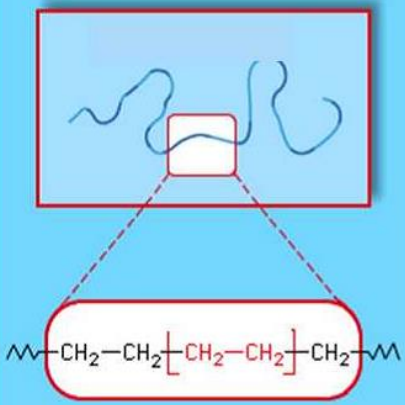
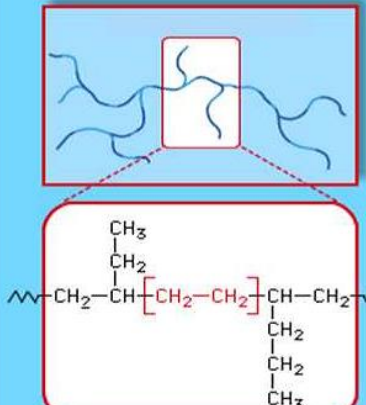
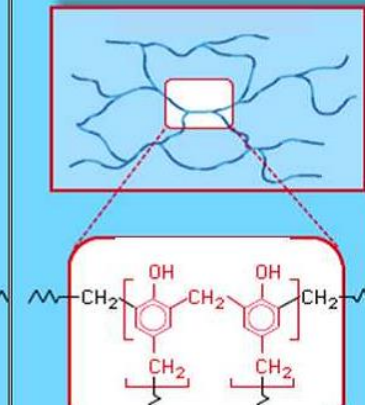


ECO-NANOTEHNOLOGII SI MATERIALE AVANSATE

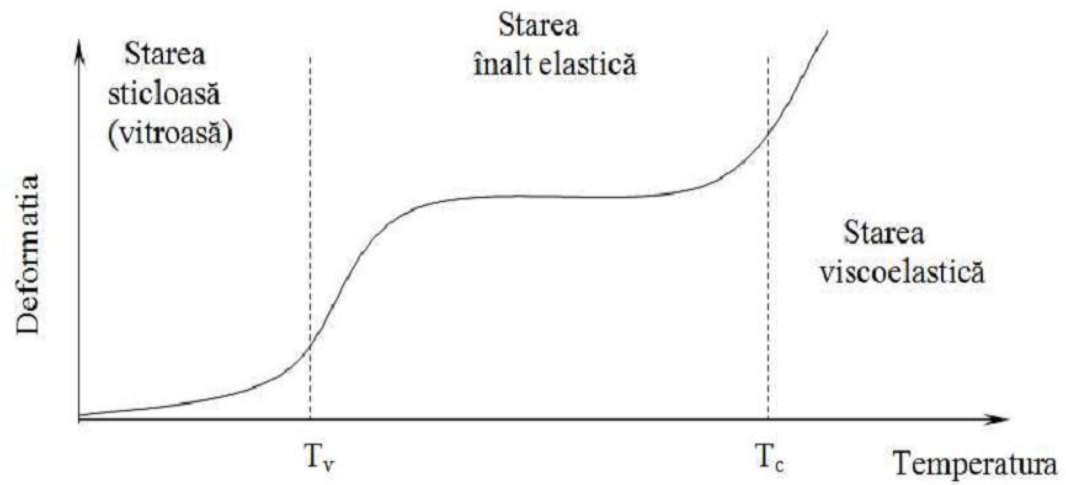
**Evaluarea performantelor mecanice si termice
ale compozitelor poliesterice
cu grafen oxidat si grafit**

1. Introducere
2. Materialele supuse investigațiilor
3. Testarea mecanică a compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit
4. Caracterizarea termică a compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit

Clasificarea polimerilor

Polimeri liniari	Polimeri ramificați	Polimeri reticulați
		
<ul style="list-style-type: none"> - solubili în solvenți specifici - se înmoaie și se topesc 	<ul style="list-style-type: none"> - solubili în solvenți specifici - se înmoaie și se topesc 	<ul style="list-style-type: none"> - insolubili - nu se înmoaie la căldură
TERMOPLASTICI	TERMOPLASTICI	TERMORIGIZI

Clasificarea polimerilor după forma macromoleculelor[3]



Deformația polimerilor în funcție de temperatură[1]

Caracteristici generale ale poliesterului

- Metode de obtinere simple si ieftine;
- - polimerizare rapidă, fără eliminare de produși secundari;
- - stabilitate dimensională;
- - caracteristici mecanice bune;
- - transparență;
- - rezistență chimică la acțiunea acizilor și a alcoolilor [22], [23].

Grafenul

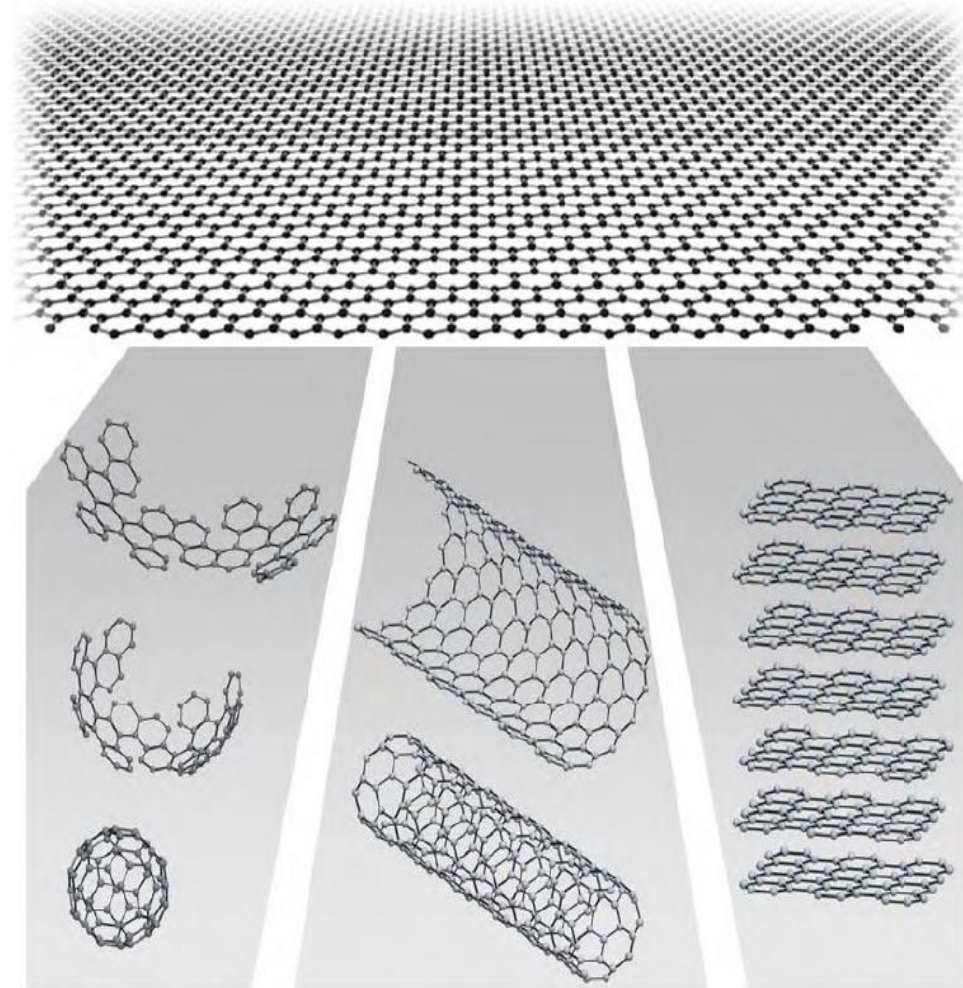
Avantaje

-foarte ușor,
1m² cântărind 0,77 mg;

- Modulul de elasticitate
E=1 TPa

<10 straturi grafen

>10 straturi grafit



Grafenul si formele derivate: fullerene, nanotuburi si grafit[30]

Grafen este numele dat unui strat de atomi de carbon dispusi în plan într-o rețea hexagonală.

Are două dimensiuni (2D), grosimea stratului fiind doar de un atom de carbon, neglijabilă comparativ cu celelalte două dimensiuni [30]. Este materialul de bază pentru toate structurile grafitice: fullerene (0D), nanotuburi (1D) sau grafit (3D).

Grafenul este foarte ușor, 1m cântărind doar 0,77mg.

Straturile de grafen sunt cuplate prin legături Van der Waals.

grafen <10 straturi

Grafit >10 straturi

Metode de obținere a grafenului

Metodele de obținere a grafenului se împart în două mari categorii:

- metode de obținere a grafenului din grafit, prin ruperea legăturilor Van der Waals dintre straturile de atomi de carbon;
- metode de depunere a atomilor de carbon pe un substrat, aceștia formând un strat de grafen.

Exfoliere mecanica si clivaj

a) exfoliere mecanica în solutie. Este metoda folosita de Geim si Novoselov.

b) Intercalarea de molecule prin exfoliere mecanica.

Depunere chimica de vapori (CVD)

a) Depunere termica CVD.

b) Depunere chimica de vapori (CVD) în mediu de plasma.

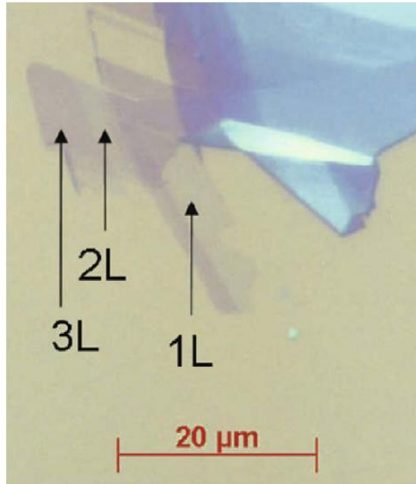
c) Descompunere termica a SiC. Si

Grafen obtinut prin reactie chimica

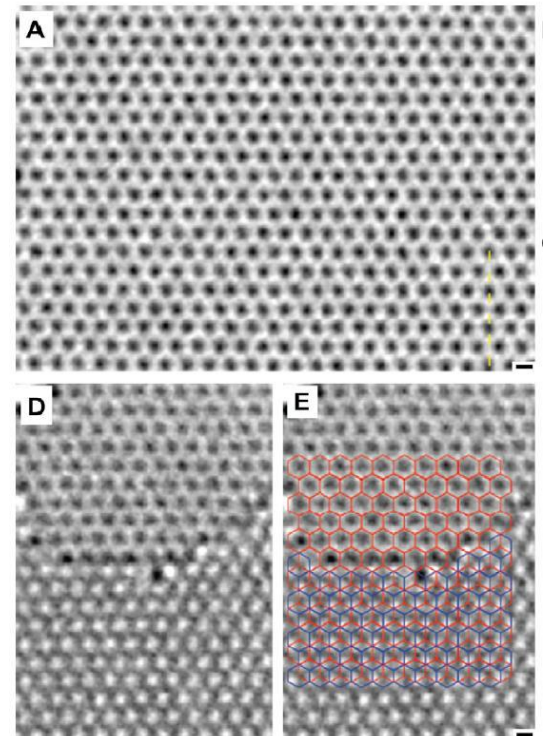
1. Metoda Hummer

2. Metoda Staudenmaier

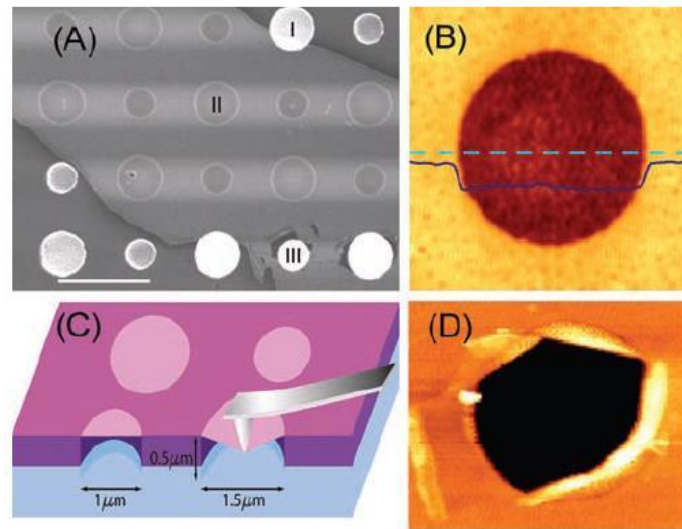
Caracterizarea structurala a grafenului



Imagine obtinuta cu ajutorul microscopiei optice a straturilor de grafen, (1L, 2L, 3L reprezinta numarul de straturi de grafen) [62].



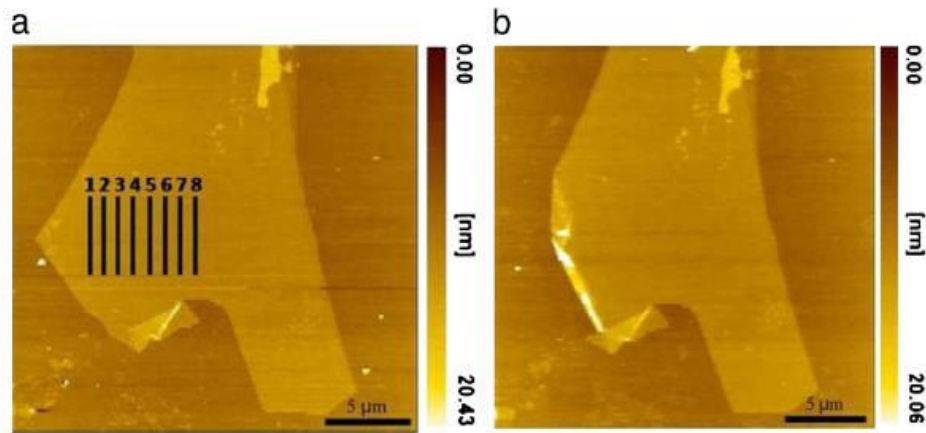
Proprietatile mecanice ale grafenului

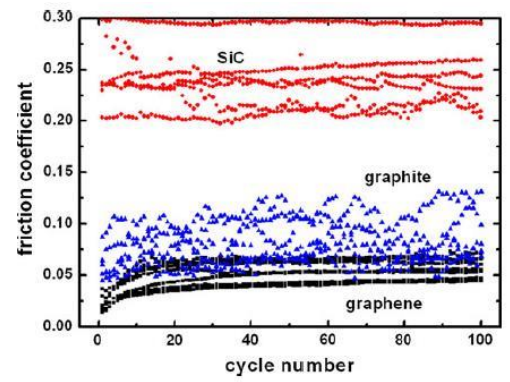
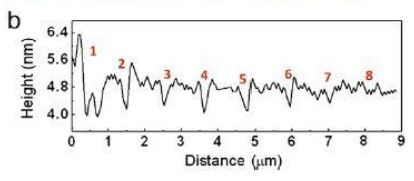
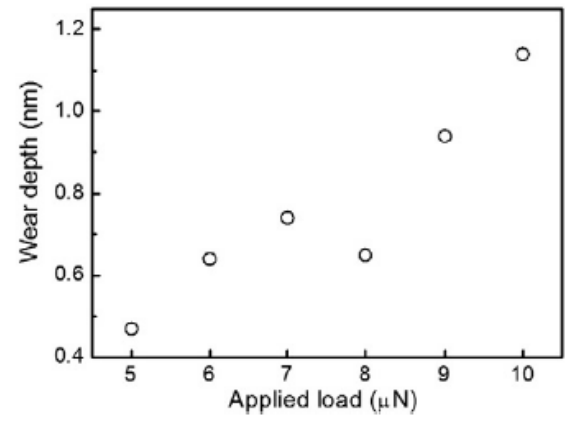
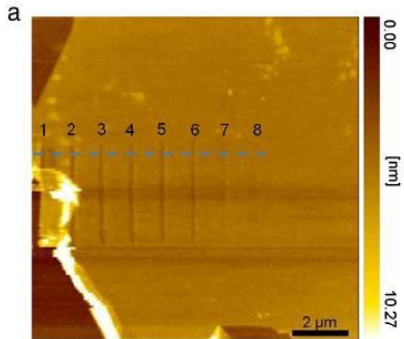


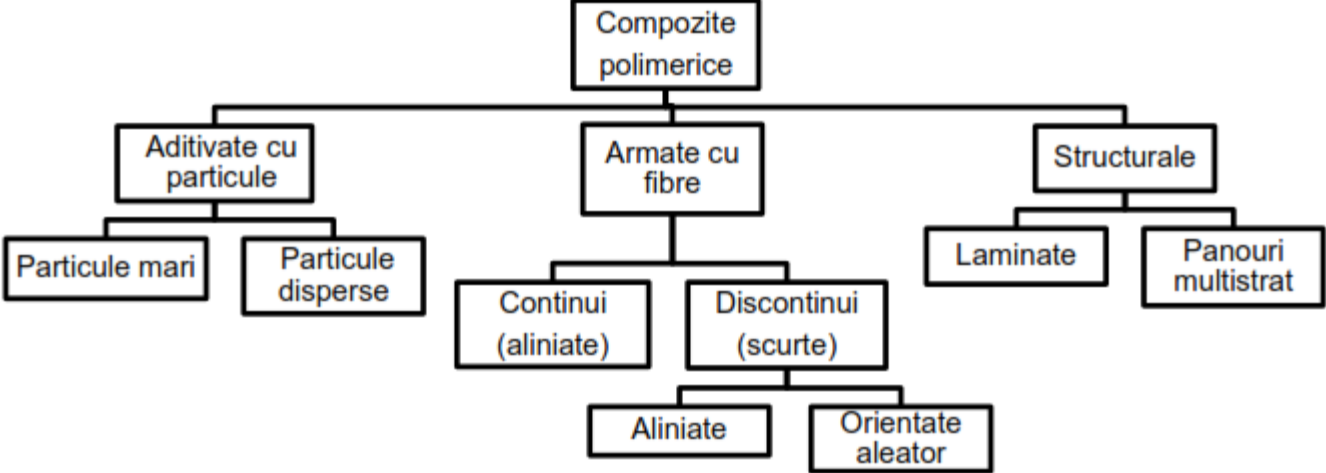
Proprietati termice

Conductivitatea termica a grafenului este deosebit de mare ajungând pâna la 5000 W/mK
fata de cupru 400W/mK sau otel carbon 43 W/mK

Proprietati tribologice ale grafenului





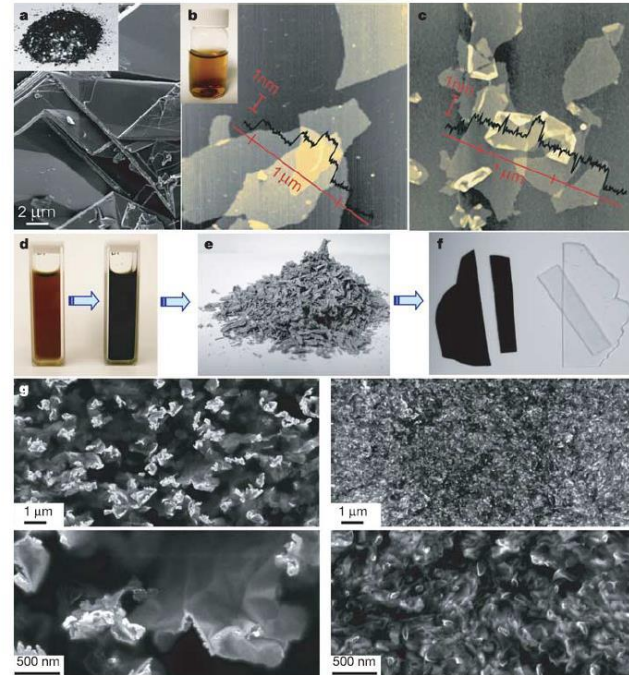


Metode de obtinere a compozitelor polimerice cu grafen

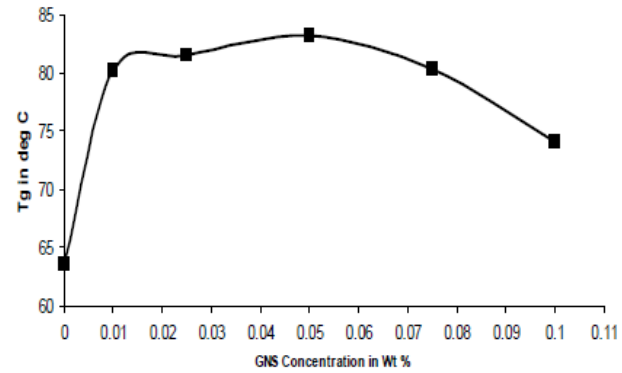
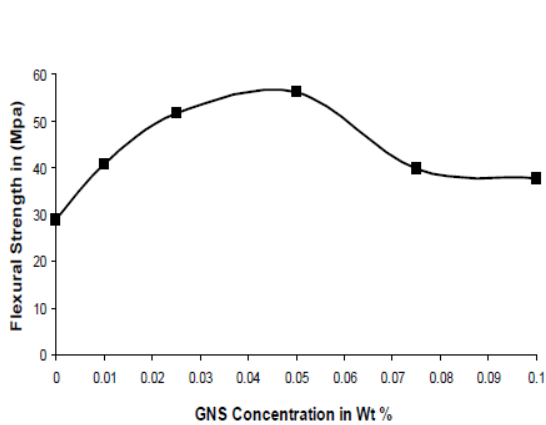
a) Metoda polimerizarii "in situ"

b) Metoda amestecurilor topite

c) Metoda intercalarii



Proprietatile compozitelor poliesterice cu grafen



Materiale

Poliester

- cel mai utilizat polimer in industrie;
- 11 mil tone produse în 2010, 46% din fibrele sintetice [1];
- 31 mil tone în 2014 [2].

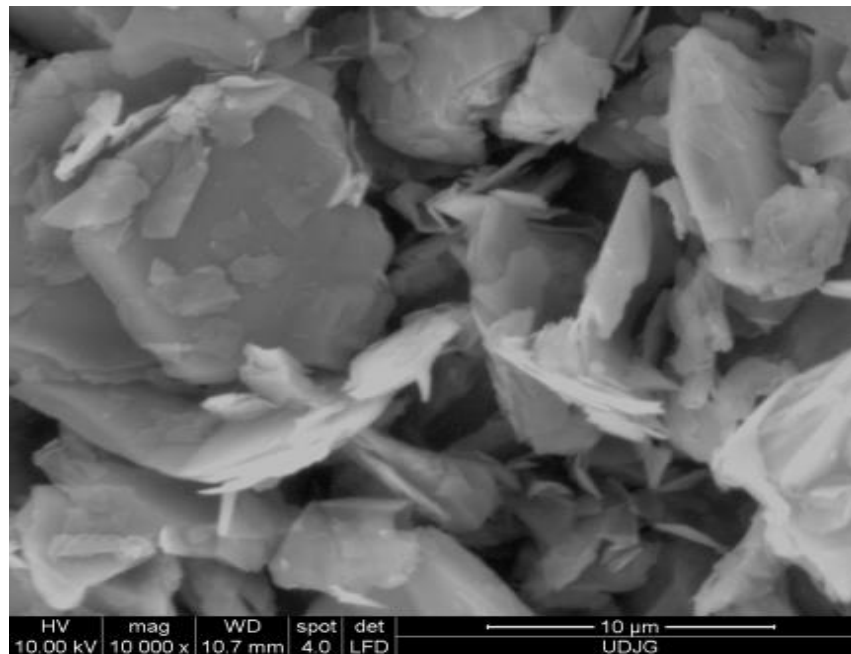
Avantaje

- prețul scăzut, rezistența mecanică bună, densitatea scăzută, rezistența la UV, rezistența la acizi, hidrofobie.

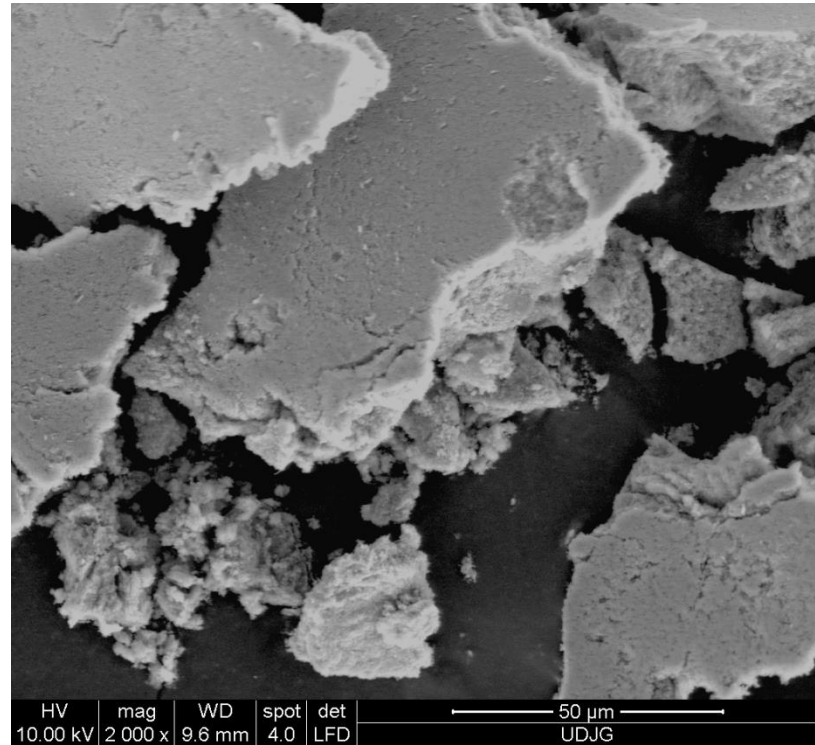
Dezavantaje

- Nu este prietenos cu mediul
- Reciclare doar prin prelucrare mecanică

Grafitul



Grafen oxidat



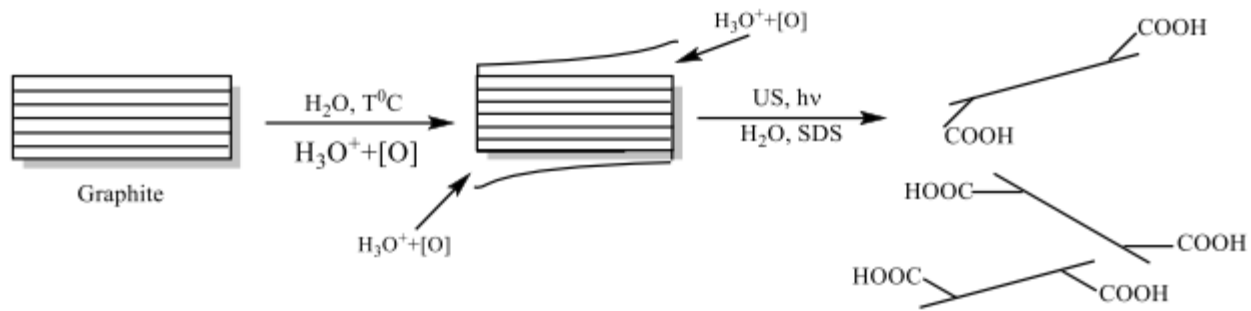


Fig. 2.1 Transformarea grafitului în grafen oxidat prin procedeu chimic

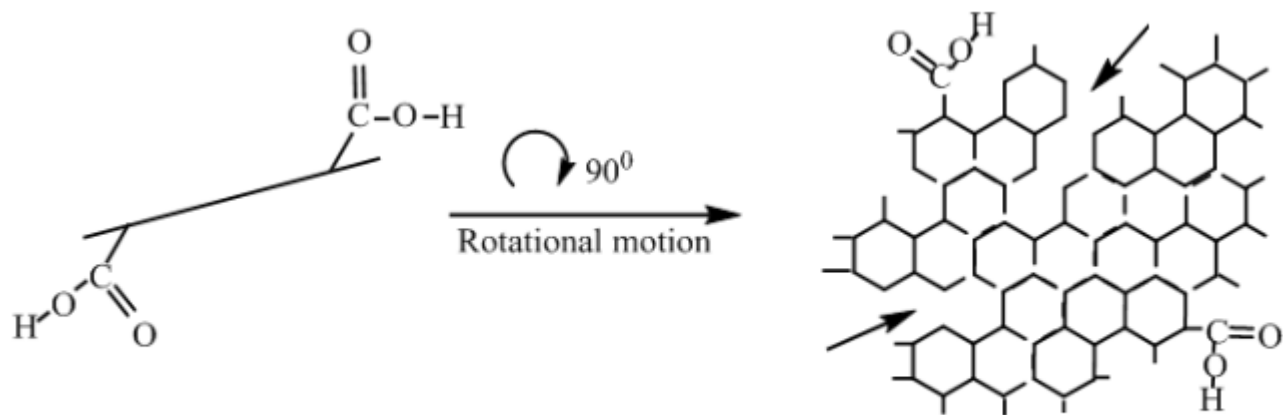
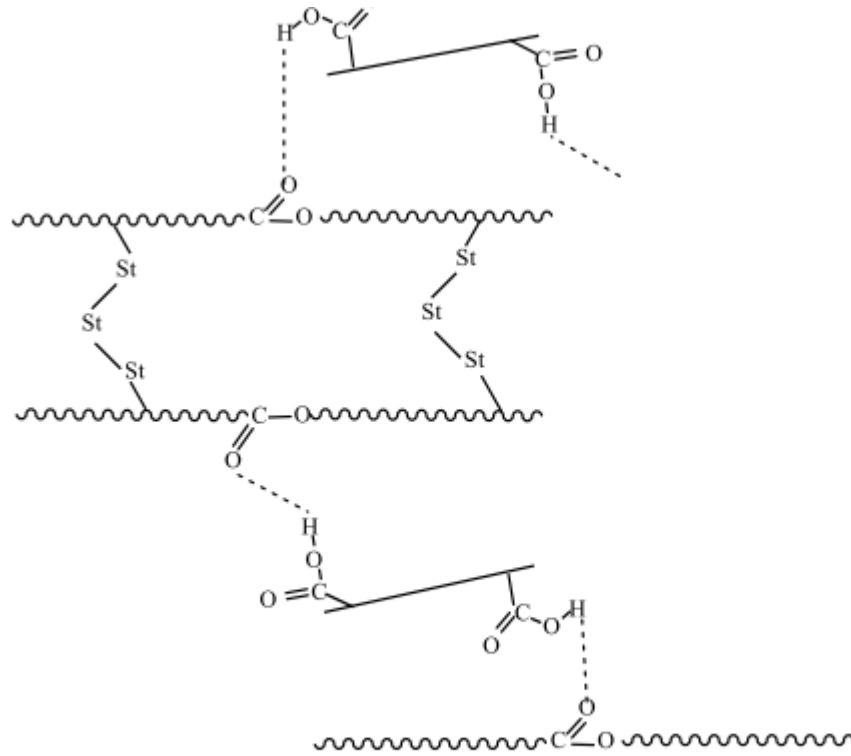


Fig. 2.2 Reprezentări în plan ale grafenului oxidat



g. 2.3 Reprezentarea interacțiunilor chimice între grafen și grupările funcționale ale matricei poliesterice nesaturate în materialul compozit

Denumire compozit	Acronim	Denumire compozit	Acronim
poliester	P	poliester cu 0,02% grafen oxidat	GO 0,02
poliester cu 0,02% grafit	G 0,02	poliester cu 0,04% grafen oxidat	GO 0,04
poliester cu 0,04% grafit	G 0,04	poliester cu 0,06% grafen oxidat	GO 0,06
poliester cu 0,06% grafit	G 0,06	poliester cu 0,08% grafen oxidat	GO 0,08
poliester cu 0,08% grafit	G 0,08	poliester cu 0,1% grafen oxidat	GO 0,1
poliester cu 0,1% grafit	G 0,1		

Testarea mecanică a compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit

Incovoierea in trei puncte

Teste efectuate conform ISO 178

- Echipamentul de testare Testometric
350- 5 AT



Determinari:

Tensiunea de rupere la incovoiere

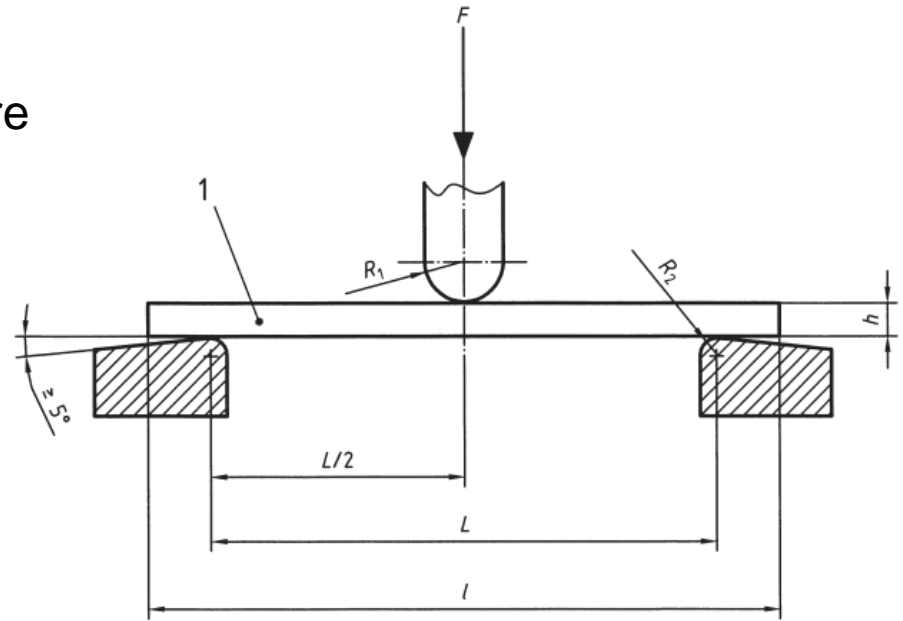
$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad [\text{MPa}]$$

Deformatia specifica la rupere

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2} \quad [\%]$$

modulul de elasticitate la incovoiere

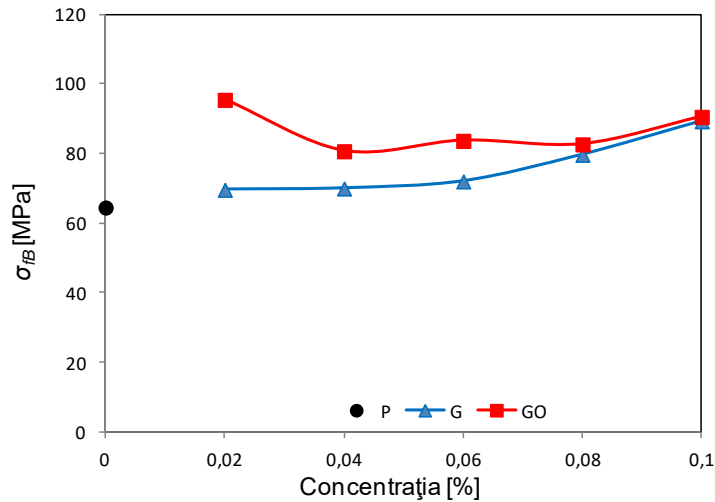
$$E = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad [\text{MPa}]$$



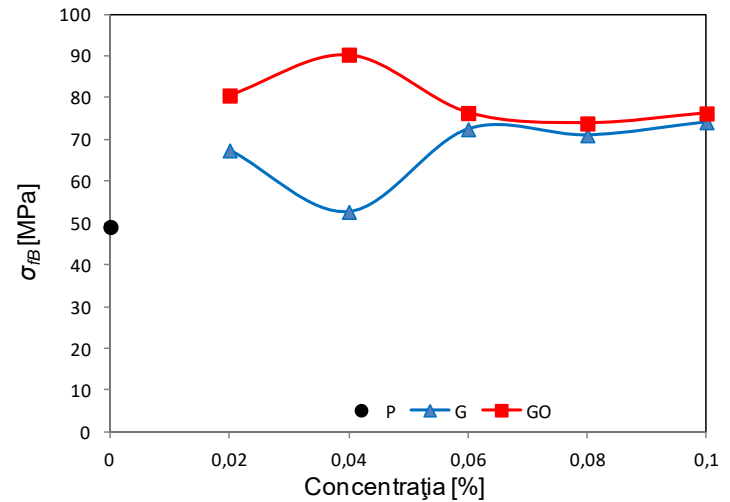
$$L = 22 \text{ mm}$$

$$b = 8,6 \text{ mm}$$

$$h = 4,8 \text{ mm}$$

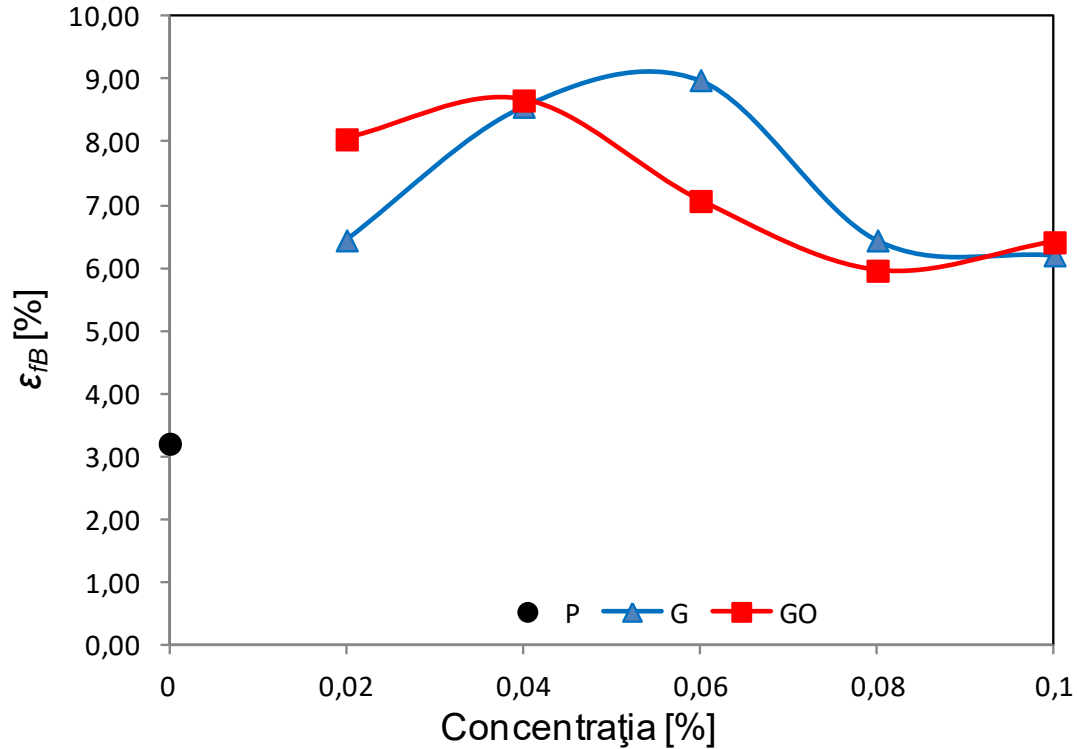


$v=1$ mm/min



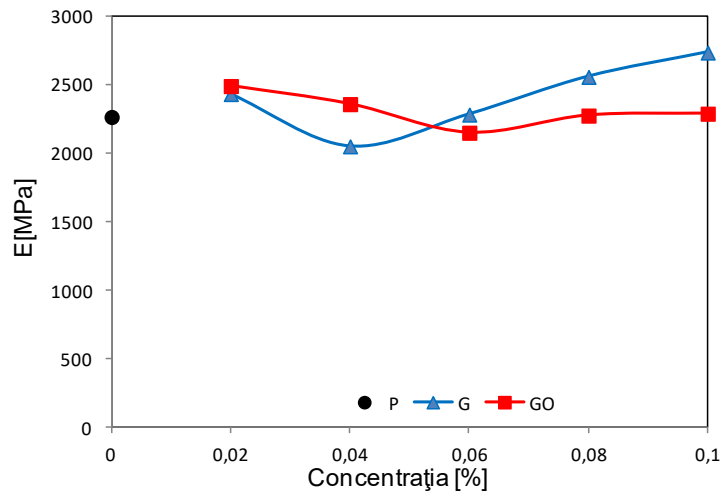
$v=5$ mm/min

Compozitele cu grafen oxidat au valorile tensiunii de rupere la incovoiere mai mari decat valorile obtinute pe compozitele cu grafit

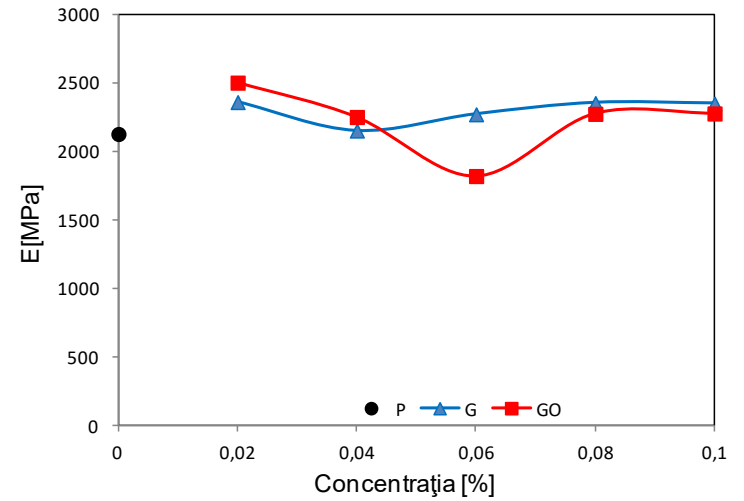


v=1 mm/min

Compozitele cu grafen oxidat GO 0,02, GO 0,04 au valorile deformatiei specifice la rupere superioare valorilor obtinute pe compozitele cu grafit



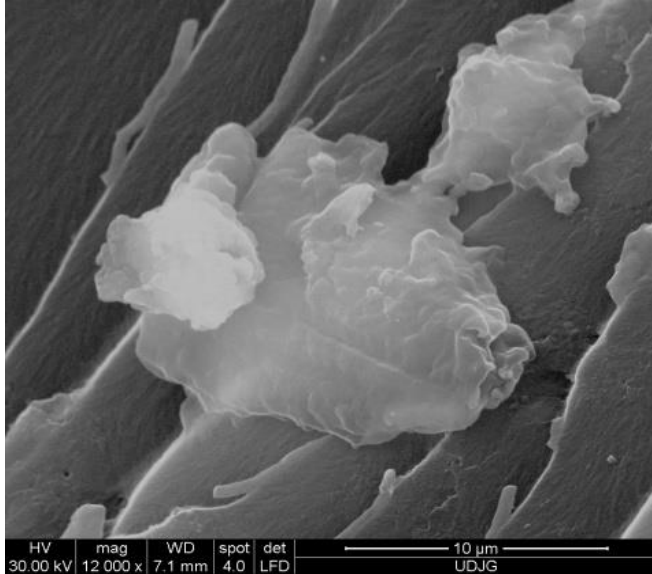
v=1 mm/min



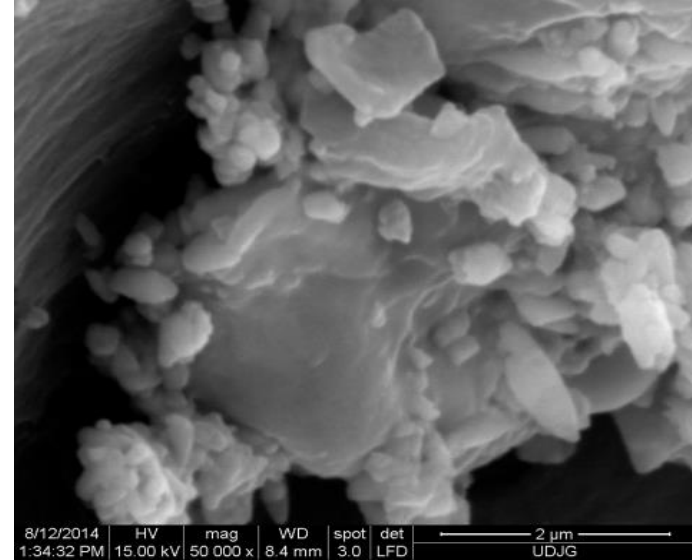
v=5 mm/min

GO 0,02 > G 0,02

GO 0,04 > G 0,04



GO 0,1 (12000x)



G 0,1 (50 000x)

Caracterizarea termică a compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit

Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC)

Conform ASTM 1269

DSC-1 fabricat de Mettler Toledo

Ciclul de testare cuprinde încălzire de la 30°C la 220°C cu viteza de încălzire 10°C/min, menținere timp de 3 min la 220°C, răcire de la 220°C la 30°C, cu viteza de răcire 10°C/min. Probele au fost cântărite cu AB204-S/FACT de la Mettler Toledo.



Fluxul termic

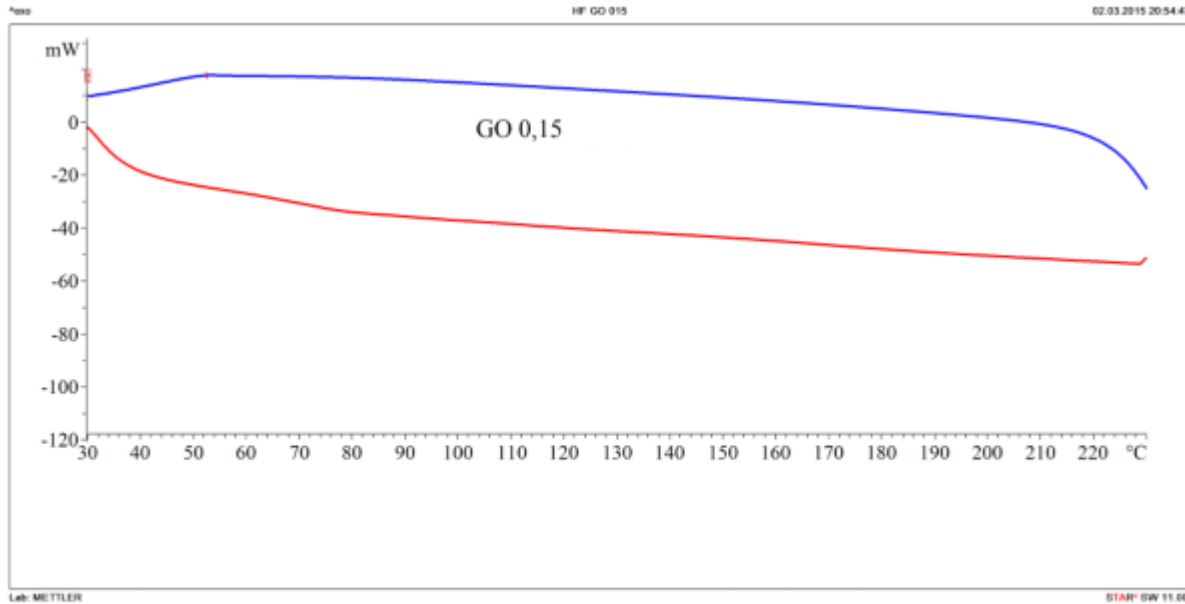
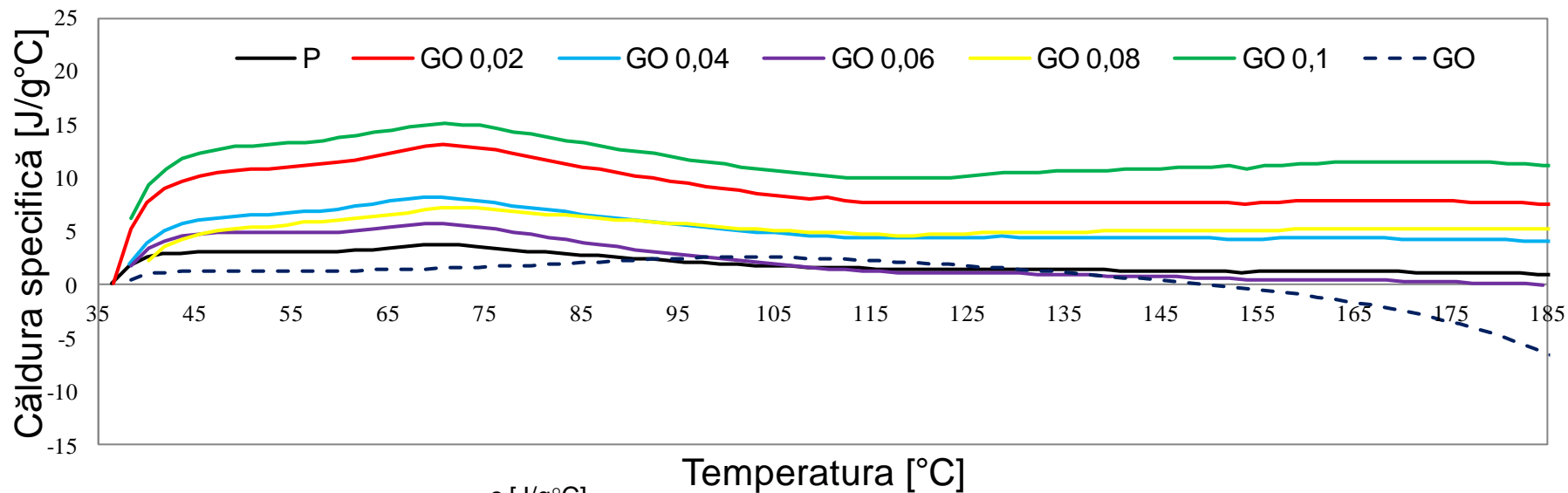


Fig. 4.6 Fluxul termic înfuncție de temperatură pentru G 0,15, (diagramă furnizată de Star Software Mettler-Toledo)

$$H = \frac{Q}{\Delta t} \quad [\text{W/s}]$$

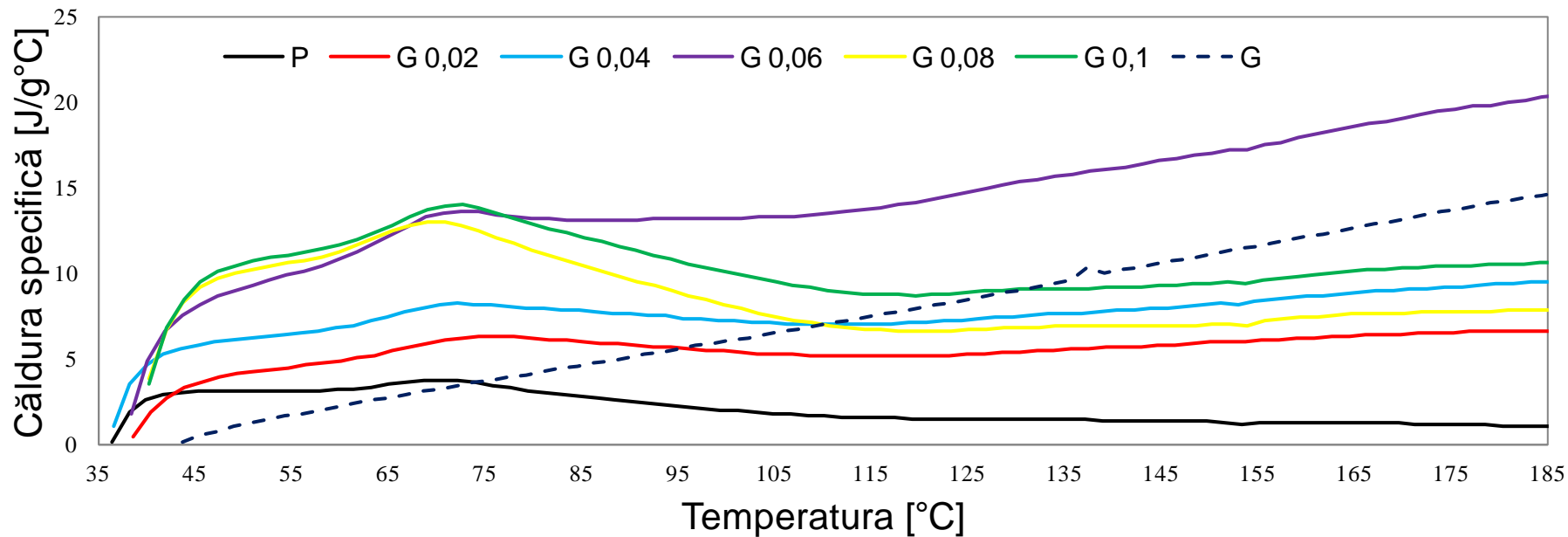
Caldura specifica



	c [J/g°C]	
	încălzire	răcire
P	1,87	1,9
GO	1,08	0,2
GO 0,02	5,29	5,4
GO 0,04	3,99	3,2
GO 0,06	3,37	2,1
GO 0,08	3,59	2,4
GO 0,1	6,26	8,3

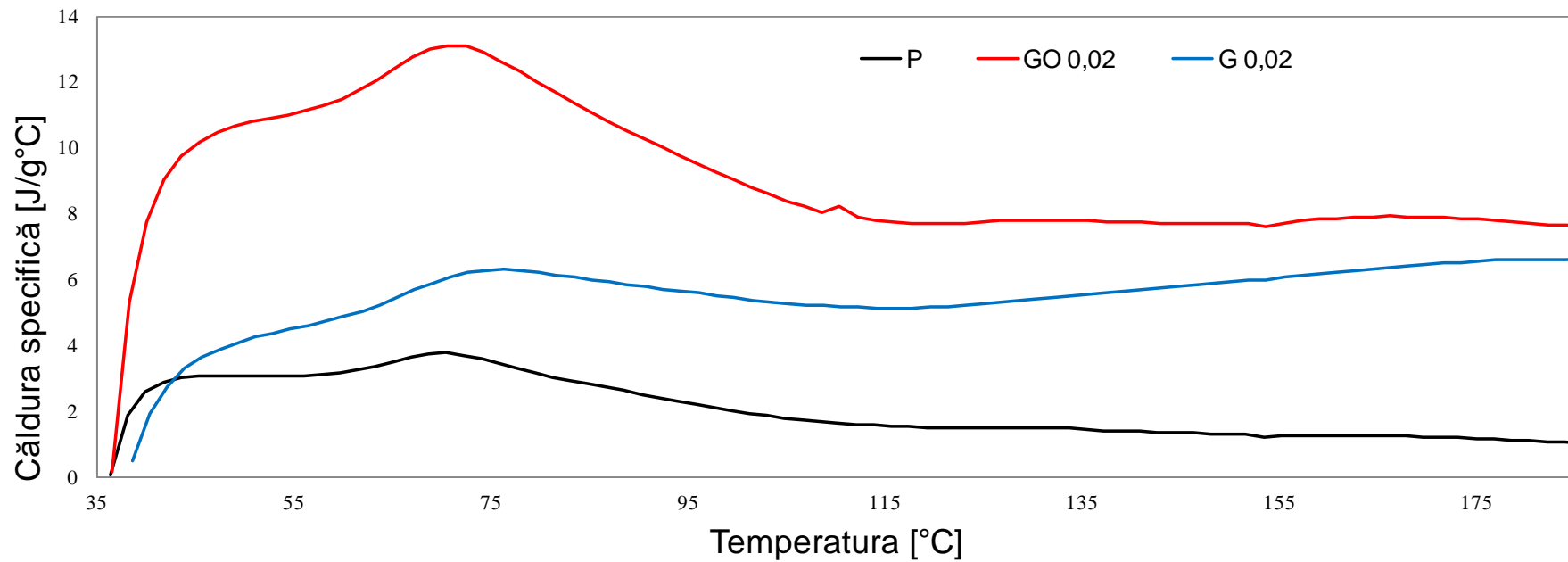
$$c = \frac{Q}{m \times \Delta T} \quad [\text{J/g } ^\circ\text{C}]$$

Caldura specifica la 33°C



	c [J/g°C]	
	încălzire	răcire
P	1,87	1,9
G	0,1	0,1
G 0,02	0,46	4,69
G 0,04	1,09	3,32
G 0,06	1,74	2,8
G 0,08	3,82	6,93
G 0,1	3,49	3,66

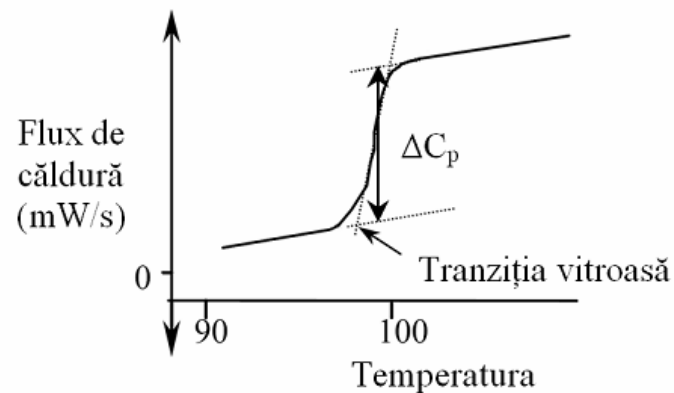
Caldura specifica la 33°C



GO 0,02>G 0,02
GO 0,04>G 0,04
GO 0,1> G 0,4

Temperatura de tranzitie sticloasa [$^{\circ}\text{C}$]

	Tg		Tg
	[$^{\circ}\text{C}$]		[$^{\circ}\text{C}$]
P	55,27		
GO 0,02	62,64	G 0,02	65,06
GO 0,04	73,25	G 0,04	62,67
GO 0,06	76,41	G 0,06	61,83
GO 0,08	56,64	G 0,08	74,33
GO 0,1	70,82	G 0,1	61,05

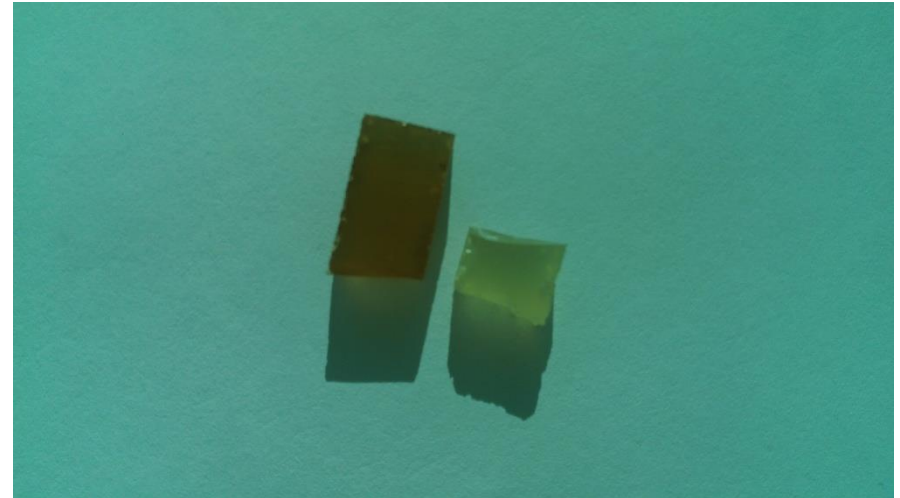
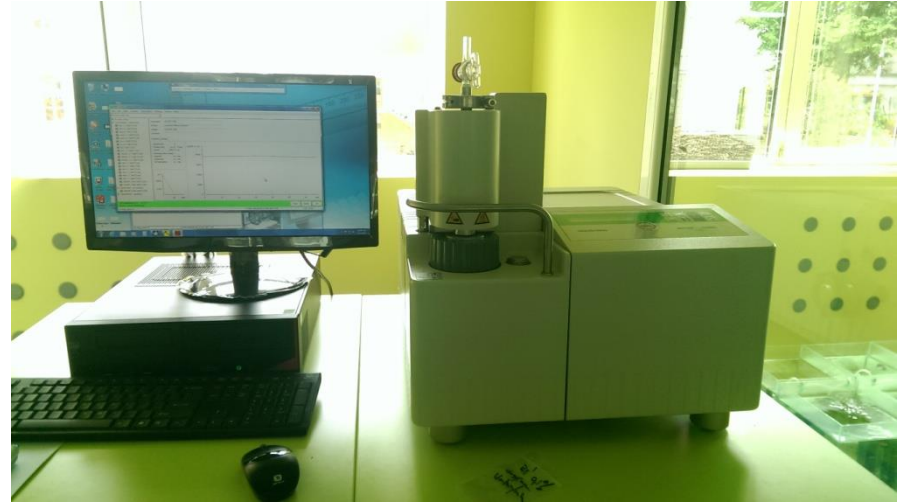


Analiză termomecanică TMA

Conform ASTM E831

TMA/SDTA 840 de la Mettler Toledo

Ciclul de testare cuprinde
încălzire de la 30°C la 220°C
cu viteza de încălzire 10°C/min,
menținere timp de 3 min la
220°C, răcire de la 220°C la
30°C, cu viteza de răcire
10°C/min

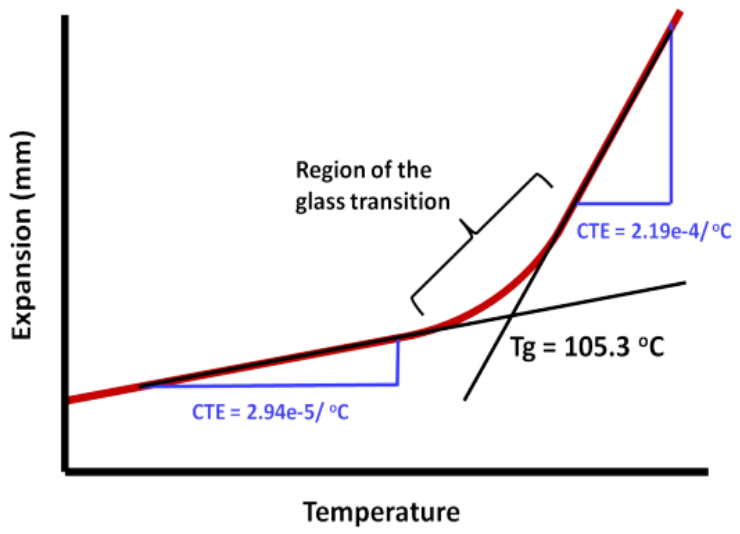


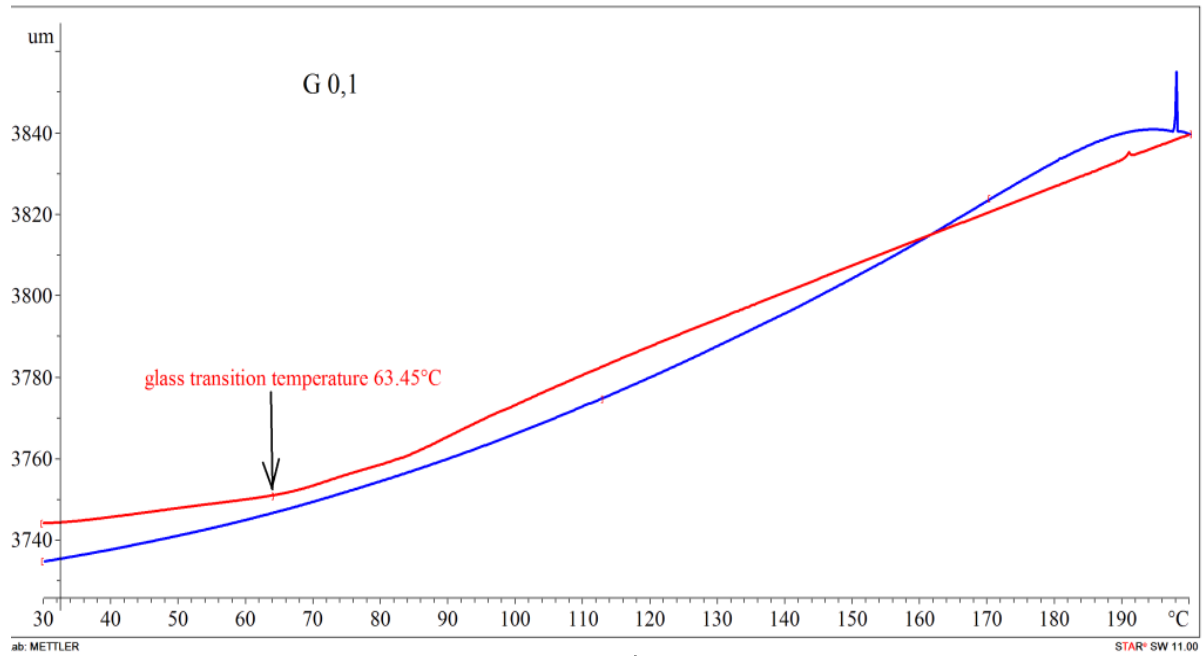
Coeficientul termic de dilatare liniară

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad [\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}]$$

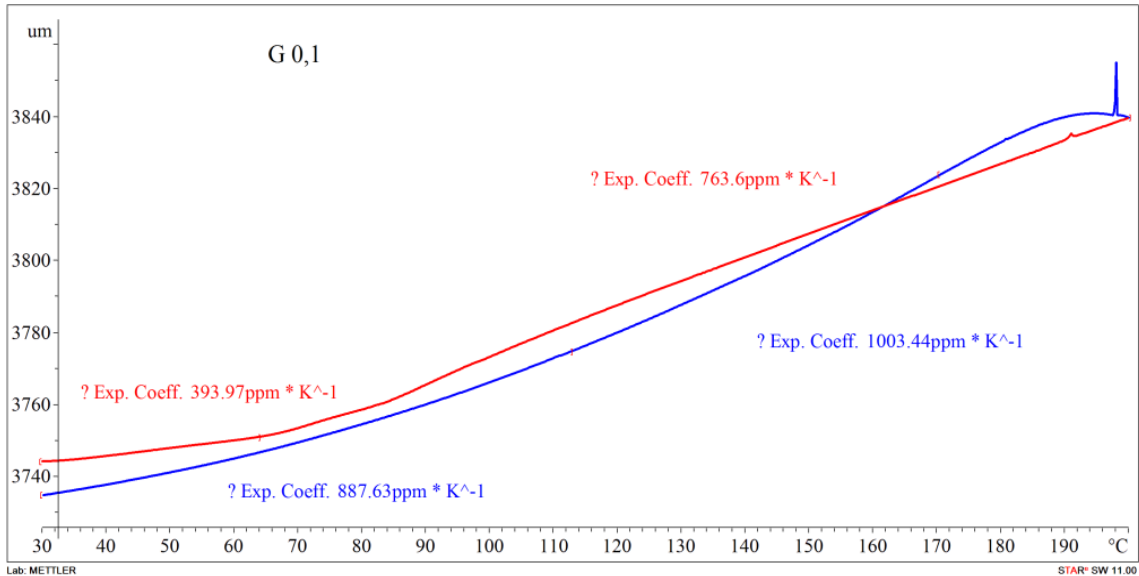
Grosimea probelor - 4 mm

Temperatura de tranzitie sticloasa [$^\circ\text{C}$]





	Tg		Tg
	[°C]		[°C]
P	54,14		
GO 0,02	59,32	G 0,02	56,92
GO 0,04	61,86	G 0,04	57,9
GO 0,06	63,25	G 0,06	59,26
GO 0,08	65	G 0,08	60,45
GO 0,1	65,8	G 0,1	63,45



CTDL

	încălzire			răcire		
	30-50°C	70-200°C	30-200°C	30-50°C	70-200°C	30-200°C
P	591,01	856,32	804,24	981,16	1051,1	1.028,33
GO 0,02	541,16	765,16	728,98	954,31	1028,17	1.007,81
GO 0,04	505,31	731,22	677,05	908,38	1007,19	997,08
GO 0,06	470,94	711,18	663,67	903,41	1005,58	947,33
GO 0,08	423,63	704,74	627,86	884,5	992,23	929,32
GO 0,1	347,02	698,39	606,29	868,84	968,21	920,63
G 0,02	561,61	821,36	766,03	977,38	1043,96	1017,9
G 0,04	545,2	804,55	736,83	947,86	1035,62	1009,83
G 0,06	497,19	796,74	721,33	919,37	1027,8	991,25
G 0,08	452,93	784,15	708,37	909,24	1013,09	969,01
G 0,1	393,97	763,6	678,09	887,63	1003,44	941,56

Analiza mecanică în regim dinamic (DMA)

Conform standardului ASTM E1640.

DMA Q800, fabricat de TA Instruments

Parametrii de testare

atmosfera de lucru: în aer

încovoiere în dublă consolă

frecvența de oscilație: 1 Hz

amplitudinea deformării: 20 μm

deformația impusă 0,06%

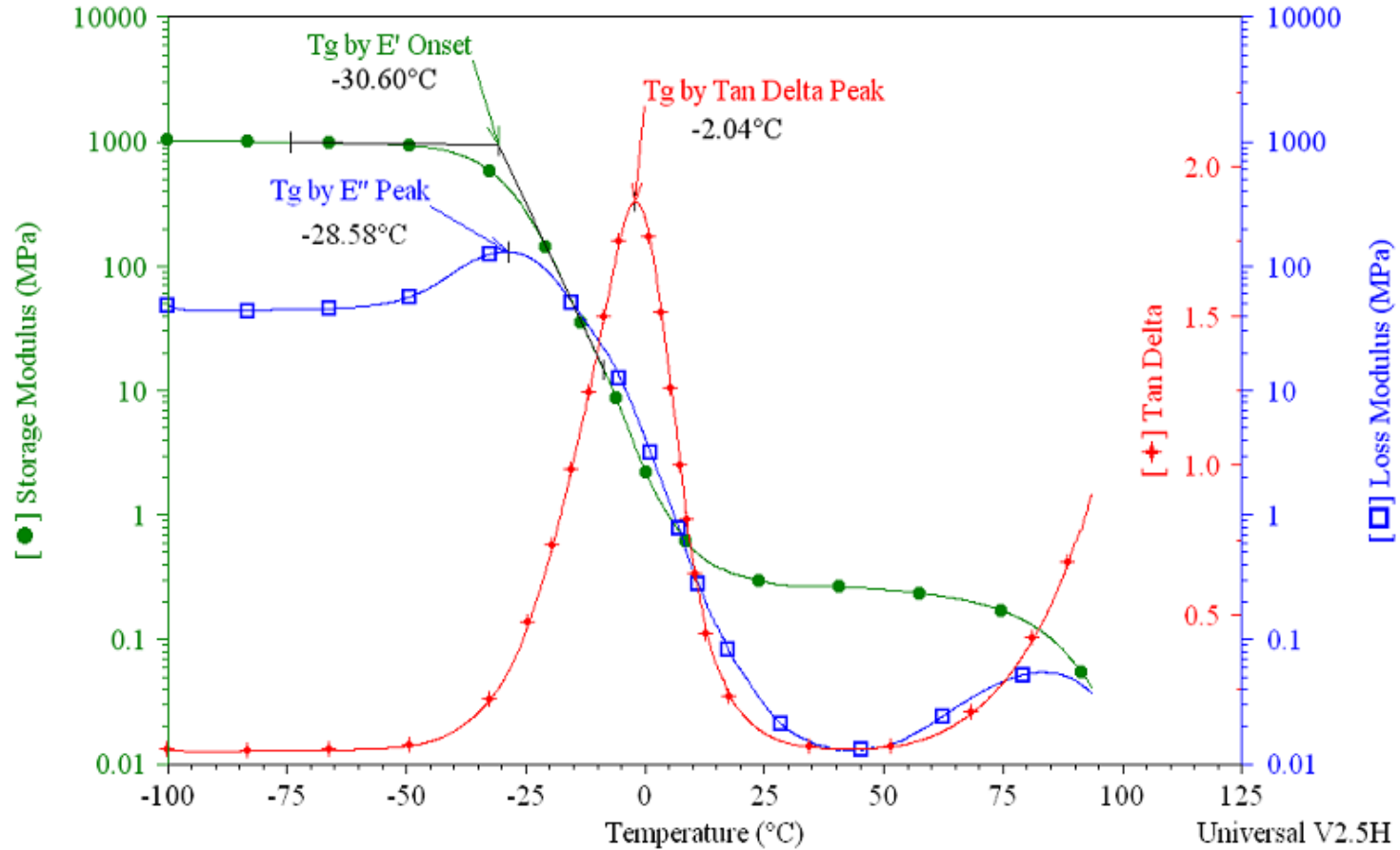
intervalul de temperatură: 25 – 250°C

viteza de încălzire=3°C/min

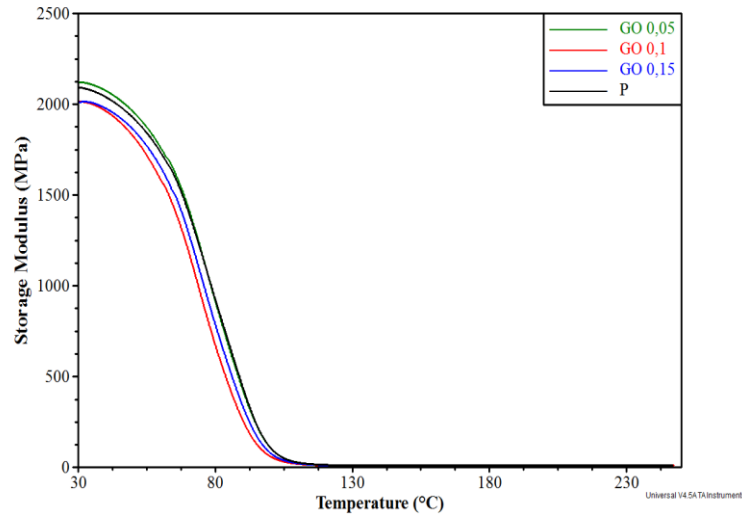
Lxlxh=60x11x5



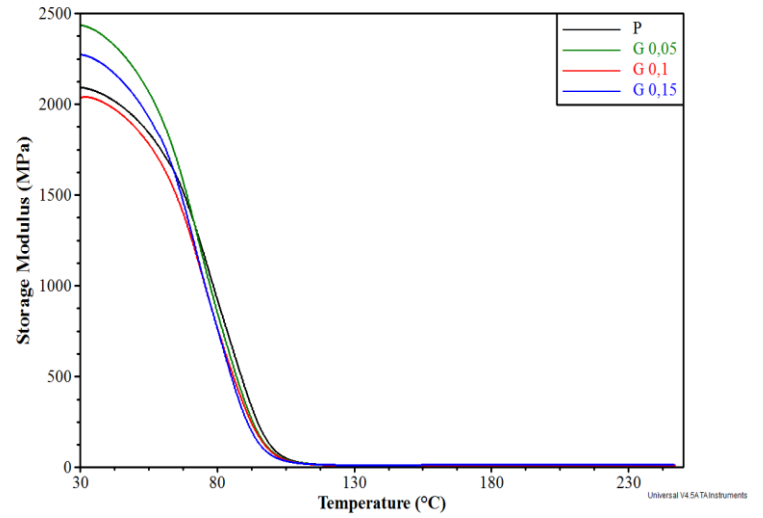
Temperatura de tranzitie sticloasa [°C]



Modulul de stocare E' [MPa]

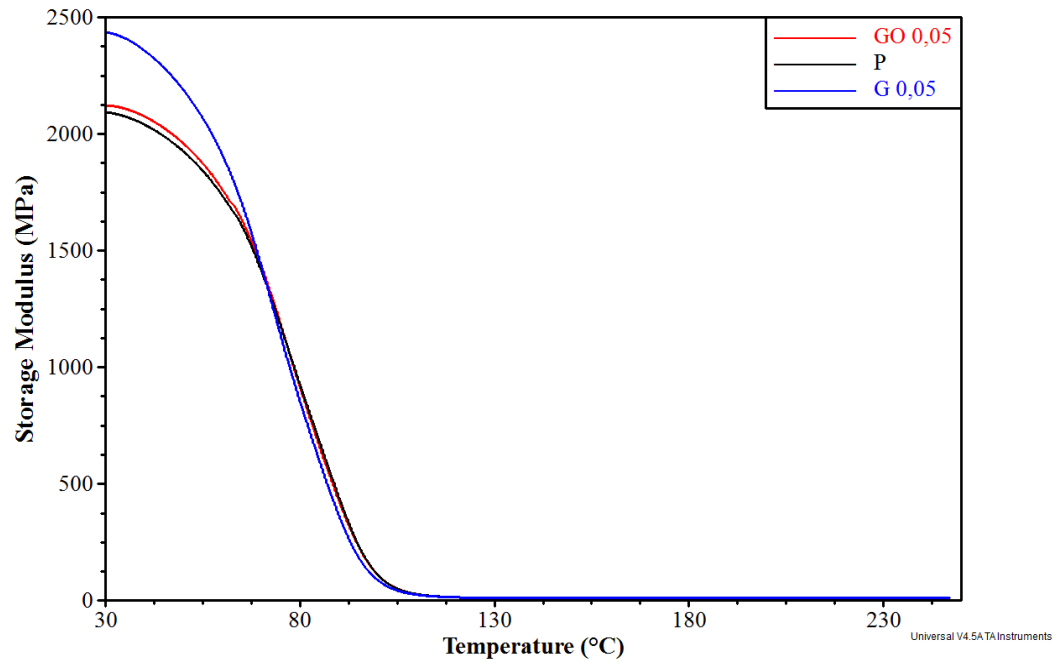


GO 0,05 > P



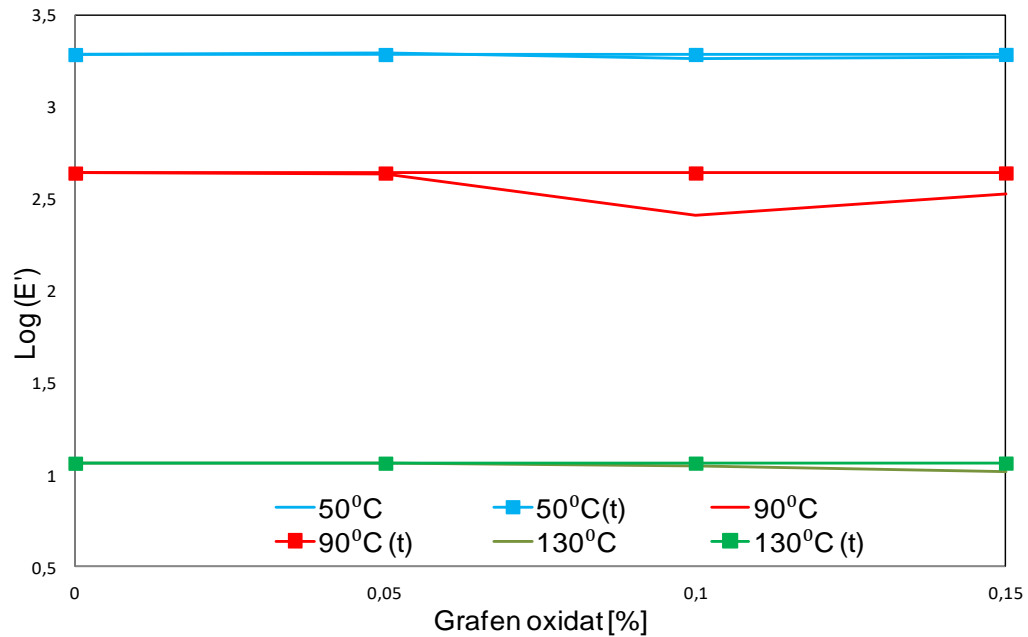
G 0,05 > P

G 0,15 > P



GO < G

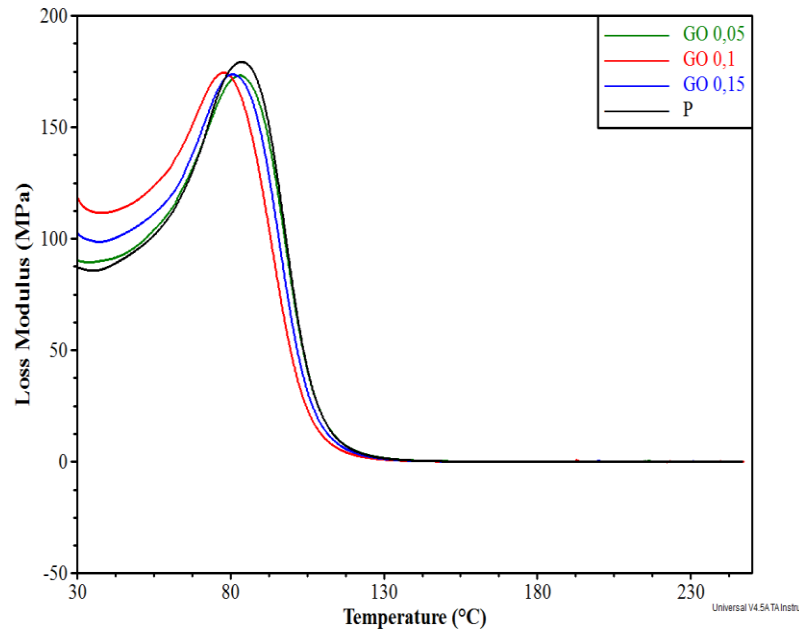
Modelare teoretica a modulului de stocare



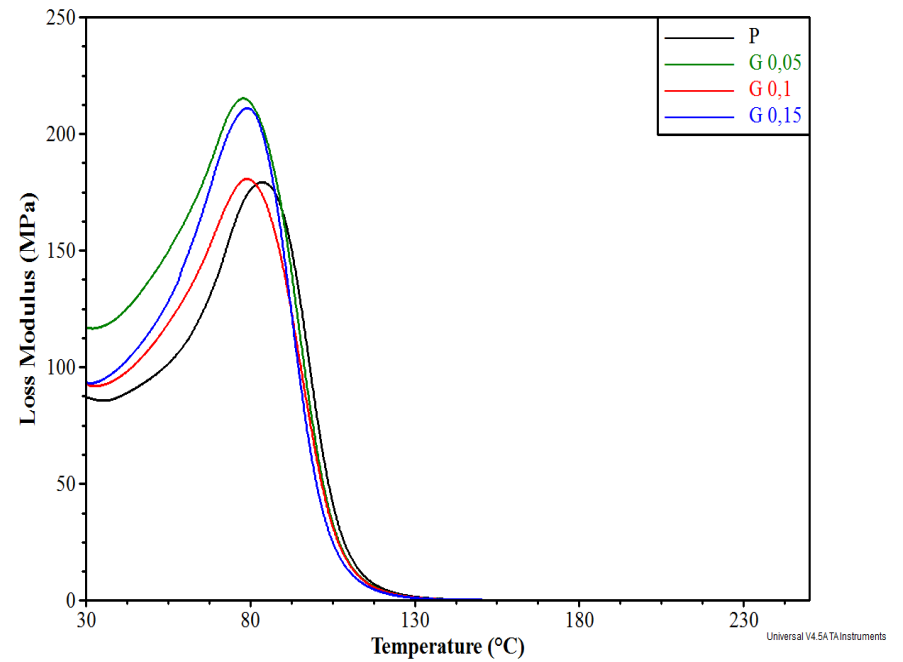
ecuatia lui Einstein

$$E'_c = E'_m (1 + V_f)$$

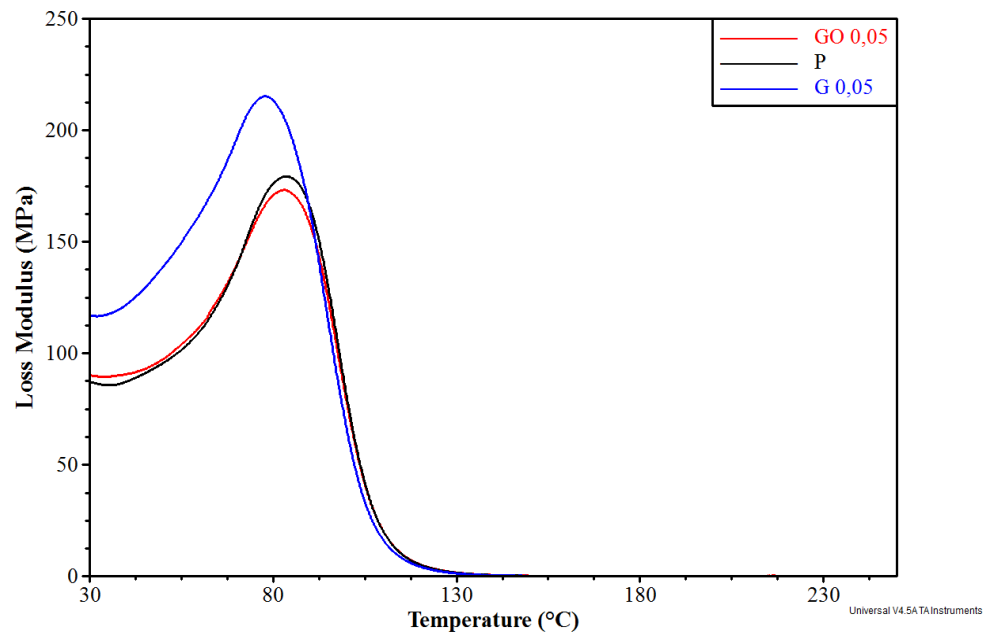
Modulul de pierdere E'' [MPa]



Compozite cu grafen oxidat

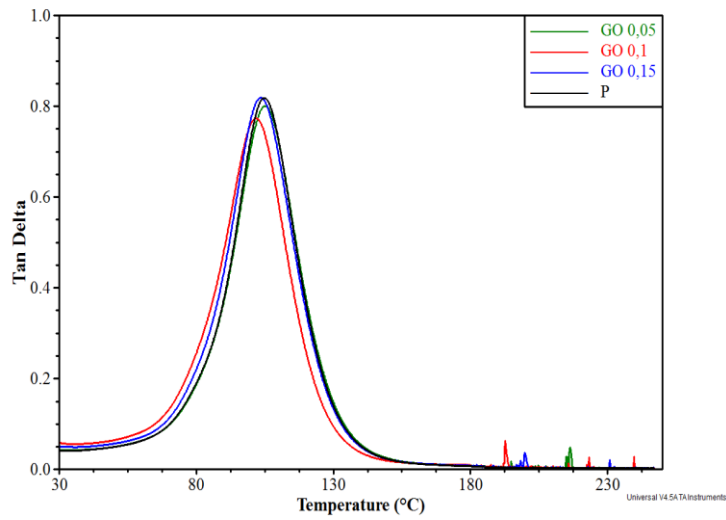


G>P

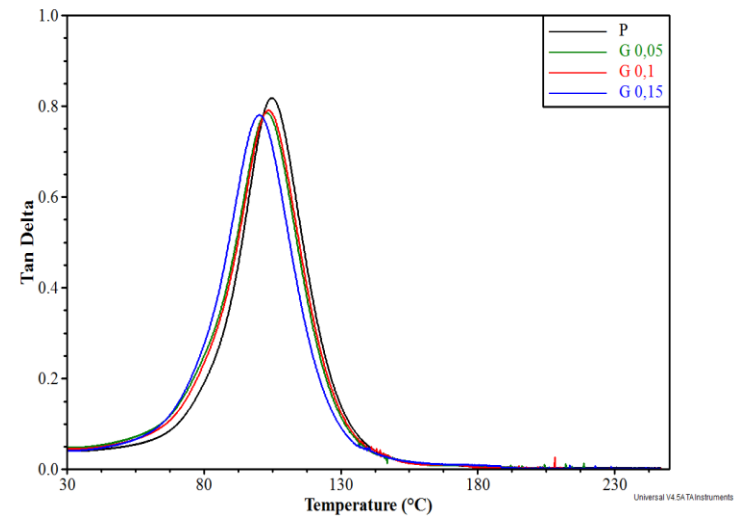


GO < G

Factorul de amortizare



GO>P



G>P

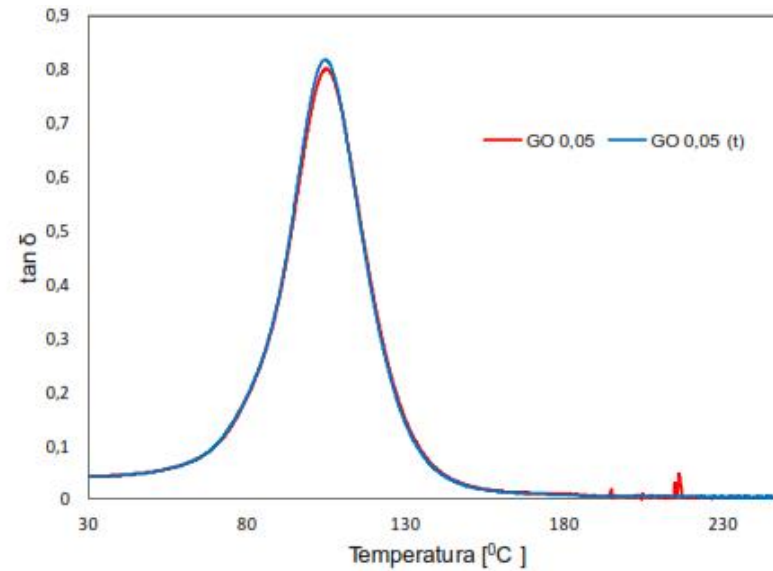
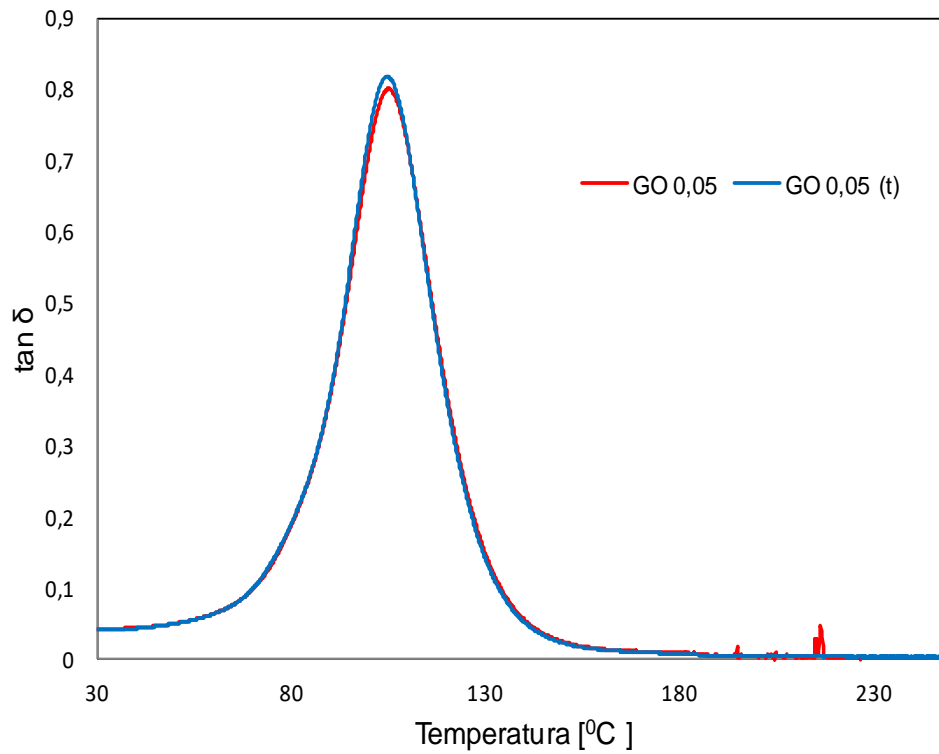
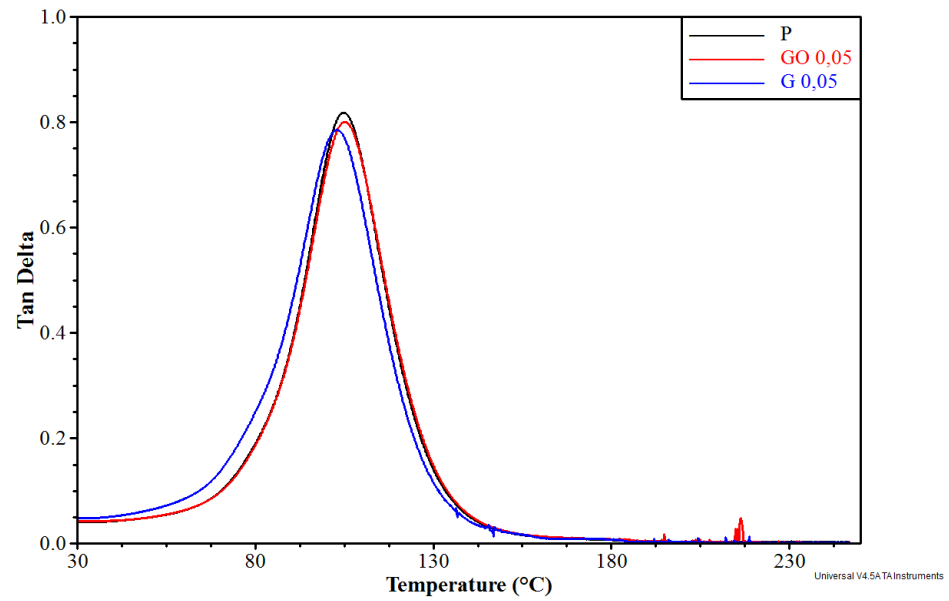


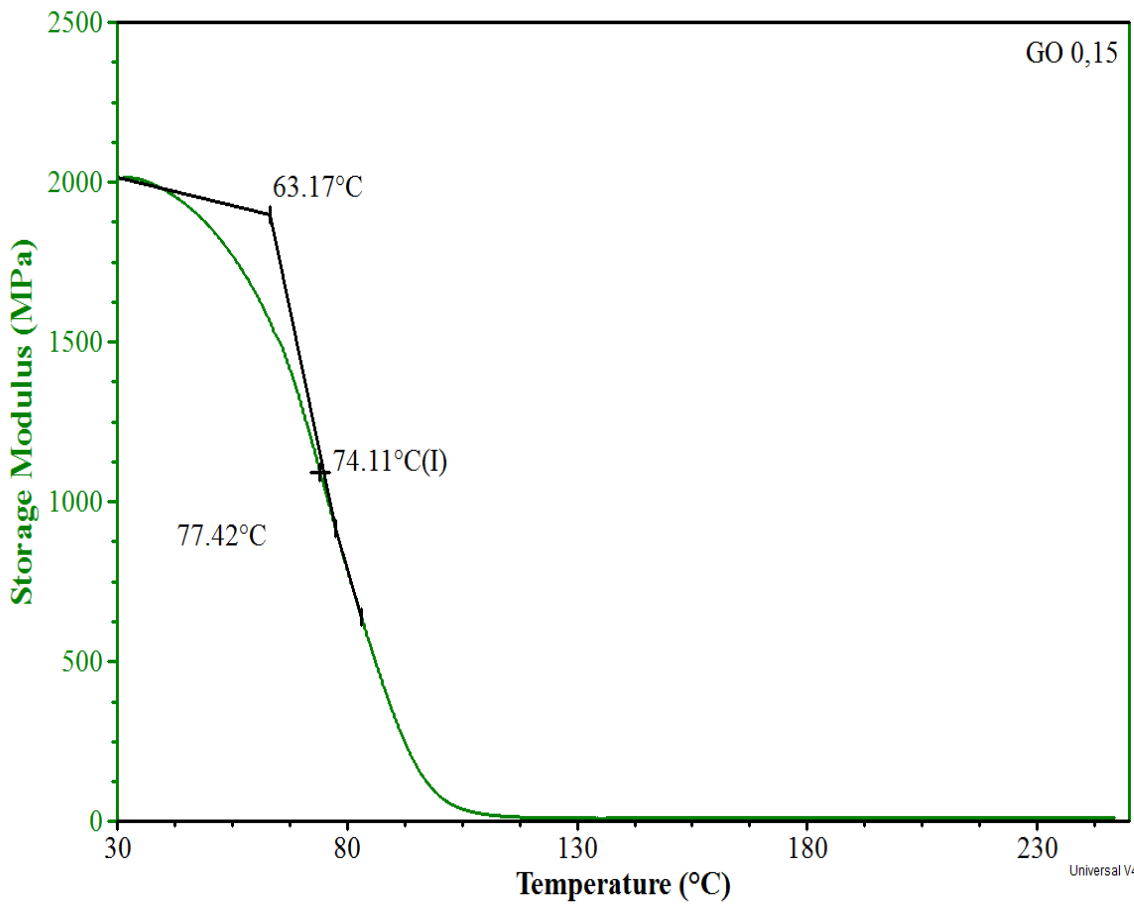
Fig. 4.33 Factorul de amortizare experimental și teoretic în funcție de temperatură pentru compozitul GO 0,05



$$\tan \delta_c = \tan \delta_m (1 - V_f)$$



GO 0.1 < G 0,1



	Tg		
	DMA	DSC	TMA
	[°C]	[°C]	[°C]
P	53,76	53,31	54,47
GO 0,05	59,83	64,28	57,3
GO 0,1	61,34	67,42	59,3
GO 0,15	63,717	68,04	63,4
G 0,05	56,01	54,62	56,1
G 0,01	57,19	55,45	57,23
G 0,15	59,01	60,71	59,4

Analiza Termogravimetrică (TGA)

Conform standardului ASTM E1131

TGA Q500 IR, fabricat de TA Universal Analysis

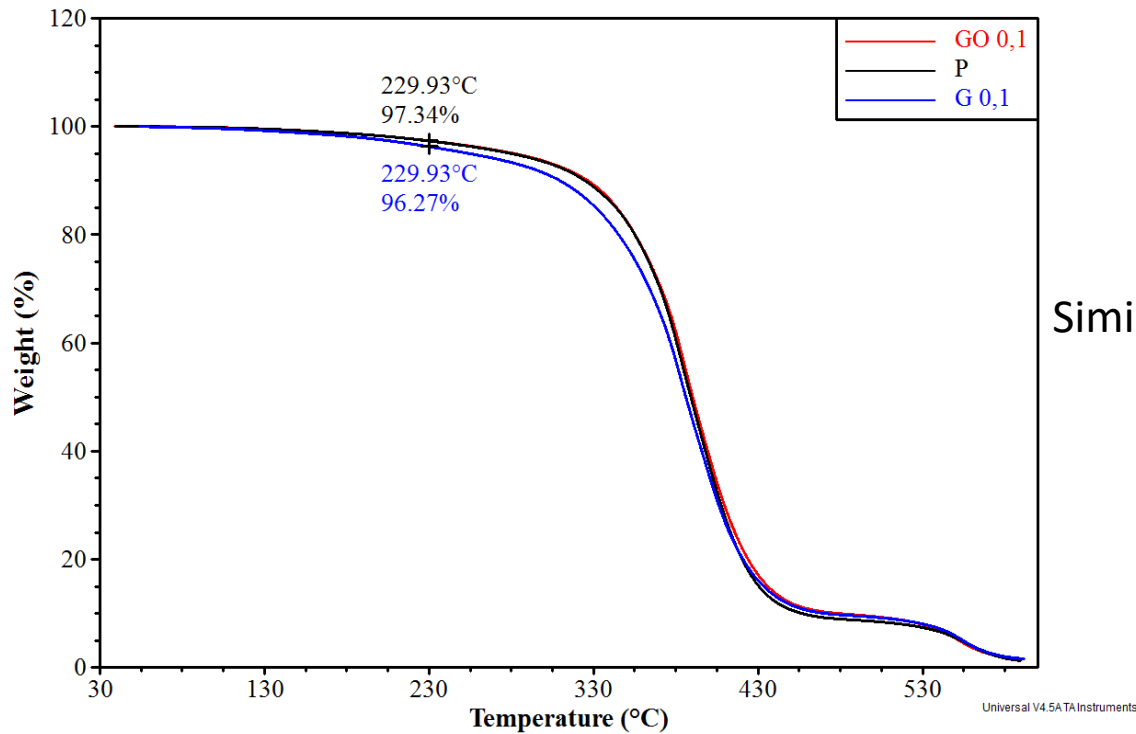
Testul a fost efectuat in aer de puritate 5.0

Intervalul de temperatură 25-600°C

Viteza de încălzire 10 °C/minut.



Pierderea de masa [%]



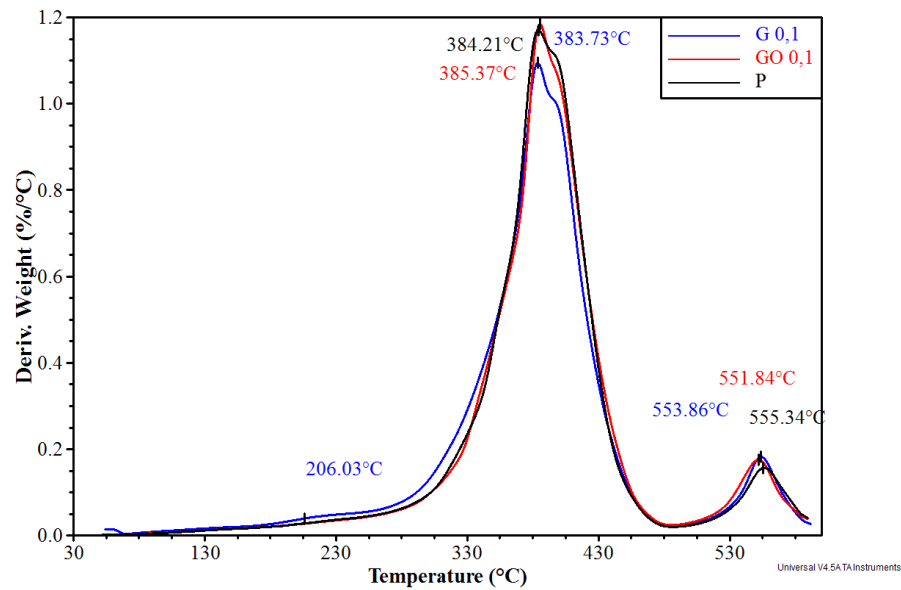
Similară cu pierderile măsurate de DSC

Pierderile de masă prin încălzire generează gaze ca CO, CO₂, H₂O .

DSC

	pierderea masei		pierderea masei
P	2,9%		
GO 0,05	2,3%	G 0,5	1,1%
GO 0,1	2,7%	G 0,15	2,0%
GO 0,15	2,1%	G 0,15	2,6%

Rata de pierdere de masa [%/°C]



Sfârșit