestuia are loc la eforturi mai mari pe o direcție preferențială, proprietate importantă în realizarea ambalajelor, de exemplu.

Este obținută o îmbunătățire a caracteristicilor electrostatice a amestecurilor omogene din in și poliester când proporția poliesterului crește la peste 40%. Această îmbunătățire este valabilă și în cazul compozitelor.

Valorile permitivității electrice a țesăturilor pot fi atribuite încărcării și distribuției diferite a sarcinilor electrice între fibre, elementele componente din structura țesăturii. Acestea sunt polarizate diferit una față de alta datorită structurii lor chimice și fizice. Acest lucru poate fi o consecință a anulării încărcării electrice generate de natura chimică a fibrelor celor două componente din structura ului.

La temperaturi scăzute, conductivitatea compozitelor realizate din materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate este mică până la frecvența de 2Hz, sugerând o activitate dipolară redusă, dar crește odată cu creșterea temperaturii. Aceste valori mici de la frecvențe joase se datorează acumulării de purtători de sarcină la electrozii de măsurare.

Pierderile dielectrice prezintă două regiuni distincte: o evoluție neliniară în regiunea spectrală a frecvențelor înalte specifică proceselor de relaxare dipolară și o scădere liniară odată cu creșterea frecvenței caracteristică semnalului de conductivitate în curent continuu atribuită transportului purtătorilor de sarcină pe direcție verticală prin material.

Măsurătorile electrice obținute în urma testării compozitelor din material textil sugerează că probele AR și compozitul cu AR/PW (80/20) pot fi utilizate ca materiale electroizolante pentru componente electronice pe durata manipulării lor.

Valorile caracteristicilor mecanice și electrice pentru compozitele analizate reflectă o bună comportare la solicitări mecanice și electrice, comportare care le recomandă pentru utilizare în diverse domenii, cum ar fi realizarea ambalajelor cu protecție la descărcări electrice utilizabile în medii umede sau ca material izolator electric și electrostatic la fabricarea instalațiilor electrice.

Capitolul 6 CARACTERIZAREA TERMICĂ A ȚESĂTURILOR, A CAUCIUCULUI ȘI A COMPOZITELOR PROIECTATE

6.1. Caracterizarea termică a materialelor textile

Materialele textile folosite ca suport pentru compozitele realizate din materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc vulcanizat sunt țesături realizate din polimeri naturali de tip celulozic (bumbac, in, iută, cânepă), produși biodegradabili și cu remarcabile caracteristici mecanice și termice.

Deoarece materialele textile utilizate, în timpul fabricării și exploatării compozitelor, sunt supuse unor procese termice (ce pot decurge chiar cu carbonizare) este necesar să se obțină informații referitoare la comportamentul lor termic. Există date în literatura de specialitate care descriu degradarea termică a celulozei și a derivaților acesteia, dar studii unde caracteristicile termice au fost evaluate folosind analiza termică simultană (termogravimetrică cuplată cu transformata infraroșu Fourier și analiza spectroscopică de masă) TG-FT-IR-MS sunt relativ rare [162–166]. Țesăturile din cânepă, in, iută, bumbac (tabelul 3.1 și figura 3.1) din Capitolul 3 sunt țesături fabricate în România. Aceste țesături au fost selectate datorită proprietăților mecanice și termice superioare precum și capacității lor de biodegradabilitate în mediul înconjurător. Caracterizarea din punct de vedere al proprietăților mecanice și electrice ale țesăturilor din fibre celulozice studiate a fost efectuată în laboratoarele Facultății de Design Industrial și Managementul Afacerilor din Iași și este prezentată în tabelul 6.1.

Proba/Caracteristici	Țesătură din cânepă	Ţesătură din in	Ţesătură din iută	Ţesătură din bumbac
Compoziție	cânepă 100%	in 100%	iută 100%	bumbac 100%
Masa specifică (g m ⁻²)	535±34	225±23	293±20	212±18
Grosimea medie (mm)	0,36	0,38	0,79	0,30
Densitatea de lungime a				
firelor componente (tex):				
- în urzeală	100	68	383	34
- în bătătură	100	66,6	432	29
Desimea țesăturii (fire/10				
cm):				
- în urzeală	172±10	159±10	45±10	250±10
- în bătătură	127±10	158±10	45±10	212±10
Forța de rupere (N) pe				
direcția:				
- urzelii	111,5	157	145	199,2
- bătăturii	110,5	236	102	174,6
Alungirea la rupere (%)				

Tabelul 6.1. Principalele proprietăți mecanice și electrice ale țesăturilor din fibre celulozice studiate

în direcția:				
- urzelii	21,2	22,56	11,21	10,83
- bătăturii	14,16	18,80	14,82	10,73
Capacitate electrică (nF)	2,42	3,31	0,71	2,2
Permitivitate electrică (10 ⁻¹⁵ F mm ⁻¹)	37,45	35,31	15,47	26,3
Permitivitate electrică relativă (mărime adimensionala)	4,20	3,98	1,70	2,96

Proprietățile mecanice au fost obținute cu un dinamometru tip TINIUS OLSEN H5K-T (UK) conform metodelor prezentate în Capitolul 4 și sunt detaliate în Capitolul 5.

Proprietățile electrice ale țesăturilor din fibre celulozice au fost obținute conform metodelor prezentate în Capitolul 4 cu ajutorul unui aparat tip MICROMASTER capa l System IP54 TESA micrometer și a unui aparat Ultraprecision Capacitance Bridge AH 2700 A (Andeen-Hagerling-50 Hz–20 kHz) și sunt detaliate în Capitolul 5.

Celuloza este un polimer liniar natural bazat pe unități de tip D-glucopiranoză conectate între ele cu legături β - (1-4) -glicozidice [167]. Prezența grupărilor hidroxilice și ale oxigenului din structura ciclului piranozic generează puternice legături de hidrogen intermoleculare și intramoleculare care influențează comportamentul mecanic al acestor materiale.

Pentru a putea caracteriza comportarea termică a acestor țesături, s-a utilizat analiza termogravimetrică (TG) folosind aparatul STA 449 F1 Jupiter (Netzsch—Germania) conform metodologiei prezentate în Capitolul 4. Probele au fost supuse degradării termice prin încălzirea la trei viteze diferite, în atmosferă de azot la temperaturi cuprinse intre 30 si 600 °C. Curbele TG și derivatele lor (DTG) sunt prezentate în figura 6.1, iar principalii parametri termici sunt prezentați în tabelul 6.2. După cum se poate vedea din figura 6.1, țesăturile studiate din in și cânepă prezintă un singur vârf principal de degradare, în timp ce țesătura de iută prezintă două vârfuri. Acest lucru se poate datora compoziției chimice diferite și anume faptului că iuta are un conținut mult mai mare de lignină, ceea ce face ca degradarea să decurgă în mai multe etape: în prima etapă are loc degradarea hemicelulozelor, apoi a hemicelulozelor și a celulozei, iar în stadiul final se degradează lignina.

La temperaturi relativ scăzute (sub 250 °C) are loc evaporarea apei reținută fizic de către materialele textile, urmată apoi de degradarea hemicelulozelor. În continuare, odată cu creșterea temperaturii are loc distrugerea legăturilor de hidrogen, urmată de mari modificări ale structurii cristaline. La temperaturi mai mari, prin distrugerea lanțului macromolecular are loc depolimerizarea, eliminarea apei, a monoxidului și bioxidului de carbon și formarea de radicali liberi. Cu creșterea temperaturii (temperaturi mai mari de 300 °C), reacțiile de degradare ale celulozei prezintă un mecanism complex (depolimerizare, disproporționare, reacții de deshidratare și decarboxilare), producând diverși derivați de zaharuri și mai multe produse volatile. La

temperaturi apropiate de 500 °C, are loc și degradarea ligninei urmată de un proces de carbonizare. Curbele TG prezentate în figura 6.1 arată că până la 100 °C pierderea de masă nu depășește 6–7%, și poate fi atribuită eliberării apei absorbite de țesăturile analizate care sunt din fibre naturale. Etapa principală de degradare prezintă vârfuri DTG maxime în intervalul 355-365 °C. Această etapă poate fi atribuită degradării celulozei, în timp ce următoarea etapă poate fi atribuită degradării celulozei și ligninei cu formarea de reziduuri de cărbune. Valorile reziduurilor sunt relativ similare pentru toate țesăturile celulozice studiate și sunt situate între 13% și 18%. Variația cantității de reziduuri sugerează că procesele de degradare termică au loc după un mecanism complex și se desfășoară în doi sau mai mulți pași.



Fig. 6.1. Curbele TG și DTG pentru țesăturile din in (a), cânepă (b) și iută (c) înregistrate la: 5 °C/min.(▲);7,5 °C/min.(□); 10 °C/min.(■).Simbolurile reprezintă valorile experimentale și liniile – valorile calculate.

Valorile energiei de activare a degradării termice variază în funcție de gradul de conversie (figura 6.2). Bazat pe curbele TG - DTG (figura 6.1), pe variația energiei de activare a descompunerii termice (figura 6.2) precum și pe datele din tabelul 6.2, se poate concluziona că

procesele de descompunere termică decurg în mai multe etape (fapt confirmat și de datele consemnate în literatura de specialitate [168].



Fig. 6.2. Variația energiei de activare a descompunerii termice în funcție de gradul de conversie.

Tipul	Viteza de	Stadiul de	Ti	T _{vârf}	T _f	W	T _{10%}	T _{50%}	TGS
tesăturii	încălzire	degradare	[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[°C]
,	[°C min ⁻¹]	C							
	5,0	Ι	34	50	107	5,10			
	-	II	321	355	372	81,25	291	353	-
		Reziduu				13,65			
Cânepă	7,5	Ι	43	-	92	2,54			
100%		II	326	362	381	81,54	313	360	-
		Reziduu				15,92			
	10,0	Ι	59	-	113	3,68			
		II	330	367	387	77,78	315	366	369
		Reziduu				18,54			
	5,0	Ι	43	-	112	4,25			
		II	331	356	374	82,52	303	355	-
		Reziduu				13,23			
In	7,5	Ι	36	-	103	5,16			
100%		II	330	363	382	80,90	305	361	-
		Reziduu				13,94			
	10,0	Ι	43	-	127	3,82	319	367	371
		II	335	368	388	79,62			
		Reziduu				16,56			
	5,0	Ι	34	-	103	6,42			
		II	243	-	277	12,64	262	350	-
		III	331	354	372	66,78			
Iută		Reziduu				14,16			
100%	7,5	Ι	30	-	110	6,70			
		II	248	-	284	10,63	268	356	-
		III	335	359	379	67,03			
		Reziduu				15,64			
	10.0	Ι	39	-	122	3,07			
		II	252	-	289	11,96	291	363	292
		III	340	365	386	66,93			365
		Reziduu				18,04			

Tabelul 6.2. Datele termogravimetrice obținute din curbele TG și DTG

unde:

T_i este temperatura la care începe degradarea termică;

T_{vårf}- temperatura la care viteza de degradare este maximă;

- T_f temperatura la finalul procesului;
- W pierderi de masă:

T10%, T50%, sunt temperaturile corespunzătoare pierderilor de masă de 10% și 50%;

TGS este temperatura la care este eliberată cantitatea maximă de gaz (evaluată din curba Gram-Schmidt).

Datele experimentale prezentate mai sus au fost convertite în fișiere ASCII și procesate cu ajutorul programului "Thermokinetics 3" (Netzsch-Germania) în vederea efectuării analizei cinetice a proceselor de degradare termică a fibrelor [Netzsch Thermokinetics-3, version 2008.05.]. Inițial, parametrii cinetici (energie de activare Ea și factorul pre-exponențial logA) au fost obținuți folosind o estimare bazată pe metodele izoconversionale ale lui Friedman (FRD) și Ozawa - Flyn - Wall (OFW). Aceste metode permit obținerea informațiilor despre parametrii cinetici, fără a utiliza un model cinetic specific, presupunând că gradul de conversie este constant și viteza de reacție depinde exclusiv de temperatură [169 - 171].

Pe baza parametrilor cinetici obținuți utilizând metodele de mai sus, pentru a calcula cel mai probabil model cinetic al întregului proces de degradare a fost utilizată metoda regresiei multivariate neliniare (MRL), utilizând 16 modele incluse în procedura Neztsch. Fiecare etapă a procesului de degradare poate fi simulată printr-o ecuație care descrie cinetica globală a procesului [171-172].

Alegerea celor mai bune modele pentru aproximarea comportamentului termic al celor trei țesături, s-a făcut ținând cont de diferențele dintre datele experimentale și cele calculate. Acest lucru a fost posibil prin analiza coeficientului de corelație și alegerea modelului pentru care acesta a avut cea mai mare valoare. În cazul nostru, cele mai bune rezultate s-au obținut pentru gradele de conversie care au valori cuprinse între 0,15 și 0,85 folosind următoarele modele de reacție: -model cu ordin de reacție n_{th} de tipul Fn :

$$\mathbf{f}(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{6.1}$$

unde:

 α este gradul de conversie;

n - ordinul de reacție;

f(α)- funcție de conversie;

-modelul de reacție Avrami - Erofeev de tip An:

 $f(\alpha) = n (1 - \alpha) [- \ln (1 - \alpha)]^{n/n+1}$ (6.2)

Următoarele mecanisme ale proceselor de degradare termică (cu trei etape succesive) au fost atribuite modelelor de mai sus: $A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C-3 \rightarrow D$ pentru t:f,f; Fn, An, An și t: f, f; An, An, Fn unde: A este produsul inițial, B și C sunt produsele intermediare solide și D este reziduul solid final; t: f, f, reprezintă schemele de reacție succesive în trei etape, iar 1, 2 și 3 reprezintă etapele de

reacție. Pe baza modelului cinetic în trei etape cu reacții consecutive s-au obținut parametrii cinetici și statistici pentru cel mai probabil mecanism al procesului de degradare pentru fiecare tip de țesătură în parte (tabelul 6.3). Aceste mecanisme au fost alese pe baza sumei minime a valorilor celor mai mici pătrate, a maximului coeficientului de corelație (0,9997 și 0,99993) și a valorii F critice maxime (Fcrit: 0,95). După cum se poate observa din figura 6.1, curbele regenerate, calculate cu modelele cinetice de mai sus și cu parametrii prezentați în tabelul 6.3, aproximează foarte bine datele experimentale. Aceste modele au însă un caracter formal și nu oferă informații precise asupra reacțiilor chimice care au loc în realitate.

	consecutive pe intervalul de temperatura intre 100-600 °C.								
Parametrii	In	Cânepă	Iută						
	T:f,f; An, An, Fn	t:f,f; Fn, An, An	t:f,f; Fn, An, An						
		Mecanism de reacție							
	$A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C-3 \rightarrow D$	$A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C-3 \rightarrow D$	$A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C-3 \rightarrow D$						
E ₁ kJ mol ⁻¹	100,1	97,0	90,1						
$\log A_1/s^{-1}$	7,1	6,79	5,90						
n 1	-	2,95	0,846						
dim 1	0,32	-	-						
E ₂ kJ mol ⁻¹	195,0	191,4	191,7						
$\log A_2/s^{-1}$	13,9	13,57	13,78						
dim ₂	1,47	1,69	1,24						
E ₃ kJ mol ⁻¹	230,1	100,0	313,5						
log A ₃ /s ⁻¹	31,38	13,84	22,06						
dim 3	-	0,41	0,1						
n ₃	2,79	-	-						
follReact1	0,07	0,1253	0,1954						
follReact 2	0,02	0,8801	0,5603						
Fexp	1,0	1,0	1,0						
Fcrit-0,95	1,17	1,15	1,15						
t-critic	1,955	1,955	1,955						
Coeficient de	0,999797	0,99980	0,99993						
corelație									

Tabelul 6.3. Parametri cinetici și statistici determinați prin regresie neliniară pentru cel mai probabil mecanism al procesului de degradare, prin aplicarea unui model cinetic în trei etape cu reacții consecutive ne intervalul de temperatură între 100-600 °C

unde:

- E₁, E₂, E₃ este energia de activare a degradării termice pentru fiecare etapă;

- log (A1, A2, A3) - factorul pre-exponențial, factor pentru fiecare pas;

- dim 1, dim2 dim3 - ordinul pentru fiecare pas;

- n₁, n₃, - ordinul de reacție;

- follReact 1 , - partea alocată 1 (A \rightarrow B);

- follReact 2 - partea alocată pasului 2 (B \rightarrow C) și cota parte din partea alocată pasului 3 (C \rightarrow D) calculată din pierderile totale de masă, 1– \sum (follReact).

Analizând datele din tabelul 6.3 se observă că energiile aparente de activare alocate fiecărei etape de descompunere termică au valori cuprinse între 90 și 313 kJ mol⁻¹, valori care sunt confirmate de datele din literatura de specialitate [173, 168, 174-179]. Pentru prima etapă de degradare (aproximativ până la 20% pierdere de masă, când a fost degradată hemiceluloza) energiile de activare au valori în jur de 100 kJ mol⁻¹. Odată cu creșterea temperaturii, apar noile

etape de degradare a celulozei și ligninei, iar energiile de activare au valori ridicate. Dintre toate aceste probe, ca urmare a conținutului mai mare de lignină, iuta are cele mai mari valori ale energiei de activare, fapt confirmat de datele din literatură [165].

6.2. Caracterizarea structurală a gazelor ce apar la degradarea termică a materialelor textile

Identificarea structurii gazelor care apar la degradarea termică a țesăturilor ușurează alegerea ului care este cel mai puțin poluant în cazul unei eventuale arderi a compozitelor.

Folosind analiza termică simultană (termogravimetrică cuplată cu transformata infraroşu Fourier și analiza spectroscopică de masă) TG/FT-IR/MS, a fost evaluată compoziția gazelor degajate la piroliza urilor celulozice. Spectrele FT-IR (spectre 2D și 3D) și spectrele MS înregistrate simultan la viteza de încălzire de 10 °C min⁻¹ sunt prezentate în figurile 6.3, 6.4 și 6.5. În spectrele FT-IR, 3D (figura 6.4) absorbanța corespunzătoare vibrației diferitelor legături sau grupe funcționale a fost reprezentată în funcție de numărul de undă și de temperatură. În spectrele FT-IR (2D) (figura 6.3) și MS (figura 6.5) semnalele au fost reprezentate pentru valoarea de 370 °C, temperatură la care s-a degajat cea mai mare cantitate de gaze. Folosind semnalele IR și MS înregistrate în figurile 6.3, 6.4 și 6.5, structurile chimice ale gazelor au fost identificate folosind bibliotecile spectrale NIST.



Fig. 6.3. Spectrele FT-IR-2D ale gazelor rezultate la degradare termică, înregistrate la 370 °C pentru țesăturile din in (a), cânepă (b) și iută (c) folosite la obținerea compozitelor.

Spectrele prezentate in figura 6.4 sunt măsurate pe țesături folosite ca pentru compozite.



Fig. 6.4. Spectrele FT-IR-3D ale gazelor rezultate la degradare termică, înregistrată la viteza de 10 °C min⁻¹ pentru: in (a), cânepă (b) și iută (c).

Pe baza datelor TG se poate considera că procesele de degradare termică pot avea loc ca o serie de trei reacții succesive. În prezența oxigenului, cele mai vulnerabile legături chimice din punct de vedere termic sunt legăturile 1-4 dintre nucleii de D-glucopiranoză. În absența oxigenului, la început este mai probabil să aibă loc descompunerea grupărilor hidroxil, rezultând apă, urmată apoi de depolimerizare. La temperatură mai ridicată, degradarea hemicelulozelor se poate produce prin distrugerea legăturilor C-C și C-O-C din structura polizaharidei.

Pe de altă parte, la grupările -CH₂OH atașate inelului glicozidic pot apărea reacțiile de autooxidare cu desprindere de inel. Produsii majori de degradare pot fi apa, monoxidul de carbon si dioxidul de carbon. Apariția apei poate fi atribuită reacției de condensare dintre grupările metilol sau -OH legate de inelele glicozidice. Prin ruperea legăturilor 1-4-glicozidice dintre inelele Dglucopiranoze pot apare radicali de tip glucozan. Acești radicali se recombină și se obține levoglucozan. Odată cu creșterea temperaturii de degradare până la 370 °C (unde cantitatea de gaze degajate este maximă), grupele OH sau apa acționează ca agenți oxidanți, iar levoglucozanul este degradat la aldehide, cetone, acizi carboxilici, alcooli, urmată apoi de degajarea de bioxid de carbon si apă. De asemenea, în spectrele FT-IR sunt evidențiate semnalele de absorbție specifice derivaților alchil (metan, etan, propan) si a derivatilor aromatici care provin din degradarea inelelor aromate prezente în fragmentele de lignină. Principalele benzi de absorbtie sunt localizate, pentru toate probele, în intervalul 3500-3800 cm⁻¹ (apă), la 3180-3220 cm⁻¹ (grupe -OH din alcooli și fenoli), la 2800-3012 cm⁻¹ (CH, CH₂) și CH₃ pentru derivați alchil), la 2200-2400 cm⁻¹ (specific bioxidului de carbon), la 2050-2200 cm⁻¹ (specific monoxidului de carbon), la 1640-1840 cm⁻¹ (specific aldehidelor, cetonelor, acizilor formic și acetic), la 1480-1540 cm⁻¹ (specific inelului aromatic din lignină) și între 870 și 885 cm⁻¹ pentru metanol. Se remarcă faptul că benzile de întindere simetrice CH, CH₂ și CH₃, precum și benzile de întindere asimetrice CH₂ și CH₃ se suprapun toate între 2880 și 3016 cm⁻¹. Identificarea compușilor gazoși care rezultă la degradarea termică a suporturilor din materiale textile folosite permite selectarea aceluia care este mai puțin poluant pentru mediu și oameni. Dintre materialele celulozice studiate cel mai bun comportament din punct de vedere al protecției mediului, evaluat în baza energiei de activare a descompunerii termice, l-a avut țesătura de cânepă.

Semnalul inițial caracteristic pentru CO_2 (2360 cm⁻¹ figura 6.3) poate fi atribuit CO_2 din aer care intră în interiorul camerei de măsură. Creșterea în timp a semnalului specific CO_2 este atribuită degradării termice a celulozei și ligninei. Odată cu creșterea temperaturii, are loc un proces avansat de condensare a produselor de degradare și unul de carbonizare.

Datele de mai sus sunt confirmate de spectrele MS (figura 6.5) înregistrate la 370°C.

In



Cânepă



Iută



Fig. 6.5. Semnale MS ale gazelor rezultate în urma pirolizei inului (a), cânepei (b) și iutei (c) înregistrate la o viteză de încălzire de 10 °C min⁻¹.

În spectrele MS, cele mai multe semnale sunt prezente până la valori de m/z = 85 pentru cânepă și iută și până la m/z = 70 pentru in. Semnalele care au valori de până la m/z = 46, pot fi atribuite în special fragmentelor ionice apartinând: H_2O^+ (apă) m/z = 18, 17, derivati alchilici CH₄⁺ $(metan) m/z = 16, 15, 14, 13, 12, C_2H_6^+(etan) m/z = 28, 27, 30, 26, 29, 15, C_3H_6^+(propan) m/z = 29,$ 28, 27, 44, 43, 42, 39, 41, 26), CO (28, 12, 16), CO_2^+ (dioxid de carbon) m/z = 44, 28, 16, 29, 12, 45, CH₂O⁺ (formaldehidă), m/z = 29, 30, 31, 28, C₃H₆O⁺ (acetonă) m/z = 43, 58, 15, 42, 27, C₄H₆O⁺ $C_{2}H_{4}O_{2}^{+}$ (acid acetic) m/z = 43, 45, 60, 15, 42, 29). Pe de altă parte, prezenta semnalelor cu valori mai mari decât m/z = 46 sugerează că aceste produse pot fi atribuite derivaților de furan C₄H₄O⁺ (furan) $m/z = 68, 39, 38, 29, 37, 42, 69, C_4H_6O_3^+$ (dihidro-4-hidroxi-2-furanonă) m/z = 102, 74, 58,57, 44, 43, 42, 31, 29), $C_5H_4O_2^+$ (furaldehidă) m/z = 96, 95, 39, 38, 29, 37, 67, $C_4H_4O_2^+$ (2-63, 38, 27, 62, $C_6H_6O_2^+$ (5-metil 2-furaldehida) m/z = 110, 109, 53, 39, 51, 81, 43, 50, $C_7H_{10}O^+$ (2propil-furan m/z = 81, 53, 110, 39, 82, 51, 41, 52, 50). Semnalele situate în jurul valorilor lui m/z = 98 pot fi atribuite $C_6H_{10}O_5^+$ (levoglucozan) m/z = 60, 57, 73, 29, 56, 70, 43, 42, 31, 55, 162, $C_{6}H_{6}O_{3}^{+}$ (levoglucozenonă) m/z = 98, 96, 39, 53, 68, 97, 42, 41, 70, 29, 126, $C_{6}H_{6}O_{3}^{+}$ (5-(hidroximetil)-2-furalaldehidă) 126, 109, 97, 53, 41, 39, 29, $C_8H_{12}O^+$ (2-butil furan) m/z = 81, 53, 82, 27, 39, 124, 41, 29 substante relativ stabile termic până la temperaturi de 400 °C, care apar la piroliza biomasei [163,168]. Toate semnalele m/z au fost araniate în ordinea descrescătoare a valorilor curentului ionic. Conform [165] levoglucozanul și derivații săi, la temperaturi ridicate, se pot transforma în gudroane și reziduuri solide de tip cărbune. În spectrele infraroșu ale reziduurilor rămase la sfârșitul degradării termice au fost observate: un semnal slab situat în jurul a 1700 cm-1 si alte semnale mai puternice situate la 1577, 1407 și 1004 cm⁻¹. Știut fiind că fiecare grupă chimică absoarbe radiația IR la o anumită lungime de undă, semnalul situat la 1700 cm⁻¹ poate fi atribuit unuia dintre diferitele tipuri de grupări carbonil care absorb în această regiune, iar semnalul prezent la aproximativ 1004 cm⁻¹ corespunde legăturii de întindere C-O. Semnalele situate la 1577 și 1407 cm⁻¹ pot fi atribuite dublelor legături și legăturilor CH din inelul aromatic. Datele de mai sus sunt confirmate de spectrele MS, (figura 6.5).

6.3. Caracterizarea termică a compozitelor

Materialele textile, cauciucul acrilic și pulberea de cauciuc vulcanizat din care sunt obținute aceste compozite au fost prezentate în Capitolul 2. Compozitele realizate pot fi caracterizate și din punct de vedere termic utilizând analiza termică simultană (termogravimetrică cuplată cu transformata infraroșu Fourier și analiza spectroscopică de masă) TG/FT-IR/MS, conform

metodologiei prezentate în Capitolul 4 [179]. Informațiile din literatură la care am avut acces nu prezintă evaluarea acestor tipuri de compozite din punct de vedere termic.

Datele de degradare termică înregistrate la trei viteze diferite de încălzire (10, 20, 30 °C min⁻¹) în atmosferă de azot la temperaturi cuprinse între 30 si 600 °C au fost convertite în fișiere ASCII și prelucrate cu programul "Thermokinetics-3" [Netzsch "Thermokinetics-3", versiunea 2008.05] în vederea efectuării analizei cinetice a proceselor de degradare termică. Curbele TG și derivatele lor (DTG) pentru compozite și material individual înregistrat la trei viteze de încălzire în atmosferă de azot sunt prezentate în figura 6.6, iar principalii parametri termici sunt centralizați în tabelul 6.4.

Din figura 6.6 se poate observa deplasarea curbelor TG la valorile mari odată cu creșterea vitezelor de încălzire. Acest lucru se datorează faptului că odată cu creșterea vitezei de încălzire se produce o întârziere între temperatura înregistrată în interiorul cuptorului și temperatura probei, aceasta rămânând în urmă o perioadă de timp până la echilibrarea celor două temperaturi. La o primă evaluare, din curbele DTG rezultă că procesul de degradare are loc în cel puțin două etape, atât pentru materialul individual cât si pentru compozite. Acest fapt poate fi confirmat si de variatia energiei de activare a descompunerii termice în functie de gradul de conversie, prezența câtorva maxime și minime sugerând că procesul de descompunere termică este complex și are loc în mai multe etape. Primul proces este situat aproximativ între 400 și 425 °C, (variind în funcție de tipul probei si de viteza de încălzire), iar al doilea are loc de la aproximativ 475 °C. Din figura 6.6 pot fi extrași principalii parametri de degradare termică (Tvârf- temperatura la care rata de degradare este maximă; T_{5%}, T_{10%}, T_{30%}, T_{50%} - temperaturile corespunzătoare la pierderi de 5%, 10%, 30%, 50%, din masa inițială, R₆₀₀- reziduu la 600 °C, TGS - temperatura la care s-a degajat cantitatea maximă de gaze înregistrată din curba Gram-Schmidt) (tabelul 6.4). Se observă că există o diferență între valorile temperaturii T_{varf} și valorile TGS. Acest lucru poate fi explicat ca urmare a faptului că valorile TGS au fost măsurate la intrarea în spectrofotometrul FT-IR și temperatura Tvârf a fost înregistrată în interiorul cuptorului. Folosind datele înregistrate la cele trei viteze de încălzire, programul a evaluat parametrii cinetici inițiali pentru un proces ce decurge într-un singur pas folosind metodele din literatură [169,170] presupunând că gradul de conversie este constant și viteza de reacție depinde exclusiv de temperatură. Aceste metode de estimare pot fi folosite numai pentru procese relativ simple. Degradarea polimerilor naturali și sintetici este însă mult mai complexă. De aceea, pe baza parametrilor cinetici obținuți cu metodele de mai sus, s-a calculat cel mai probabil model cinetic al întregului proces de degradare utilizând metoda regresiei multivariate neliniare (MRL), folosind 16 modele incluse în procedura Neztsch. Fiecare etapă a procesului de degradare poate fi simulată printr-o ecuatie care descrie cinetica globală a procesului [116]. Forma curbelor TG și DTG precum și variația energiei de activare a descompunerii termice în funcție de

gradul de conversie (calculată utilizând metoda izoconversională FRD) pot da informații valoroase referitor la complexitatea proceselor de degradare [170, 171,181,182].

Pe baza informațiilor obținute din prelucrarea datelor experimentale, folosind parametrii inițiali, programul calculează cel mai probabil mecanism de degradare termică care aproximează cel mai bine procesul și parametrii statistici și cinetici asociați acestuia, pentru fiecare etapă de degradare termică în parte. Acest lucru se face prin comparația datelor măsurate cu datele calculate pentru cele 16 modele de reacție diferite, alegând modelul pentru care coeficientul de corelație are cea mai mare valoare. Astfel, poate fi ales cel mai probabil model cinetic care descrie fiecare etapă de degradare termică în parte. Verificarea acurateței modelului propus se poate face utilizând parametrii cinetici și statisticile pentru intervalul 0,1 și 0,9 al gradului de conversie (α).





Fig. 6.6. Curbele TG şi DTG pentru : (a) PW, (b) compozit cu AR/PW(80/20), (c) compozit cu AR/PW(60/40) şi
(d) AR la: (■) 10 °C·min⁻¹, (O) 20 °C·min⁻¹ şi (▲) 30 °C·min⁻¹ (simbolurile reprezintă datele experimentale, iar liniile - datele calculate). Variația energiei de activare în funcție de gradul de conversie: (■) energia aparentă a degradării termice, iar (O) factorul pre-exponențial pentru: (e) PW, (f) compozit cu AR/PW(80/20), (g) compozit cu AR/PW(60/40), (h) AR calculate prin metoda Friedman.

Tabelul 6.4. Parametrii termici obținuți din analiza curbelor termogravimetrice la trei viteze de încălzire (10 °C·min⁻¹ 20 °C·min⁻¹ și 30 °C·min⁻¹)

Proba	Viteza de	T _{5%}	$T_{v \hat{a} r f}$	T _{10%}	T _{30%}	T _{50%}	R ₆₀₀	T _{GS}	Ts
	încălzire	°C	°C	°C	°C	°C	%	°C	
	°C·min⁻¹								
AD	10	350	413	369	392	408	7,22	368	183,85
AR	20	351	428	372	405	420	2,91	-	187,86
	30	357	433	379	412	428	2,90	-	191,10
A D /DW/ 60/40	10	322	375	343	371	390	28,5	375	172,18
AK/PW 60/40	20	328	393	355	386	404	26,44	-	177,71
	30	328	404	360	396	416	26,23	-	180,72
A D /DW/ 90/20	10	316	380	341	370	385	24,86	376	170,70
AR/P W 80/20	20	326	395	352	384	400	20,58	-	176,73
	30	329	404	360	395	415	19,10	-	180,65
	10	299	446	339	410	457	40,65	450	179,14
PW	20	310	451	352	420	466	37,65	-	184,24
	30	310	461	359	425	472	37,33	-	185,71

unde:

 T_{varf} este temperatura la care rata de degradare este maximă;

 $T_{5\%}, T_{10\%}, T_{30\%}, T_{50\%}$ sunt temperaturile corespunzătoare la pierderi de 5% , 10%, 30%, 50%, din masa lor inițială; R_{600} este reziduu la 600 °C;

 T_s - indice statistic de rezistență termică; TGS - temperatura la care s-a degajat cantita

TGS - temperatura la care s-a degajat cantitatea maximă de gaze înregistrată din curba Gram-Schmidt).

Folosind parametrii inițiali programul calculează pentru fiecare probă cel mai probabil model cinetic (tabelul 6.5).

Tabelul 6.5. Testul F și testul de potrivire a curbelor obținut pe intervalul de temperatură 100-525 °C

Proba AR							
Nr	Cod	F _{exp}	$F_{crit}(0.95)$	f-act	Tip 1	Tip 2	Tip 3
1	t:f,f	1,00	1,15	537	D4	Fn	Fn
2	S	2,41	1,15	546	D1F	-	-
3	d:f	2,43	1,15	542	D1F	Fn	-
4	s:	3,64	1,15	546	D3F	-	-
5	d:f	3,72	1,15	541	An	Fn	-
6	s:	3,73	1,15	545	D4	-	-
7	s:	3,87	1,15	546	D2	-	-

Proba A	R/PW 60/40						
Nr	Cod	Fexp	$F_{crit}(0.95)$	f-act	Tip 1	Tip 2	Tip 3
1	t:f,f	1,00	1,15	555	An	Fn	Fn
2	S	3,14	1,15	556	An	Fn	-
3	d:f	4,07	1,15	556	Fn	Fn	-
4	s:	4,81	1,15	560	CnB	-	-
5	d:f	5,01	1,15	561	Fn	-	-
6	s:	5,06	1,15	556	CnB	Fn	-
7	s:	5,43	1,15	562	F2	-	-
Proba A	R/PW 80/20						
Nr	Cod	F _{exp}	$F_{crit}(0.95)$	f-act	Tip 1	Tip 2	Tip 3
1	t:f,f	1,00	1,17	456	An	Fn	An
2	d:f	3,04	1,17	459	An	Fn	-
3	d:f	3,35	1,17	458	CnB	Fn	-
4	t:f,f	3,40	1,17	455	Fn	Fn	Fn
5	s:	3,82	1,17	462	CnB	-	-
6	s:	4,43	1,17	463	Fn	-	-
7	s:	5,42	1,17	464	F2	-	-
	-						
Proba P	W						
Nr	Cod	Fexp	$F_{crit}(0.95)$	f-act	Tip 1	Tip 2	Tip 3
1	t:f,f	1,00	1,15	540	An	Fn	An
2	t:f,f	1,05	1,15	540	D3	Fn	An
3	d:f,	1,27	1,15	542	D3	Fn	-
4	s:	4,60	1,15	548	D3	-	-
5	t:f,f	6,66	1,15	540	D3	Fn	Fn
6	s:	6,68	1,15	548	D3F	-	-
7	s:	6,69	1,15	548	D4	-	-

Rezultatele sugerează că cea mai bună potrivire pentru cele mai probabile modele cinetice a fost obținută pentru următoarea schemă de reacții: t:f,f; A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C-3 \rightarrow D cu următoarele modele cinetice: D4,Fn,Fn; An,Fn,Fn și An,Fn,An. Codul t:f,f; indică o serie de trei etape succesive ale proceselor termice, în timp ce A,B,C,D sunt compușii specifici fiecărei etape, 1,2,3 sunt etapele de reacție iar D4, An și Fn sunt funcții specifice modelului de reacție. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.6.

unur model emetre in trei pași cu reacții consecutive pe intervatur de temperatura 100-550 °C								
Parametrii	AR	Compozit cu	Compozit cu	PW				
		AR/PW(80/20)	AR/PW(60/40)					
	t:f,f; D4,Fn,Fn	t:f,f; An,Fn,Fn	t:f,f; An,Fn,Fn	t:f,f; An,Fn,An				
		Mecanism de	reacție					
	$A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C-$							
	$3 \rightarrow D$	$3 \rightarrow D$	$3 \rightarrow D$	$3 \rightarrow D$				
E ₁ kJmol ⁻¹	231	198	221	240				
$\log A_1/s^{-1}$	14,73	12,75	17,23	18.63				
n_1	-	0,32	0,269	0,164				
E ₂ kJmol ⁻¹	213	210	199	140				
$\log A_2/s^{-1}$	18,12	12,02	11,11	9,06				

Tabelul 6.6. Parametrii cinetici și statistici pentru cel mai probabil mecanism de degradare termică a cauciucurilor și a compozitelor din materiale textile/cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc vulcanizat prin aplicarea unui model cinetic în trei pași cu reacții consecutive pe intervalul de temperatură 100-550 °C

n ₂	3,11	0,44	0,152	0,973
E ₃ kJmol ⁻¹	187	230	234	260
$\log A_3/s^{-1}$	12,51	19,63	9,58	16,87
n ₃	1,39	2,9	0,271	0,612
follReact 1	0,527	0,11	0,184	0,216
follReact 2	0,10	0,79	0,10	0,3
Fexp	1,00	1,00	1,00	1,00
Fcrit-0.95.	1,15	1,17	1,15	1,15
t-critic (0.95;538)	1956	1956	1955	1956
Coeficient de	0,999755	0,99987	0,999685	0,99983
corelație				

unde:

E₁, E₂, E₃ este energia de activare a degradării termice pentru fiecare pas, log (A₁, A₂, A₃,)- factorul pre-exponențial pentru fiecare pas, n₁, n₂, n₃, – ordinul de reacție, follReact 1, partea alocată pasului 1 (A \rightarrow B), follReact 2 partea alocată pasului 2 (B \rightarrow C) și cota parte din partea alocată pasului 3 (C \rightarrow D) calculată din pierderile totale de masă, 1– \sum (follReact).

Energiile medii de activare ale degradării termice sunt prezentate în tabelul 6.6, pentru fiecare pas. Energia totală a degradării termice atribuită întregului proces este suma energiilor pentru fiecare treaptă corespunzătoare fiecărei valori a fracției alocată fiecărui pas. Pe lângă parametrii cinetici, din tabelul 6.6 se pot observa și termenii follReaction care arată importanța fiecărui model de reacție asupra procesului global de degradare. Cu excepția AR, pentru care procesul principal de degradare are loc în prima fază, pentru celelalte trei produse principalele procese de degradare termică au loc în etapele următoare (doi și trei). Dacă ordinul de reacție are valoare mai mare de 1, aceasta indică faptul că în urma degradării termice pot apărea fragmente cu greutate moleculară mai mare [183].

După cum se poate observa din tabelul 6.6, energia medie de activare a degradării termice are o valoare cuprinsă între 140 kJ mol⁻¹ și 260 kJ mol⁻¹ în funcție de structura chimică a probei, în timp ce factorul preexponențial mediu are valori cuprinse între 9,06 și 19,63. Valorile energiei de activare sunt mai mari pentru probele de PW și sunt similare cu datele găsite în literatura de specialitate pentru degradarea termică a pneurilor uzate [184].

Funcțiile specifice utilizate pentru modelele ce decurg într-o singură etapă au următoarele forme:

- modelul cu difuzie tridimensională, Ginstling D4:

$$f(\alpha) = 3/2[(1-\alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$$
(6.3)

- modelul de reacție tip Avrami-Erofeev An:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}}$$
(6.4)

unde: n este un parametru constant și α este gradul de conversie

-modelul cu ordin de reacție $n_{\rm th}$ Fn:

$$\mathbf{f}(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{6.5}$$

unde: n este ordinea de reacție.

Folosind parametrii cinetici obținuți pentru cel mai bun model cinetic probabil, software-ul "Thermokinetics-3" poate fi folosit pentru a recalcula curbele TG pe intervalul 50-500 °C. Din figura 6.6. se poate observa o potrivire bună între datele experimentale și cele calculate confirmând că modelele teoretice obținute aproximează foarte bine fenomenul real.

6.4. Analiza gazelor rezultate la degradarea termică a compozitelor

Compoziția chimică a gazelor care rezultă din degradarea termică a probelor în atmosferă de azot a fost evaluată utilizând analiza simultană TG/FT-IR-MS [185, 186]. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figura 6.7. Această figură arată spectrele FT-IR 3D ale gazelor înregistrate pe intervalul de temperatură cuprins între 30 și 650 °C. Tot în această figură sunt prezentate și spectrele 2D care au fost extrase din spectrele 3D la temperatura de 380 °C, temperatură prezentă ca vârf în diagramele Gram-Schmidt. După cum se poate observa din figura 6.7, ambele tipuri de spectre sunt relativ similare, cu exceptia celui înregistrat pentru PW, si pot fi atribuite în principal produselor volatile cu greutate moleculară mică. Odată cu cresterea temperaturii se înregistrează o crestere a cantității de gaze care sunt eliminate, atingând maximul pentru temperatura de 380 °C. Identificarea structurii chimice cu ajutorul spectrelor 2D FT-IR s-a făcut pe baza datelor din literatură [187]. Semnalele înregistrate pentru fiecare spectru sunt situate aproximativ în aceeasi zonă, diferentele apărând la intensitatea semnalelor. Folosind spectrele FT-IR, produsele volatile de descompunere pot fi identificate prin asocierea cu semnalele valorilor specifice pentru apă și alcooli, hidrocarburi saturate și nesaturate, dioxidului de carbon, compușilor carbonilici (aldehide, anhidride, cetone, esteri). Astfel, în regiunea situată între 3500 și 3850 cm⁻¹, semnalele pot proveni de la substanțe care conțin grupe OH specifice apei sau alcoolilor. În regiunea 3350 până la 3050 cm⁻¹, cu vârful situat în jurul valorii de 3250 cm⁻¹, semnalul poate fi atribuit grupului OH din acizi, în timp ce în regiunea 3050 până la 2850 cm⁻¹ corelat cu vârful situat lângă 925 cm⁻¹ semnalele pot fi atribuite vibrațiilor grupărilor metinice, metilenice și metilce din hidrocarburi. Cel mai puternic vârf situat în jurul valorii de 2360 cm⁻¹ corelat cu vârful situat în jurul valorii de 670 cm⁻¹ poate fi atribuit semnalului de întindere asimetric al dioxidului de carbon. Semnalele specifice grupărilor carbonil (cu vârful aproape de 1760 cm⁻¹) sunt caracteristice vibratiei C=O din aldehide, anhidride, cetone, esteri si pot fi conectate si cu semnalele situate la 1250,1150,1050 cm⁻¹ specific grupării CO din eteri, esteri, alcooli sau acizi.



Fig. 6.7. Spectrele FT-IR 3D ale gazelor înregistrate în intervalul 30 - 650 °C: (a) PW, (b) compozit cu AR/PW 80/20, (c) compozit cu AR/PW 60/40, (d) AR și spectrele 2D înregistrate la 380°C: (e) PW, (f) compozit cu AR/PW 80/20, (g) compozit cu AR/PW 60/40, (h) AR.

Analiza MS a confirmat atribuirea semnalelor obtinute prin analiza FT-IR. În figura 6.8 sunt prezentate spectrele MS pentru toate probele înregistrate la o viteză de încălzire de 10 °C min⁻¹. Marea majoritate a semnalelor sunt situate până la raporturile m/z 80 si sunt mai multe pentru proba AR. Atribuirea semnalelor MS pentru fragmentele gazoase a fost realizată folosind bibliotecile spectrale NIST. Sub acțiunea temperaturii, grupările esterice corespunzătoare lanțului molecular principal din AR se rup, rezultând oxid de carbon, dioxid de carbon si apă. În a doua etapă, odată cu creșterea temperaturii și lanțul molecular principal este fragmentat rezultând compușii carbonilici și hidrocarburile saturate și nesaturate. Semnalele MS înregistrate până la 60 amu pot fi atribuite apei (m/z = 18, 17), dioxidului de carbon (m/z = 44, 28, 16, 12), precum și hidrocarburilor saturate și nesaturate [metan (m/z = 16, 15, 14, 13, 12), etan (m/z=28, 27, 30, 29, 26, 15), propan (m/z = 44, 43, 39, 29), etilenă (m/z = 28, 27, 26, 24, 14), propenă (m/z = 42, 41, 40, 39, 38, 37, 27, 26, 15), butenă (m/z = 41, 56, 39, 53, 41, 29, 28, 27), butadienă (m/z = 54, 53, 39, 27, 28, 50, 51), acetilenă (m/z = 26, 25, 24, 13), 2-propenal (m/z=56, 55, 27, 29, 28, 26, 25), propanol (m/z = 31, 29, 27, 50)42), metil formiat (m/z=60, 32, 31, 29, 15). De asemenea, semnalele mici cu valori peste 60 amu pot fi atribuite componentelor de tip aromatic [benzen (m/z = 78, 77, 50, 39), toluen (92, 91, 65, 51, 39). Aceste fragmente ionice pot apare prin degradarea fragmentelor alifatice ale ambelor componente din care este alcătuit compozitul.

În figura 6.9 este prezentat modul în care variază cantitatea principalelor gaze pe intervalul de temperatură 200-600 °C. Se poate observa că vârful principal este situat în jurul valorii de 400°C, ceea ce sugerează că aici are loc principalul proces de degradare termică.





Fig. 6.8. Spectrele MS ale gazelor înregistrate la 380 °C pentru probele: (a) PW, (b) compozit cu AR/PW(80/20), (c) compozit cu AR/PW(60/40), (d) AR.





Fig. 6.9. Variația intensității curentului ionic cu temperatura la viteză de încălzire de 10 °C min⁻¹ pentru principalele semnale ale gazelor degajate la degradarea termică: (♥) PW, (■) compozit cu AR/PW(80/20), (♥) compozit cu AR/PW(60/40), (●) AR, (h)-variația cantității de gaze degajate pe parcursul întregului proces.

6.5. Analiza comportamentului la ardere a compozitelor

Cunoașterea structurii chimice și a concentrațiilor gazelor degajate în timpul arderii permite dezvoltarea unor sisteme de protecție eficiente. În continuare este prezentat procesul de degradare termică în aer a compozitelor pe bază de bumbac (Bbc) și amestec bumbac/ poliester, cauciuc acrilic (AR) și pulbere din anvelope uzate (PW) folosind tehnica MS pentru studiul naturii chimice a gazelor ce se degajează la ardere.

Materialele din care sunt obținute aceste compozite au fost prezentate în Capitolul 2.

Gazele eliberate în timpul degradării termice a țesăturilor, a compozitelor și PW au fost transferate printr-un tub metalic izolat către spectrometrul de masă Aëolos QMS 403C (Netzsch-Germania), care lucrează cu energie de ionizare a impactului electronilor 70 eV și vid de 10⁻⁵

mbar). Software-ul Aëolos® 32 a fost utilizat pentru a înregistra spectrele MS în intervalul m/z=1-100 amu. Structura chimică a gazelor a fost identificată folosind bibliotecile de date spectrale [188].

În piroliza cauciucurilor uzate, primele tipuri de gaze care apar sunt cele saturate (metan, etan, propan, butan) și hidrocarburi nesaturate (etilenă, acetilenă, propenă, butadienă) urmate de hidrocarburile aromatice cu greutate moleculară mică (benzen, toluen, stiren, cumen) și apoi apar uleiuri aromatice cu greutate moleculară mare [189]. Arderea anvelopelor reziduale și a compozitelor obținute pe baza acestora, în prezența aerului, nu este atât de complexă în comparație cu piroliza lor. În cazul incinerării, energia obținută are un cost foarte scăzut, iar negrul de fum poate fi folosit ca pigment în industria vopselei și a cernelii [190]. Cu toate acestea, unele precauții sunt necesare deoarece gazele de ardere pot fi o sursă de poluare a aerului [191]. La temperatura de ardere cele mai probabile reacții dintre deșeurile organice și O₂ din aer (figura 6.10) produc o serie de compuși intermediari care apar în urma ruperii lanțurilor macromoleculare.



polietilen tereftalat

Fig. 6.10. Posibil mecanism de ardere a țesăturii și a cauciucurilor.

Ţesătură din bumbac-ardere intermediară



a.

Ţesătură din bumbac/AR/PW (80/20) -arderea finală



b.

Ţesătură din bumbac/ AR/PW (80/20) -reziduu



Fig. 6.11. Procesul de ardere a ţesăturii, a compozitelor și reziduu final pentru bumbac /AR/PW (80/20), (a)țesătură din bumbac ardere intermediară, (b)- țesătură din bumbac/AR/PW (80/20) –arderea finală, (c)țesătură din bumbac/ AR/PW (80/20) –reziduu

c

După ciclul 5 de ardere, în urma unor rearanjamente complexe, apar produse gazoase cu masă moleculară mică, cum ar fi CO, CO₂, H₂O, CH₂O, acetaldehidă (C₂H₅O), propionaldehida C₃H₆O) etc., și alte produse de tip hidrocarbură cu greutate moleculară mică. Pe lângă produsele lichide sau gazoase, există și un reziduu carbonic constituit în special din carbon și mai puțin hidrogen. Conform datelor din literatură, se poate considera că inițial atât procesul de piroliză, cât și cel de ardere sunt relativ analoge, rezultând produse similare cu o masă moleculară mare și apoi produse cu o masă moleculară mică. În fazele următoare apare diferența dintre cele două procese, în cazul arderii rezultând cantități mari de apă, oxid și dioxid de carbon, în timp ce partea de reziduuri este aproximativ aceeași pentru cele două procese [192]. În cazul PES-ului, cea mai mare cantitate de produse de degradare sunt formate din: apă, metan, acetaldehidă, etilenă și formaldehidă [193]. Reacțiile chimice care apar în procesul de ardere a țesăturilor și a compozitelor sunt prezentate în figura 6.10, iar fenomenul arderilor în figura 6.11. Se poate observa că țesătura din bumbac 100% arde mult mai repede, cu flacără și nu lasă multe reziduuri la sfârșitul arderii.

Compozitele care conțin o cantitate mare de cauciuc în structura lor, ard mai mult timp și incomplet, lăsând la final o cantitate mare de reziduuri care păstrează încă aspectul particulelor de cauciuc inițiale. Indiferent de tipul țesăturii, cantitatea de monoxid de carbon eliberată este de același ordin de mărime.

După cum se poate observa în figura 6.12, care reprezintă variația intensității semnalelor MS pentru monoxid de carbon si apă pe întreaga durată a procesului de ardere, gazele rezultate identificate din spectrele de masă folosind baza de date NIST MS Search 0.2, sunt în principal metan, apă, monoxid de carbon, oxigen rezidual și dioxid de carbon. Cea mai mare cantitate de gaze eliberate la arderea probelor din țesătură sunt, în ordinea mărimii, monoxidul de carbon și apa. În cazul celor două țesături din bumbac (bumbac 100% și poliester 55%/bumbac 45%), dioxidul de carbon este eliberat în faza finală de ardere. Odată cu dezvoltarea procesului de ardere, se dezvoltă cantități mai mici de monoxid de carbon, atât în cazul țesăturii, cât și al compozitelor, concentrația acestuia atingând minimul spre finalul ciclului de ardere (figura 6.13). Acest fapt sugerează că nivelul de poluare este mai redus atunci când arderea este completă. În cazul compozitelor cu mai mult cauciuc se poate observa că procentul de monoxid de carbon crește comparativ cu cel rezultat în urma arderii suportului din material textil ca urmare a faptului că cele două materiale textile (tesătura din bumbac 100% și tesătura din bumbac 45% și poliester 55%) sunt într-o cantitate mult mai mică în raport cu întreaga greutate a compozitului (figura 6.14). Odată cu parcurgerea întregului proces de ardere cantitatea de gaze scade și în final rămâne un reziduu ce conține cărbune și materiale anorganice de umplere (figura 6.15).



Fig. 6.12. Variația intensității semnalelor MS pentru monoxid de carbon (m/z=28) și apă (m/z=18)pe întreaga durată a procesului de ardere pentru: (a)-compozitul bumbac/AR/PW (80/20), (b)- material textil din bumbac 100% și (c)- material textil din bumbac 45%/poliester 55%.



Fig. 6.13. Variația intensității semnalelor MS pentru monoxid de carbon(m/z=28) și apă (m/z=18) în timpul ciclului 5 de ardere pentru: (a)-compozitul bumbac/AR/PW (80/20), (b)-materialul textil din bumbac 100% și (c)- material textil din bumbac 45%/poliester 55%.



Fig. 6.14. Variația intensității semnalelor MS pentru monoxid de carbon (m/z=28) și apă (m/z=18) la sfârșitul timpului de ardere pentru: (a)-compozit din bumbac/AR/PW (80/20), (b)- material textil din bumbac 100% și (c)- material textil din bumbac 45%/poliester 55%.





6.6. Caracterizarea fizico-chimică și magnetică a compozitelor magnetice

În ultimul timp, compozitele magnetice flexibile obținute din diverși polimeri și materiale magnetice sub formă de pulbere s-au impus în domeniul materialelor inteligente pentru aplicațiile "high-tech", datorită proprietăților lor specifice (elasticitate bună și flexibilitate mare) determinate atât de matricea polimerică, cât și de caracteristicile magnetice ale umpluturii [194-199].

În funcție de natura materialelor inițiale, compozitele rezultate sub formă de magneți flexibili prezintă proprietăți fizico-chimice și magnetice interesante (sensibilitate la vibrații, capacitatea de a absorbi oscilații de lungimi de undă diferite, deformații diferite sub acțiunea forțelor magnetice și mecanice etc.). Aceste compozite pot fi utilizate în producția de motoare de curent continuu, aparate de înregistrare, ecrane magnetice, tehnologie radar, biotehnologie, suprafețe cu impedanță variabilă, dispozitive de memorie, miezuri inductive, senzori magnetici și electromagnetici, materiale pentru medicină și protecția mediului, sau în alte dispozitive electronice, unde este necesară flexibilitate [200-211].

Ecranarea electromagnetică ca fenomen evită problemele de interferență între dispozitivele de telecomunicații și mediu pentru a îmbunătăți eficiența acestor dispozitive. Un amestec de particule conductoare și particule magnetice dispersate în matricele polimere poate avea un efect cumulativ de blocare a fenomenelor electrice și magnetice prin absorbția undelor electrice și magnetice [198]. În încercarea de a stabili care dintre matrici sunt mai bune, s-au folosit atât polimeri rigizi, cât și flexibili, ca rășinile epoxidice, esterii vinilici și diferite tipuri de cauciuc [199-211]. În acest capitol s-a urmărit dezvoltarea unor compozite magnetice flexibile folosind țesături din bumbac, cauciuc acrilic, pulbere de cauciuc din anvelope uzate și diverse cantități de pulbere de oțel și magnetită. Scopul principal al acestui studiu a fost de a observa influența cantității de oțel și magnetită asupra caracteristicilor magnetice ale compozitelor realizate. Totodată a fost evaluată și influența feritei asupra caracteristicilor morfologice ale produselor obținute.

Materialele și caracteristicile acestora utilizate la obținerea compozitelor magnetice flexibile au fost prezentate în Capitolul 2.

Compozitele magnetice flexibile au fost obținute conform specificațiilor din Capitolul 3. Din compozitul realizat au fost extrase și utilizate probe cu lungimea de 250 mm și lățimea de 25 mm pentru testările mecanice și probe dreptunghiulare cu laturile de 5x20 mm pentru testările magnetice. În figura 6.16 sunt prezentate imagini ale compozitelor magnetice flexibile conținând magnetită și oțel.



Compozit flexibil pe material textil din bumbac /AR/PW (80/20) cu 1% magnetită.



Compozit din țesătură din bumbac /AR/PW (80/20) cu 0.5% magnetită



Compozit flexibil pe material textil din iută /AR/PW (80/20) cu 45,2% oțel



Compozit flexibil pe material textil din bumbac /AR/PW (80/20) cu 2% magnetită.



Compozit pe material textil din iută/AR/PW (80/20) cu 7,5% oțel



Compozit flexibil pe material textil din iută /AR/PW (80/20) cu 19,0% oțel

Fig. 6.16. Compozite magnetice flexibile conținând magnetită și oțel.

a. Caracterizarea magnetitei folosind analiza FT-IR

Structura chimică a cauciucului acrilic și a pulberii de cauciuc este prezentată în subcapitolul 5.2. Semnalele IR pentru compozitele cu structură intermediară apar ca un cumul între semnalele celor două componente. Spectrul magnetitei a fost înregistrat cu modulul ATR (Brüker-Germania) și este prezentat în figura 6.17.



Fig. 6.17. Spectre FT-IR pentru magnetită

În literatura de specialitate, în spectrele FT-IR ale magnetitei, este indicat că pot exista semnale de absorbție situate la 453, 553, 586 și 678 cm⁻¹. Aceste semnale pot fi atribuite întinderii și vibrației de torsiune a grupurilor Fe–O din structura spinelului vârfului Fe₃O₄ [211,212]. În spectrul magnetitei sintetizate conform rețetei prezentate anterior apa reziduală adsorbită este situată la 1617 cm⁻¹, iar benzile de vibrație ale grupărilor hidroxil reziduale sunt situate în intervalul 3500-3450 cm⁻¹, respectiv la 3343 și 812 cm⁻¹. Semnalele triplete joase situate la 1132, 1058 și 981 cm⁻¹ pot fi atribuite unei grupe sulfat rezidual care nu a fost eliminată total în faza de purificare prin spălare [213]. În cazul compozitelor magnetice (figura 6.18) prezența magnetitei nu poate fi evidențiată prin semnalele specifice ionului de fier deoarece concentrația în magnetită este mică (3%).



Fig. 6.18. Spectre FT-IR pentru compozit cu 3% magnetită.

b. Distribuția particulelor de magnetită

Dimensiunea și distribuția particulelor de magnetită au fost obținute prin tehnica de împrăștiere dinamică a luminii (DLS) cu aparatul Zetasizer Nano-ZS (ZEN-3500-Malvern Instruments-England) folosind o lumină verde laser He-Ne (532 nm) la 173° (unghi de incidență) la temperatura camerei. Probele de magnetită, cu o concentrație de 0,5g/l, dispersate în apă deionizată cu conductivitate electrică de 0,06 µS/cm, au fost ultrasonate de două ori timp de 10 minute înainte de măsurare. Diametrul hidrodinamic aparent al probei a fost obținut folosind ecuația Stokes-Einstein și a fost calculat ca medie a 5 măsurători. Diametrul hidrodinamic al particulelor de magnetită depinde de masa și forma particulelor, de temperatură, de puterea ionică și de vâscozitatea medie [219]. Distribuția mărimii particulelor înregistrată la temperatura camerei este prezentată în figura 6.19. După cum se vede în figură, curba de distribuție a mărimii particulelor are valori între 200 și 1200 nm, cu o valoare medie de 373 nm.



c. Caracterizarea cu raze X a magnetitei

Rezultatele analizei cu raze X pentru pulberile de magnetită sunt prezentate în figura 6.20 indicând în principal prezența fazei de magnetită cu o cristalinitate de tip spinel cu vârfurile situate la reflexiile 220, 311, 400, 422, 511 și 440. Împrăștierea difuză, slabă la unghiuri mici indică prezența unei cantități reduse de fază amorfă în proba analizată. Forma cristalină de tip cubic a particulelor de magnetită (Fe₃O₄) este evidențiată de valorile mari ale vârfurilor situate în planul 220 și 311 [214]. Folosind datele înregistrate la vârful XRD 311, dimensiunile cristalitelor au fost calculate cu ecuația Scherrer și indică o valoare de 16,7 nm comparabilă cu datele din literatură. De asemenea, se poate observa o concordanță foarte bună între datele înregistrate și literatura de specialitate (fila JCPDS nr: 19-0629) (tabelul 6.7) [215- 217].


Fig. 6.20. Analiza cu raze X a magnetitei.

e (de caracterizare ale magnetitei obținute experimental și din literatură (JCPDS 00-0					
	Proba	Vârfuri	Date experimentale 2Θ	Date teoretice		
-			_	JCPDS 00-019-0629 20		
	Magnetită (Fe ₃ O ₄)	220	30,14	30,05		
		311	35,46	35,42		
		400	43,06	43,05		
		422	53,42	53,40		
		511	57,00	56,94		
		440	62,56	62,52		

 Tabelul 6.7.

 Datele de caracterizare ale magnetitei obținute experimental și din literatură (JCPDS 00-019-0629)

d. Analiza morfologică a pulberii de magnetită și a compozitului

Compozitele magnetice flexibile cu elasticitate bună și flexibilitate mare realizate cu suport din material textil, prezintă proprietăți care permit utilizarea lor în producția unor dispozitive pentru diferite aplicații destinate industriei de confecții textile de uz medical, medicinii și protecției mediului.

Microscopia electronică cu scanare (SEM) a fost utilizată pentru a evalua compoziția și aspectul pulberii de magnetită și al compozitului flexibil. Imaginile SEM arată că magnetita obținută este constituită în general din particule aglomerate, particulele având forme ortogonale sau ascuțite (figura 6.21). După cum se poate observa în figura 6.22, compozitul flexibil care conține magnetită prezintă o suprafață uniformă a materialelor polimere, particulele de magnetită sunt distribuite relativ omogen și uniform în funcție de concentrația lor. Această distribuție determină caracteristici uniforme ale produselor confecționate din acest compozit și o comportare corespunzătoare în exploatare. Datele obținute cu dispozitivul EDX Quanta 200 au evidențiat prezența magnetitei prin ionul de fier.



Fig. 6.21. Imagine SEM pentru magnetită 100%.



Fig. 6.22. Imagine SEM pentru compozitul bumbac /AR/PW (80/20) cu 3% magnetită.

În figura 6.23, compozitul flexibil care conține pulbere de oțel are un aspect neomogen deoarece particulele de oțel sunt neuniforme ca dimensiuni și ca o consecință a acestei neuniformități sunt neuniform distribuite. Acest fapt va determina caracteristici neuniforme ale acestor compozite și o comportare neliniară în exploatare.



Fig. 6.23. Imagine SEM pentru compozitul iută /AR/PW (80/20) cu 28 % oțel.

e. Caracterizarea magnetică cu magnetometru cu probe vibratoare (VSM)

Materialele feromagnetice și ferimagnetice, atunci când sunt supuse acțiunii unui câmp magnetic extern, se magnetizează. La valori mici ale câmpului magnetic extern, fenomenul de magnetizare este reversibil. Curbele de magnetizare se înregistrează prin măsurarea valorilor inducției magnetice în funcție de intensitatea câmpului magnetic, obținându-se astfel informațiile necesare privind proprietățile magnetice ale materialelor. Efectuând măsurători de inducție magnetică a unor materiale feromagnetice în direcția crescătoare și descrescătoare a câmpului magnetic, prin alinierea dipolilor atomici, se obtine o curbă cu histerezis. Curba de histerezis oferă date despre inducția de saturație și remanență, câmpuri coercitive și de saturație, permeabilitatea magnetică etc., date care permit evaluarea caracteristicilor de utilizare ale materialelor testate. În cazul compozitelor magnetice, proprietătile acestora depind de proprietătile magnetice ale pulberii de magnetită precum și de cantitatea în care aceasta se găseste în structura compozitului. Curbele de magnetizare VSM pentru magnetită și compozite magnetice flexibile realizate pe din bumbac AR/PW (80/20), la diferite continuturi de magnetită, sunt ilustrate în figura 6.24. Toate esantioanele de compozite flexibile cu magnetită și magnetita prezintă un comportament magnetic similar. După cum se poate observa din figura 6.24, toate curbele de magnetizare nu prezintă bucle de histerezis, totuși, în cazul compozitelor, se pot observa abateri foarte mici în cazul imaginilor înregistrate de aparat, acestea nefiind observabile în datele realizate cu programul de grafică Origin 8.5. Aceste abateri se pot datora faptului că nanoparticulele de magnetită (ferită) nu sunt perfect dispersate în masa polimerului. Particulele foarte fine de material magnetic cristalin, asa cum sunt obținute în această lucrare, nu prezintă curbe de histerezis si se comportă ca materiale super-paramagnetice. În funcție de procentul de magnetită din structura compozitului, magnetizarea de saturație crește de la

1,025 emu/g pentru compozitele cu 0,5% magnetită la 3,59 emu/g pentru compozitele cu 3% magnetită, având valori mult mai mici decât valoarea inițială de magnetizare pentru magnetită 100% (63,19 emu/g). Acest lucru este justificat, pe de o parte, de efectul de ecranare produs de cauciuc, precum și de faptul că procentul de magnetită este foarte mic.

Așa cum era de așteptat, datorită concentrațiilor scăzute de magnetită, în cazul compozitelor pe bază de cauciuc acrilic, pulbere de cauciuc vulcanizat din anvelope uzate și pulbere de magnetită depuse pe material textil din bumbac, magnetizarea nu prezintă histerezis și crește odată cu creșterea câmpului magnetic, fapt dovedit și de literatura de specialitate [218].

Magnetizarea de saturație pentru compozite cu concentrații diferite de oțel este prezentată în figura 6.25. Compozitul este constituit din aceleași elemente ca și compozitul cu magnetită. Diferența constă în componenta magnetică, care este oțelul și în concentrația acestuia. În funcție de procentul de oțel din structura compozitului, magnetizarea de saturație crește de la 0.5 emu/g pentru compozitele cu 7,5% oțel la 20 emu/g pentru compozitele cu 45% oțel. După cum se poate observa din figura 6.25 și în cazul compozitelor pe bază de cauciuc acrilic, pulbere de cauciuc vulcanizat din anvelope uzate și pulbere de oțel, magnetizarea nu prezintă histerezis și crește odată cu conținutul de pulbere de oțel. Aceste compozite pot fi utilizate la realizarea ambalajelor pentru împachetări ca protecție la câmpuri electromagnetice, asigurând totodată o bună protecție în caz de impact mecanic. Acest lucru se datorează dimensiunilor mai mari ale particulelor din pulberea de oțel care determină rugozitatea ridicată a suprafeței compozitului asigurând o mai bună fixare a componentelor ambalate.





a. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru magnetită.

g. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru: a (0,5%), b (1%), c (1,5%), d (2%), e (2,5%,) f (3%) magnetită.



b. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul cu 0,5% magnetită.



d. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul cu 1,5% magnetită.

c. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul cu 1,0% magnetită.



e. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul cu 2,0% magnetită.



f. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul cu 3,0% magnetită.

Fig. 6.24. Curbe de magnetizare VSM pentru magnetită și compozite bumbac/AR/PW (80/20) cu concentratii diferite de magnetită.



a. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozit cu 7,5% oțel.



8 Magnetizare (emu/g) 0 20000 30000 -30000 -20000 -10000 ò 10000 Câmp magnetic /Oe

b. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul cu 19,0 % oțel.



c. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic d. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul cu 28,0 % oțel.



e. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul cu 45,0% oțel.

pentru compozitul cu 37,5 % oțel.



f. Variația magnetizării în funcție de câmpul magnetic pentru compozitul magnetic de tip iută/AR/PW (80/20) cu: a (7,5%), b (19,0%), c (28,2%), d (37,5%), e (45,2%) otel.

Fig. 6.25. Variația magnetizării pentru compozitul magnetic de tip iută/AR/PW (80/20) cu concentrații diferite de oțel.

Valorile saturației magnetice în funcție de concentrația în magnetită sunt prezentate în tabelul 6.8, iar pentru compozitele cu concentrații diferite de oțel în tabelul 6.9.

concentrația în magnetită							
Proba	Concentrația în magnetită	Saturația magnetică					
	(%)	(emu/g)					
Ţesătură din bumbac/AR/PW/Fe ₃ O ₄	0,5	1,925					
Ţesătură din bumbac/AR/PW/Fe ₃ O ₄	1,0	2,011					
Ţesătură din bumbac/AR/PW/Fe ₃ O ₄	1,5	2,021					
Ţesătură din bumbac/AR/PW/Fe ₃ O ₄	2,0	2,432					
Ţesătură din bumbac/AR/PW/Fe ₃ O ₄	3,0	3,591					
Fe ₃ O ₄	100	63,19					

Tabelul 6.8. Variația saturației magnetice a compozitului magnetic de tip bumbac/AR/PW (80/20) în funcție de concentrația în magnetită

Tabelul 6.9. Variația sa	aturației magnetice a compozit	ului magnetic de tip b	oumbac/AR/PW	(80/20) în funcție de
	concent	ratia în otel		

tontenti ujiu in ojei						
Proba	Concentrația în oțel	Saturația magnetică				
	(%)	(emu/g)				
Ţesătură din iută/AR/PW/ oțel	7,5	0,50				
Ţesătură din iută/AR/PW/ oțel	19,0	5,57				
Ţesătură din iută/AR/PW/ oțel	28,0	18,08				
Ţesătură din iută/AR/PW/ oțel	37,5	21,35				
Ţesătură din iută/AR/PW/ oțel	45,0	23,71				

Așa cum era de așteptat, odată cu creșterea concentrației în material magnetic, are loc o creștere a capacității de magnetizare a compozitelor flexibile. Aceste compozite, fiind capabile să răspundă la acțiunea câmpurilor magnetice externe, pot fi utilizate la realizarea ambalajelor pentru împachetări care asigură protecție la câmpuri electromagnetice, mănuși cu factor de protecție la descărcări electrice, aderente la suprafața uneltelor folosite în procese industriale.

6.7. Concluzii

a. Concluzii privind caracterizarea termică a țesăturilor utilizate pentru compozite

Din analiza țesăturilor din bumbac, in, cânepă și iută, din punct de vedere al comportamentului termic, se poate considera că datorită proprietăților, aceste țesături pot fi utilizate la obținerea unor compozite rezistente termic. Modul de comportare la degradare termică a fost studiat utilizând analiza termică, tehnica simultană TG/FT-IR/MS în mediu de azot. Parametrii cinetici și cinetica cea mai probabilă au fost obținute utilizând metoda MRL inclusă în programul Thermokinetics-3 pentru probele analizate. Modelele cinetice obținute au arătat o foarte bună concordanță între rezultatele calculate și cele experimentale. Rezultatele obținute au permis stabilirea faptului că procesele de degradare decurg în trei etape de reacție consecutive iar energia de degradare termică a avut valori cuprinse între 90 și 313 kJ mol⁻¹, în funcție de natura fibrelor din compoziția țesăturii. Aceste valori sunt comparabile cu datele din literatură, cu excepția valorilor corespunzătoare la a treia treaptă pentru iută, datorită faptului că iuta conține în structura ei o cantitate de lignină, polimer cu structură aromatică mai rezistent din punct de vedere termic.

Compozitele pe bază de țesături celulozice, cauciuc acrilic și pulbere din anvelope uzate au fost testate din punct de vedere termic folosind aceeași tehnică ca și pentru materialele textile utilizate. Comportamentul de degradare termică în atmosferă de azot a arătat randamente semnificative în obținerea de gaze de piroliză. Folosind metoda MLR din software-ul Thermokinetics-3, s-a obținut cel mai probabil model cinetic pentru fiecare probă împreună cu parametrii cinetici specifici. Analiza termică a arătat că procesul de degradare termică este complex și are loc în trei etape. Cele mai probabile modele cinetice care oferă estimările cele mai bune, au fost obținute pentru următoarele scheme de reacții: t:f,f A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C-3 \rightarrow D cu următoarele modele cinetice: D4,Fn,An; An,Fn,Fn și An,Fn,An. Datele calculate au arătat o foarte bună concordanță cu rezultatele experimentale, energiile aparente de activare variind între 140 și 260 kJ mol⁻¹ în funcție de compoziția chimică a fiecărei probe și de procesul pentru care sunt măsurate. Gazele degajate rezultate în urma procesului de piroliză au fost identificate cu ajutorul analizei FT-IR și MS. Cantitatea de reziduu descrește odată cu creșterea vitezei de încălzire și crește odată cu cantitatea de pulbere de cauciuc din anvelope uzate prezentă în structura compozitului.

b. Concluzii privind caracterizarea la ardere a compozitelor

Prezența gazelor periculoase ca urmare a arderii anvelopelor uzate necesită o investigare serioasă a acestora în vederea dezvoltării unor procese tehnologice sigure din punct de vedere ecologic. Procesul de ardere se desfășoară cu flacără în cazul materialului textil și cu degajare de mult fum în cazul compozitelor. Procesul de ardere directă a compozitelor pe bază de material textil și cauciuc are loc în două etape: în prima etapă se obțin produse cu masă moleculară mare, iar în a doua fază acestea sunt transformate în produse cu masă moleculară mică și un reziduu carbonic. Aceste produse cu masă moleculară mică (gaze și hidrocarburi lichide) prezintă avantajul posibilității utilizării lor la producerea de energie termică și electrică. Principalii produși de ardere sunt monoxidul de carbon, apa și dioxidul de carbon, însoțiți de cantități mici de hidrocarburi.

c. Concluzii privind comportamentul magnetic al compozitului

S-a dovedit că este posibil să se prepare compozite magnetice flexibile prin încorporarea de pulbere de magnetită sau pilitură de oțel într-o matrice polimerică din cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate. Caracterizarea fizico-chimică a magnetitei și a celorlalte materiale care alcătuiesc compozitele magnetice flexibile s-a făcut folosindu-se spectroscopie în infraroșu, tehnica împrăștierii dinamice a luminii, difracția de raze X, microscopia electronică cu scanare și magnetometria cu probe vibrante. Încorporarea pulberii de magnetită în aceste compozite magnetice flexibile a generat proprietăți magnetice făcându-le capabile să răspundă la acțiunea câmpurilor magnetice externe. Aceste proprietăți magnetice variază în funcție de cantitatea de materiale magnetice (magnetită, pilitură de oțel) din structura lor. Odată cu creșterea conținutului acestor materiale în compozit, cresc și proprietățile magnetice ale compozitelor.

Capitolul 7

CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

7.1. Concluzii generale

Cercetările complexe realizate și prezentate în această teză au condus la o serie de concluzii importante care sunt prezentate în cele ce urmează.

În primul capitol s-a realizat o sinteză a datelor din literatura de specialitate cu privire la cauciucuri uzate, reciclarea acestora și obținerea compozitelor cu suport din materiale textile. Analiza critică a datelor din literatura de specialitate a permis formularea direcțiilor de cercetare și sublinierea contribuțiilor originale.

S-a demonstrat că la scară globală produsele obținute din cauciucuri uzate și materiale textile nu influențează negativ starea sănătății umane și a mediului în arealele de utilizare. Aceste constatări încurajează explorarea de metode noi pentru obținerea de noi produse din cauciucuri uzate și materiale textile.

Cercetările experimentale au permis caracterizarea unor materiale textile celulozice din punct de vedere chimic, mecanic, electric, termic, al higroscopicității, al aspectului și a structurii interne în vederea utilizării lor ca suport pentru compozite.

Proprietățile mecanice și termice superioare, asigurarea confortului la purtare, precum și capacitatea lor de biodegradabilitate au determinat selectarea țesăturilor celulozice din bumbac, in și cânepă pentru folosirea lor ca suport textil pentru compozite.

În cadrul preocupărilor privind găsirea unor căi noi de reciclare a cauciucurilor uzate au fost concepute noi tipuri de compozite flexibile cu posibile utilizări în domenii importante, cum ar fi materiale de protecție.

În vederea obținerii compozitelor s-a studiat și realizat varianta optimă de transformare a anvelopelor uzate în pulbere de cauciuc ce va intra în amestec în soluția de cauciuc. În urma experimentărilor s-a stabilit raportul optim în greutate cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc reciclat, acesta fiind 80/20.

În procesul de realizare a compozitelor, pelicula de cauciuc s-a stabilizat pe suprafața compozitului consolidându-l, cu o impregnare profundă. Astfel, s-au obținut epruvete de material compozit cu grosimi de la 0,38 mm la 1,58 mm.

Noile materiale compozite, obținute pe suport textil cu acoperire cu pulbere de cauciuc reciclat, au fost testate pentru a evalua efectele pe termen lung asupra sănătății umane și a mediului înconjurător. Analiza materialelor compozite s-a realizat prin metode teoretice și experimentale de cercetare.

Variantele de compozit realizate au fost analizate din punct de vedere chimic, mecanic, electric și termic. Valorile caracteristicilor obținute pentru aceste compozite au condus la concluzia că se pot obține materiale compozite destinate unor aplicații cum ar fi: materiale de protecție termică sau electrică (îmbrăcăminte, încălțăminte etc.).

La solicitarea mecanică la întindere, deformarea până la rupere exprimată prin alungirea relativă rămâne în același domeniu de valori atât pentru materialul textil cât și pentru compozit. Rezistența la întindere a compozitului crește pe ambele direcții de solicitare comparativ cu materialul textil. Alungirea materialului compozit înainte de rupere este mai redusă pe direcția bătăturii. Aceste proprietăți conduc la ideea folosirii materialului compozit la fabricarea de ambalaje care se pot deschide (rupe) pe direcții preferate, menținându-se în rest structura inițială a compozitului.

Materialele compozite obținute din țesături celulozice, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate (AR/PW 80/20 și AR/PW 60/40), precum și cauciucul din anvelope au fost evaluate și din punct de vedere al proprietăților dielectrice, urmărindu-se influența parametrilor de lucru asupra caracteristicilor acestora.

La temperaturi scăzute, conductivitatea scade odată cu creșterea frecvenței, sugerând o activitate dipolară redusă, care crește însă cu mărirea temperaturii, mai ales la frecvențe joase.

Pierderile dielectrice prezintă două regiuni distincte: o scădere liniară cu creșterea frecvenței, caracteristică semnalului de conductivitate în curent continuu atribuită transportului purtătorilor de sarcină pe direcție verticală prin material, și o evoluție neliniară în regiunea spectrală a frecvențelor înalte specifică proceselor de relaxare dipolară.

Prezența gazelor periculoase ca urmare a arderii anvelopelor uzate a necesitat o investigare serioasă a acestora în vederea dezvoltării unor procese tehnologice sigure din punct de vedere ecologic.

Analiza procesului de ardere în aer a condus la următoarele concluzii:

- În cazul compozitelor cu mai mult cauciuc se poate observa că procentul de dioxid de carbon este mai mic, comparativ cu cel rezultat în urma arderii materialului textil.

- S-a observat că procesul de ardere se desfășoară cu flacără în cazul materialului textil și cu degajare de mult fum în cazul compozitelor.

- Procesul de ardere directă a compozitelor realizate din material textil și cauciuc are loc în două etape: în prima etapă se obțin produse cu masă moleculară mare, iar în a doua etapă acestea

sunt transformate în produse cu masă moleculară mică și un reziduu carbonic. Principalii produși de ardere sunt monoxidul de carbon, apa și dioxidul de carbon însoțiți de cantități mici de hidrocarburi.

În prezent, datorită utilizării intense a dispozitivelor electronice, este necesară protejarea împotriva poluării cu radiații electromagnetice. Ca urmare, pentru a realiza această protecție s-au proiectat materiale compozite cu conținut de magnetită. Datorită flexibilității mari și rezistenței la deformare, cu păstrarea calităților inițiale, materiale compozite magnetice pot fi o soluție promițătoare la rezolvarea acestei probleme.

S-a dovedit că este posibil să se prepare compozite magnetice flexibile prin încorporarea de pulbere de magnetită sau pilitură de oțel într-o matrice polimerică din cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate. Astfel s-au obținut compozite magnetice flexibile capabile să răspundă la acțiunea câmpurilor magnetice externe. Compozitele cu particule metalice și magnetită pot fi utilizate la realizarea unor produse care asigură protecție față de câmpuri electromagnetice.

Caracteristicile fizico-mecanice ale compozitelor cu conținut de materiale magnetice sugerează că acestea pot fi folosite în diverse domenii tehnice ca senzori rezistenți din punct de vedere mecanic pentru înregistrarea mișcării, monitorizarea sănătății sau pentru protecția față de interferențele electromagnetice.

Caracterizarea fizico-chimică a magnetitei și a celorlalte materiale care alcătuiesc compozitele magnetice flexibile s-a făcut folosindu-se spectroscopia în infraroșu, tehnica împrăștierii dinamice a luminii, difracția de raze X, microscopia electronică cu scanare și magnetometria cu probe vibrante.

Proprietățile magnetice generate variază în funcție de cantitatea de substanțe magnetice din structura compozitelor. Odată cu mărirea cantității de magnetită, cresc și proprietățile magnetice ale compozitelor. Folosirea unei cantități mai mari de magnetită sau oțel în structura compozitului permite separarea magnetică, ușurând astfel procesul de reciclare a deșeurilor.

Pe de altă parte, dezvoltarea uriașă a infecțiilor bacteriene ar putea fi rezolvată și prin utilizarea materialelor textile celulozice acoperite cu polimeri. Astfel, materialele compozite pe suport din material textil din bumbac ce conțin particule de bronz pot servi atât drept conductori de electricitate cât și ca produse cu activitate antibacteriană.

Fața compozitului acoperită cu cauciuc poate fi impermeabilă și conferă produsului rezistență mecanică la frecare, elasticitate și aderență la contactul cu alte suprafețe. Aceste proprietăți sunt importante pentru domeniile încălțămintei de protecție, ambalajelor pentru fixarea componentelor sensibile la vibrații sau lovituri. Compozitul cu particule mari de cauciuc reciclat, datorită suprafeței rugoase, va fixa mai bine componentele ambalate și va proteja mai bine în caz de impact mecanic.

Prin reciclarea cauciucului uzat și/sau a materialului textil este prelungită durata lor de viață, se reduce cantitatea de deșeuri și se evită aruncarea la gropile de gunoi. La sfârșitul perioadei de utilizare compozitul se poate retransforma, prin ardere sau piroliza, în materiale utile.

Obiectivul principal al tezei care a urmărit dezvoltarea de materiale compozite noi, cu proprietăți determinate, utilizând deșeuri de cauciuc și materiale textile a fost atins prin realizarea de compozite cu proprietăți magnetice și nemagnetice din țesături celulozice și cauciuc cu adaosuri de magnetită și sau pulberi metalice de bronz sau oțel.

Obiectivele specifice impuse de rezolvarea cercetării au fost finalizate astfel:

Obiectivul 1: Caracterizarea materialelor textile celulozice, obținerea și caracterizarea soluțiilor de cauciuc acrilic și a pulberilor din anvelope uzate. Materialele textile celulozice au fost caracterizate din punct de vedere al principalelor caracteristici fizice. S-au preparat soluții de cauciuc acrilic cu concentrația de 16% prin dizolvarea acestuia într-un amestec de solvenți (acetonă/acetat de etil 75g/25g). Anvelopele uzate au fost transformate prin procedee mecanice în produse pulverulente. Pulberile astfel obținute au fost amestecate în diverse proporții cu soluțiile de cauciuc și utilizate la obținerea de compozite.

Obiectivul 2: **Obținerea unor noi materiale compozite.** Acestea au impus caracterizarea din punct de vedere fizico-chimic a materialelor textile folosite pentru obținerea compozitelor și caracterizarea din punct de vedere fizic a materialelor de tip cauciuc (pulberi de cauciuc obținute din anvelope uzate, a cauciucului acrilic și a soluțiilor acestuia). Cu aceste materiale s-au preparat noi structuri compozite.

Obiectivul 3: Realizarea unui calandru pentru obținerea materialelor compozite. S-a proiectat și realizat un calandru de laborator pentru depunerea uniformă a suspensiilor de cauciuc.

În procesul de realizare a compozitelor, pelicula de cauciuc s-a stabilizat pe suprafața compozitului consolidându-l, fără să străpungă materialul textil. Astfel, s-au obținut epruvete de material compozit cu grosimi de la 0,38 mm la 1,58 mm.

Obiectivul 4: Stabilirea metodelor de caracterizare a materialelor componente și a compozitelor din punct de vedere a aspectului și a proprietăților mecanice, electrice, magnetice și termice. S-au analizat aspecte care vizează caracterizarea materialului textil și a compozitului din punct de vedere electric, morfologic, mecanic și termic. Au fost selectate metodele de caracterizare care urmăresc: comportarea electrică prin măsurarea permitivității electrice, comportarea dielectrică, cristalinitatea, compoziția chimică, capacitatea de deformare, comportarea termică și magnetică a materiilor prime și a compozitelor.

Obiectivul 5: Determinarea comportării mecanice, electrice, termice și magnetice a compozitelor. Analiza produselor s-a realizat prin metodele teoretice și experimentale de cercetare prezentate în Capitolul 4.

Variantele de compozit realizate au fost analizate din punct de vedere chimic, mecanic, electric și termic și prezentate în Capitolele 5 și 6.

7.2. Contribuții personale și direcții viitoare de cercetare

În planul studiilor teoretice, principalele contribuții originale sunt:

- Studiul bibliografic privind reciclarea anvelopelor uzate și realizarea de compozite pe materiale textile de natură celulozică.

- Stabilirea metodologiei și a planului experimental de obținere a compozitelor din materiale textile celulozice, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc din anvelope uzate.

În ceea ce privește cercetările experimentale, principalele contribuții personale și originale aduse sunt:

• Selectarea ca suport pentru compozite a țesăturilor din fibre celulozice de bumbac, in, cânepă și iută datorită proprietăților mecanice și termice superioare, biodegradabilității și confortului la contactul cu corpul uman.

• Conceperea și realizarea variantei optime de transformare a anvelopelor uzate în pulbere de cauciuc.

• Pentru obținerea unei depuneri uniforme a stratului de cauciuc pe materialul textil s-a stabilit raportul optim în greutate: cauciuc acrilic/pulbere de cauciuc reciclat, acesta fiind AR/PW (80/20).

• Caracterizarea fizico-chimică a țesăturilor și a compozitelor s-a făcut folosind analiza FT-IR și difracția cu raze X.

• Caracterizarea din punct de vedere electric a materialului textil și a compozitelor realizate din materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc vulcanizat s-a efectuat prin analiza permitivității electrice relative.

• Analiza conductivității electrice s-a făcut pentru materiale textile din amestecuri omogene din fibre de in și poliester.

• S-au evaluat din punct de vedere al proprietăților dielectrice compozitele și elementele componente ale acestora.

• A fost făcută caracterizarea termică a țesăturilor, a cauciucului și a compozitelor realizate folosind analiza termică simultană (termogravimetrică cuplată cu transformata infraroșu Fourier și analiza spectroscopică de masă) TG-IT-IR-MS.

• S-a realizat analiza comportamentului la ardere în prezența aerului a compozitelor din materiale textile, cauciuc acrilic și pulbere de cauciuc vulcanizat.

120

• Analiza arderii compozitelor din cauciuc și materiale textile celulozice a arătat că aceasta are loc în două etape, și anume:

- în prima etapă se obțin produse cu masă moleculară mare;

- în a doua fază acestea sunt transformate în produse cu masă moleculară mică (monoxid de carbon, apă, dioxid de carbon, cantități mici de hidrocarburi) și reziduu carbonic.

• S-au obținut și caracterizat fizico-chimic și magnetic compozitele magnetice flexibile realizate pe material textil din bumbac, cauciuc acrilic, pulbere din anvelope uzate, pulbere de oțel sau bronz și pulbere de magnetită.

• Analiza cu raze X și FT-IR s-a folosit pentru caracterizarea pulberii de magnetită.

• S-au obținut compozite magnetice flexibile capabile să răspundă la acțiunea câmpurilor magnetice externe cu posibile utilizări la realizarea ambalajelor pentru împachetări cu protecție față de câmpuri electromagnetice.

În urma studiilor și cercetărilor efectuate, și a rezultatelor obținute, s-au desprins câteva direcții de cercetare care pot fi dezvoltate în viitor, cum ar fi:

- compozite fonoabsorbante realizate din materiale textile/cauciuc reciclat;

- compozite cu suprafață rugoasă pentru amortizarea vibrațiilor și protejarea obiectelor grele pe durata transportului;

- utilizarea în experimente și a altor materiale textile la realizarea compozitelor cu cauciuc reciclat;

- extinderea domeniilor de utilizare.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

57. Q. B. Thai, T. E. Siang, D. K. Le, W. A. Shah, N. Phan-Thien, H. M. Duong, Advanced fabrication and multi-properties of rubber aerogels from car tire waste, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 577 (2019) 702-708.https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.029.

74. G. Bayramoglu, M. V. Kahraman, N. Kayaman-Apohan, A.Gungor, Synthesis and characterization of UV curable dual hybrid oligomers based on epoxy acrylate containing pendant alkoxysilane groups, Progress in Organic Coatings 57 (2006) 50-57.

76. A.M. El-Naggar, H.M. Zohdy, M.S. Hassan, E.M. Kahalil, Antimicrobial protection of cotton and cotton/polyester fabrics by radiation and thermal treatments. I. Effect of ZnO formulation on the mechanical and dyeing properties, Journal of Applied Polymer Science 88 (2003) 1129 - 1137.

77. C.G. Roffey, Photopolymerisation of Surface Coating, Wiley, Chichester, 1982.

86. J.Tao, B. Tang, P. Lia, D. He, L. Liao, Z. Peng, X. Wang, Natural rubber particle modified fabrics with catalytic activity and hydrophobicity, Composites Science and Technology 162 (2018) 123–130.

87. N. Aral, F. Banu Nergis, C. Candan, An alternative X-ray shielding material based on coated textiles. Textile Research Journal 86 (2015) 803-811.

96. T.A.Plaisted, A.V. Amirkhizi, D. Arbelaez, S.C. Nemat-Naser, Self-healing structural composites with electromagnetic functionality, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 5054 (2003) 372–381.

97. K.A.Williams, A.J. Boydston, C.W. Bielawski, Towards electrically conductive, self-healing materials, Journal of Royal Society Interface 4 (2007) 359–362.

100. Y. Wang, J. Hao, Z. Huang, G. Zheng, K. Dai, C. Liu, C. Shen, Flexible electrically resistive-type strain sensors based on reduced graphene oxide-decorated electrospun polymer fibrous mats for human motion monitoring, Carbon 126 (2018) 360–371.

101. Y. Yan, M. Potts, Z. Jiang, V. Sencadas, Synthesis of highly-stretchable graphene— Poly(glycerol sebacate) elastomeric nanocomposites piezoresistive sensors for human motion detection applications, Composite Science Technology 162 (2018) 14–22.

102. S.R. Larimi, H. Rezaei Nejad, M. Oyatsi, A. O'Brien, M. Hoorfar, H. Najjaran, Low-cost ultra-stretchable strain sensors for monitoring human motion and bio-signals. Sensor and. Actuators A-Physcal 271 (2018) 182–191.

103. Y. Zhu, J. Li, H. Cai, Y. Wu, H. Ding, N. Pan, X. Wang, X. Highly sensitive and skin-like pressure sensor based on asymmetric double-layered structures of reduced graphite oxide. Sensors and Actuators B-Chemistry 255 (2018) 1262–1267.

104. S. Lu, C. Tian, X. Wang, L. Zhang, K. Du, K. Ma, T. Xu, Strain sensing behaviors of gnps/epoxy sensor and health monitoring for composite materials under monotonic tensile and cyclic deformation. Composite Science Technology 158 (2018) 94–100.

112. S. Ghosh, S. Remanan, S. Mondal, S. Ganguly, P. Das, N. Singha, N. Ch. Das. An approach to prepare mechanically robust full IPN strengthened conductive cotton fabric for high strain tolerant electromagnetic interference shielding, Chemical Engineering Journal 344 (2018) 138-154, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.039

120. B. Wen, M. Cao, M. Lu, W. Cao, H. Shi, J. Liu, X. Wang, H. Jin, X. Fang, and W. Wang, Reduced Graphene Oxides: Light-Weight and High-Efficiency Electromagnetic Interference Shielding at Elevated Temperatures, Advanced Materials 26 (2014) 3484.

121. S. Mondal, S. Ganguly, P. Das, P. Bhawal, T. K. Das, R. Ravindren, S. Ghosh, N. C. Das, Effect of thermal-air ageing treatment on mechanical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of low-cost nano-structured carbon filled chlorinated polyethylene Material Science Engineering, B 225 (2017) 140-149.

122

126. G. Hu, W. Zhou, W. Li, A new magnetorheological damper with improved displacement differential self-induced ability, Smart Materials and Structures 24 (2015) 087001.

127. I. Bica, E.M. Anitas, L. Chirigiu, Magnetic field intensity effect on plane capacitors based on hybrid magnetorheological elastomers with graphene nanoparticles. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 56 (2017) 407–412, http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec. 2017.07.039.

135. Manualul inginerului textilist, vol I, ed. AGIR București, 2002, p.43, p.54, p.113.

155. B.-C. Condurache, C. Cojocaru, P. Pascariu, P. Samoila, V. Harabagiu, Innovative nanostructured magnetite/wool/polysiloxane composite as magnetic adsorbent for oil spill removal, Comptes Rendus Chimie 25(S3) (2022) 1-16, https://doi.org/10.5802/crchim.168.

156. N. Tudorachi, A. Chiriac, Obtaining of new magnetic nanocomposites based on modified polysaccharide, Carbohydrate Polymers 98 (2013) 451–459.

168. S. S. Alves, J.L. Figueiredo, Kinetics of cellulose pyrolysis modeled by three consecutive first-order reactions, Journal of Analytical Applied Pyrolysis 17 (1989) 37–46.

184. E. L. K. Mui, V. K. C. Lee, W. H. Cheung, G. McKay, Kinetic Modeling of Waste Tire Carbonization, Energy & Fuels 22 (2008) 1650–1657.

185. K. Chetehouna, N. Belayachi, B. Rengel, D. Hoxha, P. Gillard, Investigation on the thermal degradation and kinetic parameters of innovative insulation materials using TGA-MS, Applied Thermal Engineering 81 (2015) 177–184.

186. P. Tadinia, N. Grange, K. Chetehouna, N. Gascoina, S. Senave, I. Reynaud, Thermal degradation analysis of innovative PEKK-based carbon composites for high-temperature aeronautical components, Aerospace Science Technology 65 (2017) 106–116.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE

A. Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. F. St. C. Mustață, M. Asandulesa, C-D, Varganici, A. Curteza, Composites based on cotton fabrics, acrylic rubber and powder from used tires: thermal and electrical characterization, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 148 (2023) 3325-3339. https://doi.org/10.1007/s10973-022-11928-x

F.I. 2023 = 3

B. Lucrări publicate în reviste internaționale

1. F. St. C. Mustață, A. Curteza, An approach of recycling textile waste with industrial applications, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Secția Chimie și Inginerie Chimică, Volumul 69 (73), Numărul 1, 2023, 19-25, DOI: 10.5281/zenodo.7767000.

 F. St. C. Mustață, Condurache, A. Curteza, C. Ciofu, S. Grigorean, Magnetic composites from recycled materials. International Journal of Modern Manufacturing Technologies, ISSN 2067-3604, Vol. XV, No. 2/2023, https://doi.org/10.54684/ijmmt.2023.15.2.127-136.

C. Lucrări publicate în volume ale conferințelor internaționale

1. F. St. C. Mustață, A. Curteza, I. Cristian, Analysis of the mechanical behaviour of textile-rubber composite materials using recycled rubber and textiles, Sciendo TTPF 2021, Iași-RO, p. 130-134,

DOI: 10.2478/9788366675735-022. (Lucrare prezentată la: 7th International Symposium Technical Textiles - Present & Future, 2021, November 12th 2021, Iasi, Romania).

2. F. St. C. Mustață, A. Curteza, Development of textile-rubber composite materials using recycled rubber and textiles with applications in industry, TEX TEH Proceeding. October 21-22, 2021, p. 272-278 DOI: 10.35530/TT.2021.15

D. Lucrări prezentate la conferințe internaționale

1. F. St. C. Mustață, A. Curteza, An approach of recycling rubber waste with applications in industry, Gh. Asachi Technical University of Iasi, 4th International Conference of the Doctoral School, 21 May 2021, Iasi, Romania,

2. F. St. C. Mustață, A. Curteza, I. Cristian, Analysis of the mechanical behaviour of textilerubber composite materials using recycled rubber and textiles, 7th International Symposium Technical Textiles - Present & Future, 2021, November 12th 2021, Iasi, Romania.

3. F. St. C. Mustață, A. Curteza, Development of textile-rubber composite materials using recycled rubber and textiles with applications in industry, Tex Teh X International Conference on Textiles and connected R&D Domains. Oct 21-22, 2021 DOI: 10.35530/TT.2021.15

4. F. St. C. Mustață, B.C. Condurache, A. Curteza, C. Ciofu, S. Grigorean, Magnetic composites based on cotton fabrics, acrylic rubber, powder from used tires and magnetite powder. Chemical, physical and magnetic characterization, ModTech 2023 International Conference, *Modern Technologies in Industrial Engineering*, June 14-17, 2023, Bucharest, Romania.

5. F. St. C., Mustață, B.C. Condurache, A. Curteza, C. Ciofu, S. Grigorean, Magnetic composites from recycled materials. Lucrare prezentată la: ModTech 2023 International Conference, *Modern Technologies in Industrial Engineering*, June 14-17, 2023, Bucharest, Romania.

E. Lucrări premiate

Premiul I la Conferința ModTech 2023 International Conference, Modern Technologies in Industrial Engineering, June 14-17, 2023, Bucharest, Romania).
Pentru lucrarea: F. St. C. Mustață, B.C. Condurache, A. Curteza, C. Ciofu, S. Grigorean, Magnetic composites from recycled materials.

F. Lucrari anterioare perioadei de pregătire prin doctorat

 A. Mustață, F. St. C. Mustață, Moisture Absorption and Desorbtion in Flax and Hemp Fibres and Yarns, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 21 3(99) (2013) 26–30.
 F.I. 2023 = 0,7 F. St. C. Mustață, A. Mustață, Dielectric Behaviour of Some Woven Fabrics on the Basis of Natural Cellulosic Fibers, Advances in Materials Science and Engineering, Volume 2014, Article ID 216548, 8 pages, <u>http://dx.doi.org/10.1155/2014/216548</u>

F.I. 2023.=2.09

3. F. St. C. Mustață, N. Tudorachi, A. Mustață, F. Mustață, Physical and thermal characterization of some cellulose fabrics as reinforced materials for composite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 120 (2015) 1703–1714, DOI 10.1007/s10973-015-4521-4524.

F.I. 2023 =3