



Școala doctorală de Științe Inginerești și Matematică

Domeniul de doctorat: Inginerie Industrială

## TEZĂ DE DOCTORAT

### **CONTRIBUȚII TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND OPTIMIZAREA STRUCTURII MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC FOLOSITE ÎN CONSTRUCȚIA DE MAȘINI -REZUMAT-**

Doctorand:

ing. Cristinel Sabin DIMULESCU

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. habil. Dan DOBROTĂ



<b>1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR CU PRIVIRE LA UTILIZAREA UNOR DEȘEURI INDUSTRIALE ÎN FABRICAREA MATERIALELOR COMPOZITE.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERIALE, TEHNOLOGII ȘI METODE FOLOSITE PENTRU ANALIZA MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI ADAOSURI DE FA ȘI PVC.....</b>	<b>5</b>
<b>3. DETERMINAREA UNOR PROPRIETĂȚI FIZICO-MECANICE PENTRU MATERIALE COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI ADAOSURI DE FA ȘI PVC.....</b>	<b>9</b>
<b>4. CERCETĂRI PRIVIND STRUCTURA MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI ADAOSURI DE FA ȘI PVC.....</b>	<b>13</b>
<b>5. ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ A MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI ADAOSURI DE FA RESPECTIV PVC.....</b>	<b>18</b>
<b>6. ANALIZA ÎMBĂTRÂNIRII ARTIFICIALE A UNOR MATERIALE COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC CE AU ÎN STRUCTURA LOR FA ȘI PVC.....</b>	<b>20</b>
<b>7. IDENTIFICAREA MODALĂ PENTRU MATERIALE COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI INSERTII DE FA ȘI PVC.....</b>	<b>22</b>
<b>8. CONTRIBUȚII PROPRII. PERSPECTIVE VIITOARE DE CERCETARE.....</b>	<b>24</b>
<b>Bibliografie selectivă.....</b>	<b>26</b>





## 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR CU PRIVIRE LA UTILIZAREA UNOR DEȘEURI INDUSTRIALE ÎN FABRICAREA MATERIALELOR COMPOZITE

Primul capitol reprezintă partea introductivă a tezei și conține informații și definiții legate de materialele compozite (tipuri de matrici și de ranforsanți) urmate apoi de prezentarea cercetărilor din literatura de specialitate pentru materiale compozite cu matrice din cauciuc și inserții de FA și/sau PVC. Finalul capitolului se termină cu enumerarea obiectivelor propuse și finalizate pentru actuala teză de doctorat.

Un material compozit este un material format din două sau mai multe componente diferite, cu proprietăți individuale distincte, care sunt combinate pentru a crea un material cu proprietăți îmbunătățite sau specifice. Aceste componente pot fi de obicei o matrice și umpluturi, materiale de întărire sau generic denumiți ca și ranforsanți.

Folosirea materialelor compozite pe scară largă în inginerie s-a produs datorită unor proprietăți importante pe care acestea le posedă, dintre care se pot aminti:

- rezistență mecanică ridicată;
- rezistență ridicată la uzură;
- rezistență ridicată la temperaturi înalte;
- posibilitate de a se fabrica diverse și complexe forme;
- rezistență ridicată la medii agresive, etc.

Toate aceste proprietăți enumerate s-au obținut din și prin combinarea avantajoasă a mai multor materiale din matrice și armătură [43].

În principal, un material compozit este realizat din:

- matrice - componenta principală a materialului compozit și servește ca mediu care leagă și susține celelalte componente; de regulă, matricea este un material mai slab (cu proprietăți mecanice inferioare ranforsantului) sau mai moale, cum ar fi polimeri (plastic), metal sau ceramică;

- ranforsanți - aceste componente sunt adăugate la matrice pentru a-i îmbunătăți sau modifica proprietățile;

Ranforsanții au rolul de a-i oferi materialului compozit:

- rezistență și proprietăți mecanice ridicate (comparativ cu matricea);
- conductivitate termică, etc.

Definițiile și caracteristicile matricei ce vor fi prezentate în cele ce urmează, au la bază recomandările și clasificările din [29, 64, 68, 69, 70, 313]. Matricea are rolul de a îngloba ranforsantul (și pe care să nu-l distrugă prin dizolvare, topire, reacție chimică (polimerizare) sau acțiune mecanică și îi oferă compozitului rezistență la temperatură ridicată și la coroziune. Matricea are rolul de a îngloba ranforsantul fără să-l distrugă prin dizolvare, topire, reacție chimică (polimerizare) sau acțiune mecanică, oferindu-i compozitului rezistența la temperatura ridicată și la coroziune. De obicei aceasta reprezintă partea deformabilă a materialului, având o rezistență mecanică inferioară armăturii. Ea asigură materialului compozit coeziune, stabilitate structurală, transferul solicitărilor exterioare la ranforsant, cât și protecția elementelor de ranforsare împotriva distrugerilor mecanice și prin eroziune. Matricile utilizate pentru fabricarea materialelor

compozite sunt: matrici organice, matrici termorigide, matrici termoplastice, matrici ceramice, matrici metalice.

Cauciucul este un polimer elastic natural sau sintetic care este utilizat într-o varietate de aplicații datorită proprietăților sale elastice și rezistente. Se împarte în:

- cauciuc natural: este obținut din sucule lăptos al arborilor de cauciuc, în special din arborele de cauciuc *Hevea brasiliensis*; acest suc, cunoscut sub numele de latex, este colectat și prelucrat pentru a produce cauciuc natural; cauciucul natural este cunoscut pentru elasticitatea sa excelentă și este utilizat în producția de anvelope, articole de îmbrăcăminte impermeabile și diverse produse de consum;

- cauciuc sintetic: este produs în laborator și are compoziție chimică similară cu cauciucul natural, dar poate fi modificat pentru a obține anumite proprietăți; există mai multe tipuri de cauciuc sintetic, inclusiv cauciucul stiren-butadien (SBR), cauciucul nitril-butadien (NBR), cauciucul etilen-propilen-dien (EPDM) și multe altele; Aceste tipuri de cauciuc sintetic sunt utilizați într-o gamă largă de produse, de la anvelope la garnituri pentru etanșare și multe altele.

Principalele proprietăți pe care le au cauciucurile sunt [24, 30, 255]:

- elasticitate: revine la forma inițială după încetarea acțiunii sarcinilor exterioare;
- rezistență la temperaturi extreme;
- rezistență la umiditate;
- rezistență la abraziune;
- rezistență la substanțe chimice, etc.

Rezistențele la umiditate, temperaturi extreme și abraziune îl fac ca să fie folosit la fabricarea anvelopelor. O provocare a cercetărilor recente o reprezintă reciclarea deșeurilor din cauciuc care provin din anvelopele uzate. În medie, o anvelopă, dacă este utilizată în condiții normale are o durată de viață de aproximativ 4-5 ani; după această perioadă devine deșeu care nu este biodegradabil. Datorită duratei de viață reduse și a faptului că nu sunt biodegradabile, se strâng anual mari stocuri de anvelope uzate și care tind să crească direct proporțional cu creșterea populației și a numărului de mașini utilizate. Aceste stocuri conduc la apariția a numeroase probleme, precum: pericol de incendii care se sting cu greutate (un exemplu de incendiu apărut la un depozit de anvelope este dat în [282]) și care conduc la emisii poluante ce afectează mediul înconjurător [288].

Primele cercetări în utilizarea cauciucului pentru fabricarea unor materiale compozite s-au caracterizat prin combinarea rășinii epoxidice cu o cantitate de cauciuc lichid, caracterizat prin greutate moleculară mică, înaintea procesului de polimerizare efectiv. Prin această adăugare s-a obținut un sistem solid, cu o microstructură formată din două faze și cu o tenacitate sporită în comparație cu a rășinii epoxidice. Combinarea acestor elemente a produs o scădere a modulului de elasticitate longitudinal (de la 3.51 la 2.65 GPa), o creșterea a alungirii la rupere (de la 2.47 la 5.64%), o scădere a rezistenței de rupere la tracțiune (de la 70.4 MPa la 56.3 MPa) și a temperaturii de tranziție sticloasă (cu aproximativ 5°) [292]. S-a demonstrat că efectul de mărire a tenacității produs de cauciuc asupra materialelor compozite fragile depinde de următorii factori: de cavitația particulelor, de controlul cedării de forfecare a matricii și de capacitatea particulelor de a se deforma [330]. Toți acești factori, cumulați, creează o punte (o membrană) care are rolul de suprima ruperea intergranulară [222]. S-a cercetat și descoperit de asemenea că introducerea cauciucului în rășina epoxidică mărește vâscozitatea făcând dificilă impregnarea cu ranforsantul [292, 298, 295]. S-a constatat de multe ori o distribuție neomogenă a cauciucului în rășinile epoxidice, fapt ce a condus la un transfer parțial al proprietăților rășinii hibride către compozitul final [296].

Policlorura de vinil (PVC) este un tip de polimer termoplastic. PVC-ul este produs prin polimerizarea clorurii de vinil monomerică și este un material plastic extrem de versatil și utilizat pe scară largă în diverse domenii. Este la bază o pudră de culoare albă și a început să fie comercializat începând cu anii 1920 ca element component pentru realizarea unor materiale polimerice [256, 285]

Principalele avantaje pe care PVC-ul le are raportat la alți polimeri sunt [239]:

- preț de cost scăzut în comparație cu alte materiale plastice fapt ce îl face să fie accesibil oricui;

- rezistență la umiditate, fapt pentru care acesta poate fi întrebuințat ca aplicații la exterior sau submersibile;

- durabilitate: are durată de viață lungă, necesită întreținere puțină fapt pentru care PVC-ul este cunoscut ca un material eficient din punct de vedere al prețului de cost pe termen lung;

- rezistență chimică și rezistență la coroziune ceea ce îl face indicat să fie folosit în medii agresive;

- prelucrabilitate bună: poate fi prelucrat, format și sudat foarte ușor fapt pentru care acesta este utilizat, pe larg, în construcții.

Ca principale dezavantaje ale PVC-ului se pot aminti [221, 286]:

- nu este biodegradabil;

- devine rigid la temperaturi scăzute;

- se poate topi la temperaturi ridicate

- este dăunător mediului înconjurător datorită cantității mari de clor pe care o conține;

- are în componență aditivi toxici.

Cenușa zburătoare (FA) este reziduul care rezultă în urma arderii cărbunelui în centralele termice. Este cunoscut, de asemenea, faptul că industria de fabricare a cimentului și cele care folosesc biomasă naturală în scopuri de ardere, produc o cantitate semnificativă de FA [55].

Din punct de vedere geometric, particulele de FA sunt sferice, cu diametrul între 10-100  $\mu\text{m}$  ([25]).

De obicei, în componența FA se regăsesc oxizi ai diferitelor metale, cum ar fi: Si, Al, Fe, Ca, Na sau K. Se mai pot găsi și urme de Cr, Ni, V sau Pb [329]. De obicei aceste metale grele sunt stabile în condiții normale de mediu, existând pericolul scurgerii lor în condiții acide, fapt pentru care FA nu se tratează cu soluții chimice acide [216]. Din punct de vedere al elementelor componente s-a descoperit că FA este alcătuită din cuarț și un mineral pe bază de siliciu care poartă denumirea în literatura de specialitate ca mullite sau porcelainite (porțelanit) [38].

Culoarea FA este dată de cantitatea de C nearsă și de fierul prezent în ea. Dacă există o mare cantitate de carbon nearsă, atunci culoarea poate varia de la portocaliu la roșu închis sau maron. Dacă există o mare cantitate de fier, culoarea poate varia de la alb la galben [25].

Este cunoscut faptul că dacă reziduul de FA nu este eliminat în mod corespunzător, poate polua solul și apa. De aceea, cercetările realizate au avut drept scop găsirea unor modalități de reciclare a acesteia și de posibile aplicații ingineresti [26, 94]. Aproximativ 20% din producția de FA este folosită ca agregat în componența betonului ([61, 211, 314]).

În urma analizei cercetărilor realizate la nivel mondial și prezentate succint și a subcapitolelor anterioare s-a observat că există numeroase aplicații ingineresti pentru deșeurile de cauciuc, PVC sau FA. Deși acestea sunt numeroase, se specifică faptul că ele nu pot acoperi cantitatea foarte mare anuală de deșeuri ce provin din aceste materiale. Acest lucru este determinat și de faptul că nu au fost identificate încă cele mai bune tehnologii care să permită obținerea de produse din astfel de materiale cu

cele mai bune comportări în exploatare. De aceea, în cadrul prezentei teze s-a urmărit identificarea unor noi tehnologii cu scopul de a realiza materiale noi materiale compozite din deșeuri de cauciuc, PVC sau FA ce pot avea aplicații deosebite pentru obținerea de piese din construcția de mașini.

Astfel, principalele obiective ale prezentei teze de doctorat sunt:

O1 - optimizarea parametrilor specifici tehnologiilor de obținere a unor materiale compozite cu performanțe ridicate ce au în compoziție deșeuri din cauciuc, PVC și FA;

O2 - realizarea unor materiale compozite cu proprietăți de utilizare ridicate care să aibă în compoziție toate cele 3 tipuri de deșeuri: cauciuc (cauciuc recuperat + pulbere de cauciuc), PVC și FA, deoarece studiile actuale nu au abordat tehnologiile de obținere de material compozite care să conțină concomitent toate cele 3 tipuri (în majoritatea studiilor sunt prezentate probe care conțin cauciuc reciclat + FA sau cauciuc reciclat + PVC);

O3 - optimizarea compoziției materialelor compozite cauciuc (cauciuc recuperat + pulbere de cauciuc), PVC și FA în funcție de domeniul în care este folosit acel material compozit;

O4 – realizarea de material compozite din cauciuc, PVC respective FA care să poată fi folosite la realizarea de produse ce lucrează în medii de lucru foarte grele (praf, cicluri de îngheț-dezghet, temperaturi foarte ridicate, vibrații etc.)

O5 - indicarea unor posibile domenii de folosire a probelor ce conțin concomitent deșeuri din cauciuc, FA și PVC pe baza rezultatelor obținute din cercetările experimentale.

Din studiul efectuat în cadrul acestui capitol se pot desprinde următoarele concluzii:

- cantitățile de reziduuri din cauciuc, PVC și FA se măresc de la an la an, iar aplicațiile curente (de folosire a deșeurilor) nu acoperă aceste cantități, astfel încât este necesară găsirea continuă de întrebuintări ale acestora pentru a reduce poluarea mediului înconjurător;

- cauciucul este un material extrem de versatil și este folosit într-o gamă largă de aplicații, de la industria automobilelor și construcții, la electronică și echipamente sportive;

- PVC-ul este un material plastic larg utilizat datorită versatilității sale în diverse aplicații, cu mențiunea că trebuie căutate continuu aplicații pentru care aceasta să poată fi reciclat, în caz contrar deșeurile din PVC afectează negativ mediul înconjurător și sănătatea umană; trebuie căutate și cercetate alternative de materiale pe bază de PVC mai prietenoase cu mediul;

- cărbunele este o resursă ce nu se regenerează și se epuizează pe măsură ce este extras iar arderea sa duce la emisii de CO<sub>2</sub> și alte poluante atmosferice; deșeul rămas după arderea carbonului poartă denumirea de cenușă zburătoare și este utilizată, de regulă, în domeniul construcțiilor civile; trebuie avut în vedere că FA conține metale grele și substanțe toxice astfel încât, pentru reutilizarea acesteia, trebuie să se respecte normele de mediu și de siguranță în vigoare;

- materialele reciclate pot fi integrate în construcția și renovarea clădirilor, contribuind astfel la conservarea resurselor și la reducerea deșeurilor;

- utilizarea materialelor reciclate în construcții contribuie la reducerea costurilor și la promovarea practicilor de construcție durabilă.





## 2. MATERIALE, TEHNOLOGII ȘI METODE FOLOSITE PENTRU ANALIZA MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI ADAOSURI DE FA ȘI PVC

Până la obținerea materialului compozit trebuie ca initial să fie recuperate cauciucul din produse uzate (anvelope, benzi transportoare, articole tehnice etc.), dar și din deșeurile din PVC respectiv pregătirea tehnologică a FA. Astfel, pentru recuperarea cauciucului din deșeuri acestea trebuie prelucrate inițial și aduse într-o formă astfel încât să poată fi utilizată în combinație cu diverse materiale de adaos. În funcție de produsul final ce se deorește a fi obținut, produsele uzate din cauciuc pot fi mărunțite (reduse) de la bucăți mari, fâșii, așchii, granule până la pulbere fină [116, 274].

În continuare se vor prezenta diverse studii din literatura de specialitate unde sunt analizate materiale compozite cu matrice din cauciuc și adaosuri de FA sau PVC. Se va specifica ce compoziție au acestea iar în subcapitolele ce urmează se va face o trecere în revistă a tehnologiei și a metodelor de studiu ce au fost folosite în cadrul cercetărilor.

O eficiență ridicată în recuperarea deșeurilor din articole de cauciuc poate fi obținută prin utilizarea acestora în producția de materiale compozite termoplastice elastomere [53, 318]. Aceste compozite pot fi folosite ca înlocuitori pentru materialele termoplastice. Astfel de înlocuiri pot duce la costuri mai mici datorită economiilor realizate la materialele termoplastice, și în același timp permit valorificarea deșeurilor industriale din cauciuc. În plus, fabricarea unor astfel de materiale nu generează deșeuri datorită reciclării rebuturilor și refuzurilor. Materialele compozite bazate pe termoplastice și pulbere de cauciuc sunt obținute prin amestecarea unei umpluturi elastice dispersate și a unui termoplastic într-o stare topită la o temperatură peste punctul de topire al matricei termoplastice, utilizând extrudor-granulator, plastificator Brabender [119] sau cilindri încălzitori electrici. Aceste materiale sunt prelucrate și modelate printr-o tehnică similară cu cea folosită în prelucrarea amestecurilor de plastic și cauciuc (presare, injecție, extrudare, etc.) [339, 340].

Policlorura de vinil (PVC) este un polimer versatil, folosit în forme flexibile, semirigide și rigide. În producția mondială de materiale plastice, se află pe locul al doilea după poliolefine [120]. Extinderea rapidă și consumul de PVC se datorează costurilor mai scăzute, disponibilității mai mari, bunelor proprietăți mecanice și diversității proprietăților sale [319]. Una dintre cele mai importante cerințe impuse pentru PVC în aplicațiile industriale este plasticizarea permanentă. Unul dintre amestecurile cele mai importante și comercial și cu proprietăți de utilizare ridicate este cea dintre NBR (cauciuc nitril butadien) și PVC. NBR acționează ca un plasticizant permanent pentru PVC, iar în același timp, PVC îmbunătățește rezistența la ozon, îmbătrânirea termică și rezistența chimică a NBR. Prezența PVC îmbunătățește rezistența la îmbătrânire a NBR, deoarece atât PVC, cât și NBR sunt polari, iar amestecarea NBR cu PVC crește compatibilitatea între ele [229].

Cercetările recente cuprind investigații referitoare la folosirea cauciucului acrilonitril-butadienă funcționalizat (NBR-g-MAH) ca modifier de impact și agent de compatibilizare în amestecul reciclat de PVC și polimetilmetacrilat (PMMA). Astfel, s-

a constat faptul ca performanța NBR ca modificador de impact a fost îmbunătățită prin adaugarea de anhidridă maleică. De asemenea, modificarea concentratiei de amestec NBR-g-MAH/NBR are efecte diferite asupra proprietăților mecanice, termice și morfologice ale amestecului reciclat. Astfel, amestecul reciclat ce are 9% în greutate amestec de NBR-g-MAH/ NBR are cea mai buna rezistența la impact și alungire la rupere. În urma analizei DTA (analiza termică diferențială) și a celei microscopice s-a observat o miscibilitate parțială, precum și compatibilitate bună a constituenților polimerici din amestec [24, 255].

Materialele compozite cu matrice din cauciuc și adaosuri de PVC pot fi folosite pentru fabricarea țevilor flexibile, a garniturilor, a materialelor de izolare, etc. Pentru fabricarea lor este importantă alegerea corectă a procedurii de combinare pentru cele două componente. Uzual, fabricarea lor se caracterizează prin respectarea următoarelor etape:

- prepararea materialelor de bază (a fost prezentată în paragrafele anterioare);
- amestecarea materialelor: PVC-ul și cauciucul sunt amestecate împreună, de obicei într-un mixer specializat sau într-o extrudare cu două șuruburi; în funcție de aplicația produsului final și de proprietățile mecanice dorite a fi obținute se mai pot introduce în timpul procesului de amestecare aditivi suplimentari, cum ar fi:
  - plastifianți (pentru a face materialul mai flexibil);
  - stabilizatori (pentru a preveni degradarea termică);
  - lubrifianți;
  - coloranți;
- extrudare sau formare: materialul compozit amestecat este supus extrudării sau altei tehnici de formare pentru a produce profile, țevi, foi sau alte forme; dacă se folosește procedeul de obținere prin extrudare, atunci materialul este împins printr-un poanson într-o matrită;
  - răcire și tăiere: materialele sunt răcite și apoi tăiate pentru a elimina excesele și pentru a se ajunge la dimensiunile finale dorite;
  - finisare și testare: se pot face tratamente ulterioare de suprafață și se supun testelor de rezistență, flexibilitate, etc.

Materialele compozite cu matrice din cauciuc și adaosuri de FA pot fi folosite ca elemente componente pentru materiale de construcții (mortar, ciment, beton, etc. – a se vedea capitolul 1) sau ca material izolator. Pentru fabricarea lor este importantă alegerea corectă a procedurii de combinare pentru cele două componente. Uzual, fabricarea lor se caracterizează prin respectarea următoarelor etape:

- colectarea FA: se colectează în urma arderii cărbunelui în centrarele electrice; poate conține particule fine și substanțe chimice nocive, astfel încât trebuie gestionată cu atenție;
- pregătirea FA: este procesată pentru a îndepărta impuritățile și pentru a obține o granulație adecvată în vederea amestecării cu cauciucul;
  - amestecarea cu cauciucul: se poate face prin extrudare, unde se folosesc extrudere cu două șuruburi [144];
  - inserarea de aditivi și modificali: se inserează pentru a îmbunătăți proprietățile compozitului; se folosesc: plastifianți, agenți de întărire, lubrifianți și alți aditivi chimici, în funcție de cerințele specifice ale aplicației;
  - formarea propriu-zisă a materialului compozit: acesta poate fi extrudat sub formă de profile, presat pentru a obține plăci sau alte forme;
  - vulcanizare: oferă rezistență și durabilitate materialului final;
  - finisare și testare: se îndepărtează excesele de material, probele sunt supuse unor încercări de rezistență, flexibilitate, de vibrații și acustică, de izolare termică etc.

Pentru obținerea materialelor compozite cu matrice din cauciuc și adaosuri de FA și PVC, se pot combina cele două tehnologii enunțate anterior. Deoarece tehnologiile prezentate anterior au un caracter general, în continuare se vor detalia din lucrări de specialitate procesele de fabricație ale materialelor compozite cu matrice din cauciuc și adaosuri de FA sau PVC.

Etapa finală după fabricarea unui material compozit este testarea sa efectivă. Testările se fac pentru ca materialul să îndeplinească anumite caracteristici în conformitate cu scopul pentru care acesta a fost realizat. Aceste caracteristici pot fi puse în evidență în urma unor testări sau analize experimentale.

În [310] au fost realizate mai multe încercări experimentale pentru determinarea unor proprietăți mecanice pentru materiale compozite cu matrice din cauciuc și inserții de PVC. Prima testare a fost la tracțiune, pe o mașină Schopper cu viteza de tragere de 460 mm/min. S-a determinat modulul de elasticitate, rezistența la rupere și alungirea la rupere conform standardului ISO 37/2012 [304]. S

Pe lângă încercarea la tracțiune, în [310] s-a efectuat și încercarea la duritate Shore, scara A conform ISO 7619/2011 [302]. Un penetrator a intrat în contact cu materialul studiat, prin intermediul unei forte suficient de mari. Timpul de menținere a fost de 3s pentru cauciucurile vulcanizate și de 15 s pentru cauciucurile termoplastice. O altă testare pentru materiale compozite din cauciuc și inserții de PVC descrisă în [310] a fost încercarea de rezistență la îmbătrânire accelerată. A fost făcută conform specificațiilor din [303].

Determinarea rezistenței la abraziune a fost efectuată conform ISO 4649/2008 [300], metoda cilindrică, folosind o forță de apăsare de 10 N. Rezistența la abraziune a fost exprimată prin pierderea relativă de volum în raport cu hârtia abrazivă calibrată. S-a utilizat un tester de uzură cu țesătură abrazivă și abraziv pe bază de electrocorund normal pe substrat de țesătură cu granulație de 212–80  $\mu\text{m}$  (PE 80), a cărui abrazivitate trebuie să fie de 180–220 mg pentru cauciucul de control. Probele au fost obținute din amestecuri laminate și apoi presate cu o matriță rotativă. Mostrele au avut o formă cilindrică, cu un diametru de 16 mm și o înălțime minimă de 6 mm.

În cadrul cercetărilor s-au fabricat materiale compozite cu matrice din cauciuc ce au în structura lor deșeuri industriale din cauciuc recuperate din anvelope auto, FA și respectiv PVC. Au fost folosite rețete de cauciuc ce au în compoziția lor cauciuc regenerat, cât și pudreta obținută prin mărunțirea fină a deșeurilor de cauciuc.

S-au realizat 5 tipuri de materiale compozite plecând de la un amestec de cauciuc (S01) care a avut în compoziție cauciuc recuperat + pulbere de cauciuc, obținută prin reciclarea și măcinarea deșeurilor de anvelope. Utilizând ca matrice din cauciuc acest tip de amestec, au fost realizate noi materiale compozite prin adăugare de PVC (S02), FA (S03), PVC și FA în cantități moderate (S04) și PVC respectiv FA în cantități foarte mari (S05).

FA folosită în cadrul cercetărilor experimentale a fost rezultată din arderea lignitului în cadrul centralelor electrice din Complexul Energetic Oltenia, România. Deoarece pot să rezulte în timpul arderii lignitului FA cu diverse proprietăți, au fost prelevate 10 probe (cu ajutorul unui recipient de sticlă, cu volumul de 100 ml; probele au fost alese din 10 locuri diferite) ce au fost analizate din punct de vedere al granulației, compoziției chimice și a imaginilor SEM. De asemenea, FA utilizată pentru analize a fost supusă inițial unui proces de măcinare și sitare pentru o îmbunătățire a granulației. FA sitată a fost analizată inițial din punct de vedere al polidispersității prin microscopie optică (Microscop Optic OLYMPUS BX 51M [169]), iar valorile obținute au fost prelucrate prin analiza varianței (ANOVA [170]). Astfel, estimarea dimensiunii medii a particulelor FA (dimensiunea numerică medie  $D_n$ , dimensiunea gravimetrică medie  $D_w$ ) și a indicelui de polidispersitate ( $D_w/D_n$ ) a fost realizată prin măsurarea a 100 de particule.

După măsurarea dimensiunilor particulei și calcularea mărimii medii numerice  $D_n$ , respectiv a mărimii medii gravimetrice  $D_w$ , s-a determinat valoarea indicelui de polidispersitate: 0.911.

Pentru experimente au fost achiziționate de la S.C. CRILELMAR S.R.L Targu-Jiu, România, granule de PVC obținute din materiale reciclate pe un granulator tip EREMA.

Granulele obținute din PVC reciclat, au fost transformate în particule fine de material prin măcinare și sitare.

Pentru fabricarea epruvetelor utilizate în prezenta teză, a fost utilizat cauciuc butadien stirenic (SBR) ce a avut în compoziția sa material rezultat din măcinarea deșeurilor din anvelope auto (cauciuc recuperat + pulbere de cauciuc) în proporție de 50 phr.

Alegerea amestecului de cauciuc a fost făcută având în vedere că s-a dorit evaluarea posibilităților de utilizare a unei cantități cât mai mari de FA și PVC. Epruvetele realizate au fost sub formă de placă caracterizate printr-o grosime de 18 mm. Este de menționat faptul că în compoziția cauciucului s-a folosit o mare parte de cauciuc provenit din reciclarea deșeurilor de anvelope. În plus, au fost utilizată soluție de vulcanizare de tip GDT+ 5% agent de reticulare tip Desmodur R produse de Covestro AG și tricloretilenă pentru operațiunile de decapare.

Obținerea materialelor compozite cu matrice din cauciuc presupune mai multe operații tehnologice, dar o primă operație constă în omogenizarea materialelor folosite. Această operație de omogenizare a fost aplicată pentru toate epruvetele obținute chiar și în cazul epruvetei fără adaosuri de FA și/sau PVC pentru ca toate componentele ce intră în structura materialelor să fie cât mai bine distribuite. Materialele utilizate au fost mai întâi amestecate cu agentul de cuplare folosit KWQ-EL, produs de S.C. ARTEGO S.A, Târgu-Jiu, Romania cu ajutorul unui malaxor model LS-S130 ([179]) cu dubla paletă elicoidală timp de 2.5 minute. Pentru cele 5 tipuri de epruvete au fost pregătite cinci sarje de amestec. Sarjele au fost omogenizate separat pe un valț prevăzut cu doi cilindri. Temperatura de lucru a cilindrilor a fost reglată la 80°C. Raportul dintre vitezele periferice ale celor doi cilindrii, cunoscut sub denumirea de fricțiune a fost stabilit la 1:1.10. Durata de prelucrare a șarjelor a fost stabilită la 10 min/sarja. Pentru evitarea unei vâlțuiri îndelungate, care reduce stabilitatea termică a materialului, prelucrarea a fost efectuată în șarje mici în raport cu capacitatea valțului. A trebuit să se țină seama de acest lucru mai ales că au fost utilizate deșeuri. Încărcătura poate fi mărită doar în cazul utilizării deșeurilor care au fost omogenizate și necesită doar o reîncălzire. După omogenizarea șarjelor, următoarea etapă de prelucrare este calandrarea. Prin calandrare se pot obține foi de amestec de diferite grosimi. În cazul nostru având șarjele mici doar pentru experimente, am ales ca prelucrarea foilor de amestec la grosimea stabilită să fie făcută tot pe valț prin reglarea distanței între cilindrii.

Ultima etapă a procesului de fabricație a probelor a fost vulcanizarea. Reglarea parametrilor de vulcanizare s-a realizat astfel încât să existe o corelare a presiunii cu temperatura de vulcanizare după cum urmează:

- temperatură 25°C - 45°C - presiune 70 bari;
- temperatură 45°C - 75°C - presiune 85 bari;
- temperatură 75°C-105°C - presiune 110 bari;
- temperatură 105°C-120°C - presiune 125 bari;
- temperatură 120°C-145°C - presiune 160 bari.

Proprietățile materialelor fabricate în prezentul capitol sunt dependente aproape în exclusivitate de temperatură, comportarea lor fiind determinată de mărimea forțelor de legătura dintre atomi, numărul de legături chimice pe unitatea de volum și rezistență la degradare a legăturilor sub acțiunea unor agenți externi. Timpul de vulcanizare,

presiunea și temperatura se aleg în funcție de proprietățile materialului și de grosime. În tehnologia de fabricație, alegerea materialului și a parametrilor optimi reprezintă cel mai important aspect. Optimizarea procesului de fabricație după analiza și cercetările ce se pot face în acest domeniu pot duce la o îmbunătățire considerabilă a duratei de viață, a materialelor compozite.

O soluție posibilă de îmbunătățire a condițiilor de vulcanizare a materialelor compozite cu matrice din cauciuc, ce au în structura lor FA respectiv PVC, ar fi folosirea ultrasunetelor care ar permite o uniformizare mai bună a parametrilor de vulcanizare (temperatură, presiune) în toata masa de material. În aceste condiții, cercetările efectuate aduc o contribuție științifică importantă în domeniu în sensul că testele efectuate sunt realizate pe produse reale ce pot fi folosite în practică și demonstrează avantajul tehnic reprezentat de prezența particulelor de FA respectiv PVC în astfel de produse.



### 3. DETERMINAREA UNOR PROPRIETĂȚI FIZICO-MECANICE PENTRU MATERIALE COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI ADAOSURI DE FA ȘI PVC

În cadrul acestui capitol s-au făcut teste de duritate Shore A și teste de tracțiune pe epruvetele fabricate în cadrul capitolului 2 (5 tipuri de epruvete cu proporții diferite de adaosuri cu deșeuri din cauciuc, FA și respectiv PVC). Rezultatele de la solicitarea de tracțiune au fost validate folosind metoda elementului finit.

Pentru măsurarea durității materialelor plastice, a elastomerilor și a cauciucurilor se folosește durometrul (durimetrul) Shore [290]. Încercarea la duritate Shore este standardizată, cele mai comune standarde sunt SR ISO 48-4 [306] (european) și ASTM D2240-15 [15] (american).

Rezultatele experimentale din punct de Vedere al durității Shore A obținute pentru toate cele 5 epruvete analizate sunt prezentate în Tabelul 3.1. Pentru o simplificare a prezentării rezultatelor experimentale obținute s-a realizat următoarea notație: phr1 – concentrația de FA, phr 2 – concentrația de PVC.

Tabelul 3.1. Rezultate experimentale ale durității Shore A pentru probele analizate

S01		S02		S03		S04		S05	
phr1	phr2	phr1	phr2	phr1	phr2	phr1	phr2	phr1	phr2
0	0	30	0	0	30	30	30	50	50
Shore A= 79		Shore A= 74,5		Shore A= 71		Shore A= 71,5		Shore A= 64	

Rezultatele din Tabelul 3.1 reprezintă media aritmetică a 10 măsurători făcute pe axa longitudinală de simetrie, la jumătatea lățimii epruvetelor.

Încercarea la tracțiune este un tip de testare mecanică distructivă utilizată pentru a determina proprietățile materialelor în ceea ce privește rezistența la acest tip de solicitare cât, comportamentul pe care îl au la întindere dar și aspectul secțiunii de rupere (ce oferă informații despre un material dacă este ductil sau fragil). Această încercare implică aplicarea unei forte asupra unei epruvețe, a cărei valoare crește lent și continuu până la ruperea acesteia sau până la o valoare prestabilită, în vederea determinării unor proprietăți mecanice. Acest tip de solicitare se folosește pentru o gamă largă de materiale, precum: oțel, aluminiu, plastic, cauciuc, fibră de sticlă, beton ș.a.m.d.

Testarea de tracțiune a fost făcută pe aceleași 5 tipuri de epruvete. Un exemplu de epruvetă folosită la testarea de tracțiune este dat în Figura 3.1.



Figura 3.1. Epruvetă folosită pentru încercarea la tracțiune

Dimensiunile epruvetelor au fost: 250 mm lungime și 25 mm lățime și 6 mm grosime. Pentru încercarea la tracțiune a fost folosită o mașină universală de încercări Instron 1000 HDX prevăzută cu software-ul BlueHill 3 pentru determinarea datelor experimentale în timp real dar și pentru controlul mașinii sau prelucrarea rezultatelor. Programul Bluehill 3 permite realizarea următoarelor acțiuni: calibrarea automată a senzorilor; generarea de rapoarte predefinite și editate de utilizator; monitorizarea sistemului; vizualizarea rezultatelor în timp real; posibilitatea determinării curbelor caracteristice convenționale și reale și a caracteristicilor de plasticitate [187]. Rezultatele experimentale obținute în urma solicitării de tracțiune sunt date în Tabelul 3.2. Curbele tensiune-deformație specifică pentru câte o probă reprezentativă din seturile S01-S05 sunt date în Figurile 3.2-3.4.

Tabelul 3.2. Rezultate experimentale ale proprietăților mecanice pentru epruvetele analizate, obținute în urma solicitării la tracțiune

S01		S02		S03		S04		S05	
phr1	phr2	phr1	phr2	phr1	phr2	phr1	phr2	phr1	phr2
0	0	30	0	0	30	30	30	50	50
$\sigma_r=22$ [MPa]		$\sigma_r=11.2$ [MPa]		$\sigma_r=8.4$ [MPa]		$\sigma_r=9.7$ [MPa]		$\sigma_r=2.5$ [MPa]	
A=350 [%]		A=428 [%]		A=445 [%]		A=435 [%]		A=495 [%]	
E= 52.4 [MPa]		E= 26.3 [MPa]		E=20.1 [MPa]		E=21.6 [MPa]		E=19.8 [MPa]	

Rezultatele din Tabelul 3.2 reprezintă media aritmetică a 15 epruvete testate/set de material.

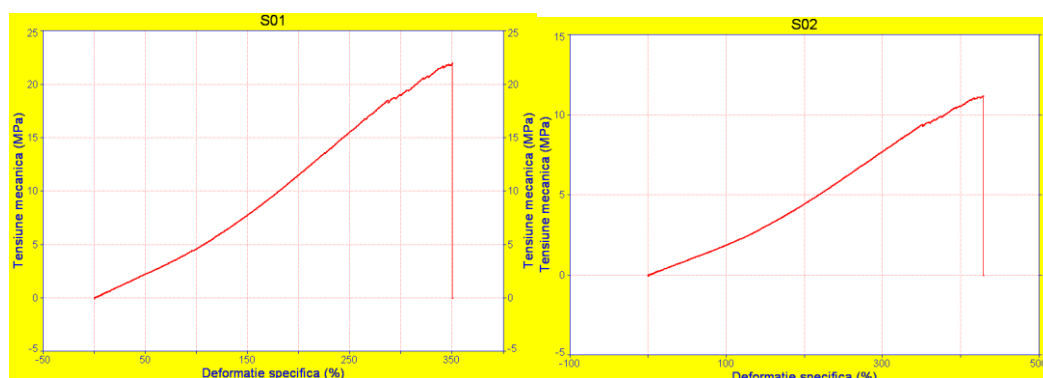


Figura 3.2. Curba tensiune-deformație pentru epruvetele S01 și S02

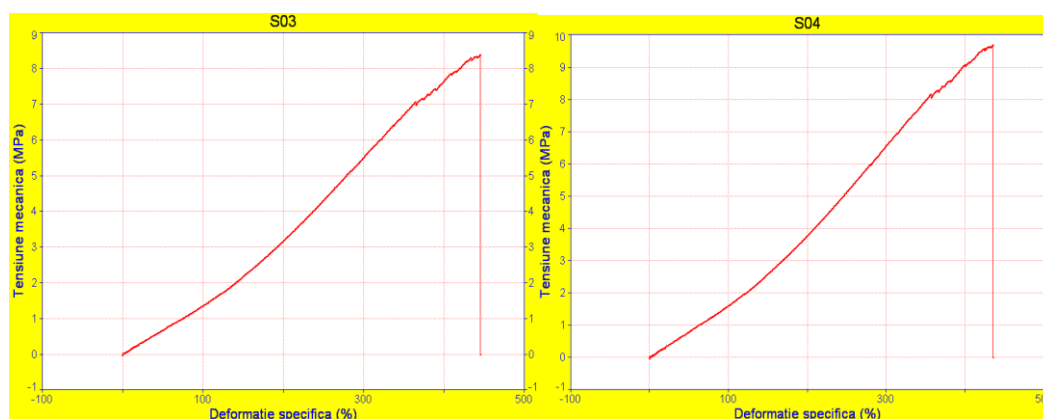


Figura 3.3. Curba tensiune-deformație pentru epruveta S03 și S04

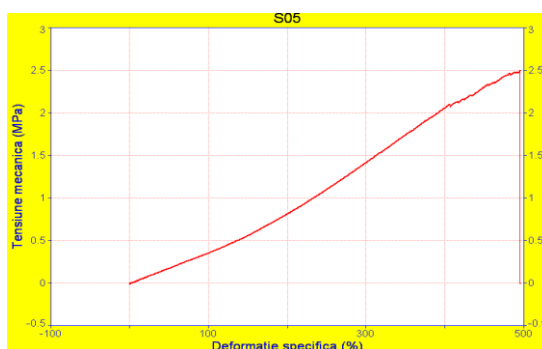


Figura 3.4. Curba tensiune-deformație pentru epruveta S05

Din analiza Figurilor și a Tabelelor cu rezultate se pot desprinde mai multe observații cu privire la comportamentul pe care îl are atât proba S01 (fără reziduuri) cât și celelalte compozite ce cuprind diferite proporții de FA și/sau PVC (de la 10 la 50 phr). Astfel, s-a constatat că dacă se introduce FA în matricea de cauciuc are loc o creștere a elasticității (evidențiată prin valorile alungirii la rupere a epruvetelor) cu o scădere a rezistenței la rupere. O explicație a acestui fenomen este că particulele de FA inserate în matrice, la nivel granular, se pot comporta ca elemente de extensie a granulelor de cauciuc datorită impurităților pe care le conțin, permițând întregii structuri să se alungească mai mult. Folosind deșeuri din PVC flexibil, introducerea acestor particule în matricea de cauciuc a condus la mărirea elasticității (deoarece PVC-ul flexibil se caracterizează prin alungire la rupere mare) cu scăderea rezistenței (deoarece PVC-ul flexibil se caracterizează prin rezistență la rupere mică în comparație cu cea a cauciucului S01). Probele care au FA și PVC prezintă o alungire mai mare și o rezistență mai mică în comparație cu S01, care nu are astfel de inserții. Acest rezultat s-a obținut în urma faptului că atât FA cât și PVC conduc la creșterea elasticității și scăderea rezistenței atunci când sunt introduse separat, în matricea de cauciuc. Datorită faptului că reziduurile de FA conțin elemente chimice dure comparativ cu PVC, atunci când acestea sunt introduse alături de PVC în matricea de cauciuc măresc rezistența la rupere (au o rigiditate mai mare) dar micșorează alungirea la rupere (scad elasticitatea materialului) comparativ cu epruvetele care au doar PVC în compoziție.

În continuare se va folosi analiza cu elemente finite ca metodă de validare a rezultatelor experimentale. În continuare, analiza cu elemente finite va fi realizată în software-ul Abaqus deoarece acesta permite atât realizarea modelului 3D al piesei cât și apoi analiza cu elemente finite a acesteia (nu mai este nevoie de vreun import al geometriei piesei analizate în extensii de forma .igs sau .step). Rezultatele privind distribuția tensiunilor pentru epruveta S01 sunt date în Figura 3.5.

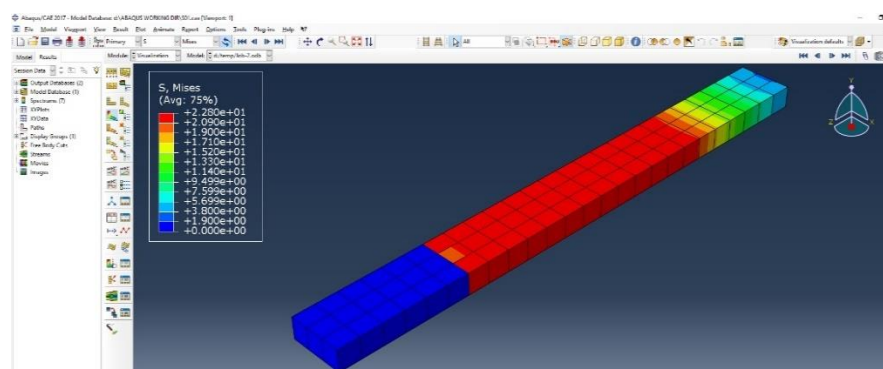


Figura 3.5. Distribuția tensiunilor mecanice pentru epruveta S01



Din analiza Figurilor obținute pentru analiza cu elemente finite se observă valori apropiate cu valorile tensiunilor obținute în urma solicitării de tracțiune. Pentru epruveta S01 s-a obținut o eroare de 3.63%, pentru epruveta S02 nu s-au obținut erori, pentru epruveta S03 s-a obținut o eroare de 1%, pentru epruveta S04 s-a obținut o eroare de 6,1%, iar pentru epruveta S05 s-a obținut o eroare de 8,4%. Se observă astfel erori ușor ridicate pentru epruvetele S04 și S05. Acest lucru poate fi explicat prin aceea că în interiorul matricei de cauciuc cresc numărul particulelor de PVC și FA (30 phr PVC și 30 phr FA pentru S04 și 50 phr PVC și 50 phr FA pentru S05) iar materialul considerat este unul aproximativ cu cel real (doar pe baza curbei caracteristice la solicitarea de tracțiune).

În cadrul acestui capitol au fost determinate câteva proprietăți fizico-mecanice pentru materiale compozite cu matricea din cauciuc și inserții de FA și PVC, cu diferite concentrații (între 0 și 50 phr).

Din analiza rezultatelor obținute (pentru duritate și tracțiune), se pot extrage următoarele concluzii:

- adaosurile de FA și PVC conduc la scăderea durității probelor; concluzii similare au fost obținute în literatura de specialitate;

- epruvetele ce conțin atât FA cât și PVC au duritate mai mare comparativ cu epruvetele care au numai adaosuri de PVC; o posibilă explicație a acestui fenomen ar fi faptul că particulele de FA conțin metale dure care contribuie la sporirea durității Shore, comparativ cu particulele de PVC flexibil care nu conțin astfel de materiale;

- rezistența la rupere a epruvetelor scade odată cu creșterea concentrației de PVC și FA, cea mai mică valoare obținându-se pentru probele cu PVC și FA în concentrație de 50 phr;

- modulele de elasticitate cresc odată cu creșterea rezistenței la rupere și scad cu creșterea alungirii la rupere; acest fenomen poate fi explicat prin faptul că odată cu creșterea alungirii la rupere materialul devine mai elastic, pierde din rigiditate și implicit modulul de elasticitate longitudinal se micșorează;

- s-a observat o creștere a alungirii la rupere odată cu creșterea concentrației de FA; o posibilă explicație a acestui fenomen ar fi faptul că impuritățile din FA se comportă în timpul tracțiunii ca extinderi a legăturilor chimice ("chain extension") și contribuie la mărirea alungirii la rupere.

## 4. CERCETĂRI PRIVIND STRUCTURA MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI ADAOSURI FA ȘI PVC

Microscopia electronică de baleiaj este o tehnică avansată de imagistică ce utilizează un microscop electronic pentru a studia detaliile la nivelul structurilor și materialelor la o scară extrem de mică (cu puteri de mărire de la câteva sute la zeci de mii). Termenul "baleiaj" se referă la caracteristicile detaliate ale suprafețelor, cum ar fi denivelările, crăpăturile, rugozitățile și alte imperfecțiuni ce nu pot fi puse în evidență cu microscopie optică (ale căror puteri de mărire sunt, de regulă, în intervalul 50x până la maxim 1000x) [280, 311].

Analiza SEM a fost utilizată pentru a studia structura internă a materialelor compozite. Analiza a fost făcută cu un microscop electronic cu scanare de electroni (SEM) model (Phenom PURE, Thermo Fisher Scientific, Netherlands). Se va da în continuare un exemplu de imagine SEM pentru proba S01 (Figura 4.1)

În Figura 4.1 este prezentată o imagine SEM a epruvetei S01, realizată din amestecuri de cauciuc dar în care se regăsește și cauciuc regenerat (reciclat din anvelope). Astfel, din analiza SEM se observă faptul că există o compactitate foarte bună a materialului, dar mai există și anumite zone albicioase, unde se regăsesc urme din pudră de talc. În urma adugării de FA s-a obținut materialul corespunzător epruvetei S02 care are compoziție 30 phr. Din analiza SEM s-a observat faptul că a existat o interacțiune puternică între cauciuc FA ce este determinată de faptul că în compoziția FA există o cantitate mare de  $\text{SiO}_2$ , iar particulele de siliciu formează interacțiuni puternice de tipul umplutură-umplutură cu particulele de silice adiacente [5, 264]. De asemenea, prezența anumitor cantități de sulf în structura FA poate adăuga reticulare suplimentară polimerului [217]. În același timp folosirea KWQ-EL îmbunătățește compatibilitatea între FA și matricea din cauciuc. Compactitatea materialului obținut în cazul epruvetei S02 a fost una foarte bună cu foarte mici porozități comparabile ca dimensiune cu cele obținute în cazul epruvetei S01. Analiza SEM a epruvetei S02 ce conține FA a demonstrat faptul că se pot obține produse din cauciuc cu omogenitate structurală foarte bună.

În urma adăugării de PVC în compoziția cauciucului s-a obținut epruveta S03, iar din analiza SEM s-a observat faptul că adăugarea de PVC determină o creștere a porozității materialului. Acest lucru a fost observat și în cazul analizelor SEM pentru epruvetele S04 respectiv S05. Este de remarcat faptul că cea mai mare porozitate a fost obținută în cazul epruvetei S05 ce conține o cantitate mare atât de FA cât și PVC. O posibilă soluție pentru eliminarea porilor ce apar în cazul adăugării de PVC ar fi utilizarea ultrasunetelor în procesul de vulcanizare a căror prezență determină o uniformizare a temperaturii și presiunii în interiorul materialului în timpul procesului de vulcanizare [42, 228].

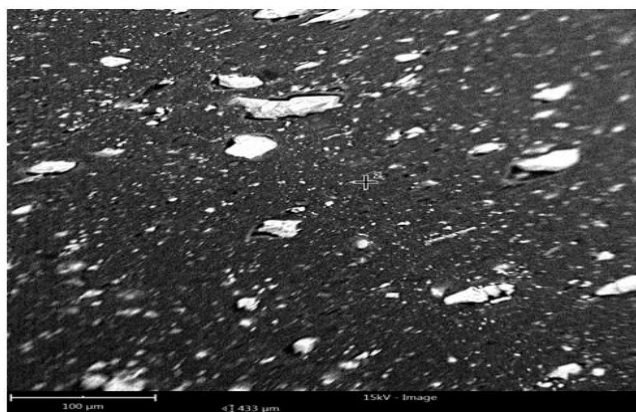


Figura 4.1. Analiza SEM a probei S01

Cercetările realizate au urmărit în principal influența pe care o are structura materialului compozit asupra topografiei stratului superficial. Astfel, a fost analizată topografia epruvetei S01 ce are în structură numai cauciuc (se va da în continuare Figura 4.2 pentru exemplificare) cât și a materialelor compozite formate din amestecuri de cauciuc și FA, amestecuri de cauciuc și PVC, dar și amestecuri de cauciuc FA respectiv PVC. În aceste condiții a putut fi stabilită influența pe care o are folosirea FA respectiv PVC asupra rugozității stratului superficial al materialelor compozite. Rugozitatea mare a stratului poate influența modul în care anumite substanțe pot să adere pe suprafețele materialelor compozite realizate.

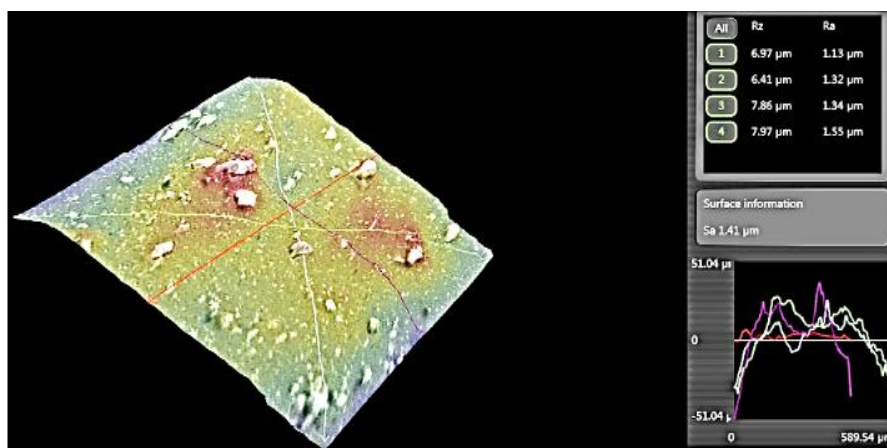


Figura 4.2. Recosntrucția 3D și măsurarea rugozității pentru proba S01

Unele cercetări [315, 326] specifică și faptul că o rugozitate mare a stratului superficial poate influența în mod semnificativ procesele de îmbătrânire a materialelor compozite cu matrice de cauciuc deoarece o rugozitate mare poate accelera procesul de îmbătrânire prin formarea unei rețele de microfisuri în stratul superficial.

Analiza structurii materialelor prin scanare a fost efectuată folosind raze X, iar echipamentul utilizat a fost CT ZEISS ME-TROTOM 1500. Acest tip de echipament, datorită caracteristicilor sale, oferă posibilitatea obținerii celor mai bune rezultate în analiza structurii materialelor compozite. Cu ajutorul acestui sistem, poate fi realizată o tomografie computerizată a fiecărui eșantion individual. Software-ul VGSTUDIO MAX a fost utilizat pentru analiza imaginilor furnizate de CT ZEISS METRO-TOM 1500. Acest software de analiză a imaginilor este structurat în 6 module și permite inspecția

unei game foarte largi de materiale. Se va prezenta în continuare, spre exemplificare, topografia obținută prin scanare pentru proba S01. (Figura 4.3)

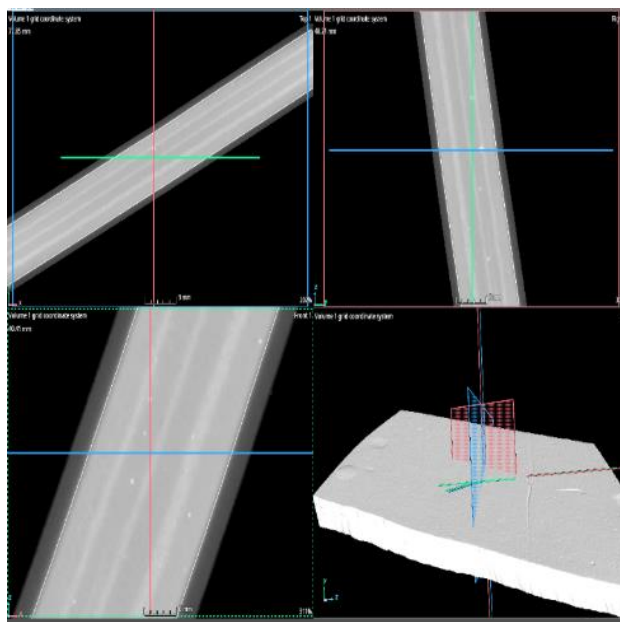


Figura 4.3. Topografia probei S01, prin scanare

Din analiza Figura 4.3, se observă în cazul epruvetei S01 o bună compactitate a materialului (nu se observă pori sau alte defecte în structura sa) cu câteva porțiuni de culoare albă care se datorează cel mai probabil prezenței pudrei de talc în compoziția cauciucului. Pentru epruveta S02 se observă porozități foarte mici în material comparativ cu S01 și o compactitate bună a acestuia (a materialului probei S02). O posibilă explicație a compactității bune pentru materialul probei S02 poate fi existența particulelor de  $\text{SiO}_2$  în compoziția FA ce ajută la formarea unor interacțiuni puternice de tipul umplutură-umplutură cu particulele de silice adiacente. Analizând proba S03 s-a observat că porozitatea a crescut în comparație cu S01 și S02, ceea ce arată că scade compactitatea materialului. Creșterea cantității de cenușă zburătoare și particule de PVC în compoziția materialului conduce la o reducere a omogenității acestuia (a se vedea probele S04 și S05). Acest fenomen se datorează faptului că adăugarea acestor componente poate crea variații în proprietățile materialelor, cum ar fi compoziția chimică sau dimensiunea particulelor. De asemenea, acest lucru poate duce la o creștere a porozității, deoarece particulele de cenușă zburătoare și PVC pot să ocupe spații în structura materialului, lăsând pori sau goluri, ceea ce afectează densitatea și omogenitatea sa.

Pentru testarea modului în care praful poate să adere pe suprafețele celor cinci tipuri de materiale experimentale (S01-S05), a fost folosit un dispozitiv de verificare pentru medii cu praf de tip ST 1000 U, produs de Weisstechnick company Germany.

Pentru determinarea modului în care praful aderă pe suprafețele epruvetelor au fost stabilii următorii parametri de lucru:

- praful folosit în cadrul testelor a fost un praf de tipul "A2 fine" ARIZ-TD/A2;
- testarea s-a realizat având în vedere impulsuri cu o durată de 6 secunde (ventilator pornit) cu o pauză de 15 minute;
- au fost aplicate 20 de cicluri (19 repetări) (20 cicluri x 15 min. = 5 h);
- după expunerea la praf, epruvetele au fost dispuse în plan vertical, lasând praful depus pe partea superioară să cadă.

Pentru a putea realiza o analiză a influenței microgeometriei stratului de suprafață a epruvetelor asupra aderenței prafului, pe acestea s-a realizat o cercetare a

topografiei stratului de suprafață. Pentru aceasta, după depunerea prafului, epruvetele au fost așezate pe verticală lăsând praful depus pe cartea superioară să cadă. Au fost apoi analizate suprafețele probelor și s-au tras concluzii legate de cantitatea de praf rămasă pe acestea. Se va da în continuare, pentru exemplificare, suprafața probei S01 obținută în urma depunerilor de praf (Figura 4.4).



Figura 4.4. Stratul de suprafață al epruvetei S01 după ce aceasta a fost dispusă vertical

Din analiza depunerilor de praf pe epruvetele S01-S05 se pot extrage concluzii legate de topografia lor în urma depunerii prafului de tipul "A2 fine" ARIZ-TD/A2. Pe epruvetele care nu conțin reziduuri de FA și/sau PVC, observăm că a rămas o cantitate semnificativă de praf. Această constatare indică necesitatea identificării soluțiilor pentru a reduce depunerea de praf în materialele cu matrice din cauciuc. Analizând topografia epruvetei S02 se poate observa o topografie a suprafeței de calitate, fără prezența unor cantități semnificative de praf rămas. Acest lucru poate fi explicat prin cinetica vulcanizării și procesabilitatea compușilor din cauciuc, care beneficiază pozitiv de prezența particulelor de FA, reducând astfel depunerea de praf (particulele de FA contribuie la crearea unei rețele destul de stabile și omogene). Pentru proba S03 se evidențiază o depunere semnificativă de praf în comparație cu probele S01 și S02. Acest fenomen poate fi atribuit inserțiilor de PVC în probe, care conduc la creșterea porozității. De asemenea, suprafețele compuse din PVC pot fi adesea mai aspre sau rugoase decât cele ale cauciucului. Această textură aspră poate acționa ca un substrat potrivit pentru depunerea particulelor de praf, facilitând acumularea acestuia. Observăm o îmbunătățire a depunerii de praf la epruveta S04 în comparație cu S03, ceea ce poate fi explicat prin cantitatea de FA depusă care influențează pozitiv reducerea cantității de praf. Această ameliorare continuă și pentru epruveta S05, dar topografia suprafețelor analizate este inferioară probelor S01 și S02, din cauza influenței negative a PVC-ului, care contribuie la menținerea unei depuneri semnificative de praf.

Din analiza cercetărilor efectuate se pot desprinde următoarele concluzii:

- nu se observă fisuri în probe sau alte neregularități evidente prin introducerea particulelor de FA sau PVC;
- imaginile SEM indică o creștere a petelor albe odată cu creșterea cantității de FA, iar aceste pete au fost observate în interiorul matricei de cauciuc;
- dispersia slabă a FA în matricea de cauciuc poate fi atribuită vâscozității scăzute a cauciucului; pentru a îmbunătăți dispersia FA în matricea de cauciuc, este recomandat să se utilizeze sisteme cu activare ultrasonică;
- formarea aglomeratelor poate fi cauzată de faptul că FA este compusă din particule foarte fine, iar adăugarea excesivă a acestora poate fi responsabilă pentru formarea de aglomerate;
- formarea de aglomerate poate conduce la scăderea durității materialului, lucru care a fost sesizat și în cadrul capitolului 3, atunci când a fost determinată duritatea

Shore A; s-a observat o scădere a durtății pe măsură ce a fost crescută concentrația phr de FA;

- adăugarea de FA poate modifica structura materialului compozit prin apariția unor segregări și datorită timpului de întarire; s-a observat acest lucru și în cercetările întreprinse în lucrarea [54] – adăugarea de FA determină o reducere a timpului de întărire;

- FA determină o creștere a cantității de oxizi metalici (dintre care putem aminti  $Al_2O_3$ , CaO și MgO), iar acești oxizi metalici acționează ca activatori și accelerează astfel procesul de vulcanizare, fapt care poate reprezenta un beneficiu practic pentru producătorul de cauciuc deoarece determină o reducere a timpului de producție;

- adăugarea particulelor PVC în structura polimerică a epruvetelor determină modificări semnificative ale morfologiei materialului compozit și a mobilității macromoleculare în straturile de delimitare dintre cauciuc și PVC; astfel, în cazul epruvetei SO3, unde au fost adăugate particule de PVC se observă o creștere a porozității în structura materialului; în cazul epruvetei S04, unde întâlnim în structura materialului atât FA cât și PVC, se observă o ameliorare a porozității; pentru epruveta S05, unde se regăsesc cantități mari de FA și respectiv PVC, se observă o rupere a legăturilor între elementele de adaos și matricea de cauciuc; aceste constatări se pot datora lipsei de legătură dintre matricea de cauciuc și deșeurile de umplutură; pentru a îmbunătăți aceste legături se pot adăuga diverși agenți capabili să îmbunătățească dispersia umpluturii, ducând la o integrare mai uniformă în matricea de cauciuc - în acest context, negrul de fum (CB) poate juca un rol crucial ca umplutură principală (o concluzie asemănătoare a fost formulată și în [264]).



## 5. ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ A MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI ADAOSURI FA RESPECTIV PVC

Pentru analiza termogravimetrică (TGA) au fost parcurse următoarele etape:

- a fost încărcat creuzetul pentru fiecare analiză cu o fracțiune din epruvetă, cu masa sub valoarea maximă indicată de producător (1 gram);
- a fost aleasă o viteză de încălzire de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;
- au fost denumite pe rând fișierele cu probele analizate.

Programul utilizat s-a caracterizat prin: Metoda Ramp cu o viteză de încălzire de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  până la  $500^{\circ}\text{C}$  în mediu de azot (puritate 6.0), apoi s-a făcut o răcire în aer timp de 20 min.

A fost aleasă temperatura maximă de încălzire de  $500^{\circ}\text{C}$  deoarece după această temperatură pierderea de greutate a compozitelor de cauciuc se stabilizează.

În urma analizei TGA au fost trasate 2 curbe ce reprezintă pierderea de masă a probei (%) în funcție de temperatură ( $^{\circ}\text{C}$ ) și apoi s-a făcut derivata masei ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ) în funcție de temperatură.

Se va prezenta, pentru exemplificare, rezultatele TGA–DTGA, folosind abordarea TGA de înaltă rezoluție, pentru epruveta S01 în Figura 5.1.

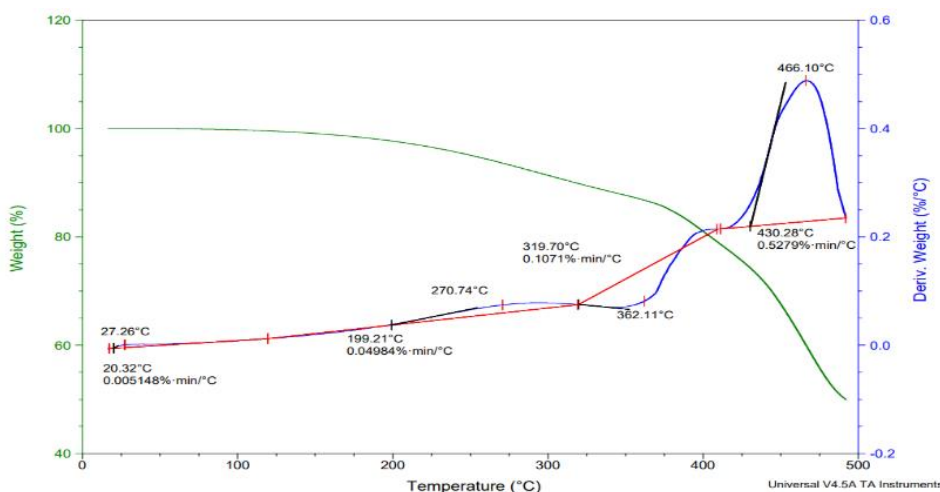


Figura 5.1. Analiza TGA pentru epruveta S01

Din analiza rezultatelor experimentale se constată că cea mai mică pierdere de masă a fost obținută pentru proba S01 care nu are adăugate în componență reziduuri (de FA sau PVC). Dacă se adaugă FA în componența cauciucului are loc o creștere atât a pierderii de masă cât și a vitezei de pierdere. De asemenea, viteza maximă de pierdere în masă s-a înregistrat la temperatura de  $281.03^{\circ}\text{C}$ , ceea ce este mai mare decât temperatura probei S01, dar și la o temperatură de  $461.74^{\circ}\text{C}$ , ceea ce este puțin mai mică decât în cazul probei S01. Oarecum se poate concluziona că reziduu de FA păstrează, în limite largi, proprietăți asemănătoare cu materialul de bază (din cauciuc).

Cercetările realizate ce au avut drept obiectiv obținerea unor materiale compozite cu proprietăți ridicate realizate din deșeuri de cauciuc, FA respectiv PVC au demonstrat următoarele:

- este posibil să fie obținute materiale compozite din deșeuri care să aibă performanțe ridicate în exploatare cu condiția optimizării compoziției acestora;

- analiza TGA/DTGA a demonstrat că adăugarea de FA și PVC determină o modificare a valorilor de pierdere în masă, dar și a intervalului de temperatură în care are loc această pierdere;

- pierderile de masă nu sunt foarte mari, ceea ce înseamnă că acest tip de materiale compozite pot fi utilizate în mai multe aplicații industriale diferite.



## 6. ANALIZA ÎMBĂTRÂNIRII ARTIFICIALE A MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC CE AU ÎN STRUCTURA LOR FA ȘI PVC

Una dintre proprietățile foarte importante ale tuturor materialelor, dar mai ales a compozitelor cu matrice de cauciuc, se referă la comportamentul lor în timpul proceselor de îmbătrânire. S-a analizat această proprietate deoarece materialele compozite cu matrice de cauciuc sunt utilizate pentru a fabrica piese care sunt supuse diferitelor variații de temperatură în timpul utilizării. Pentru a observa modul în care aceste materiale compozite se comportă sub șocurile termice, ele au fost supuse unui proces de îmbătrânire artificială. Astfel, proprietățile elastice ale probelor au fost determinate atât după procesul tehnologic de obținere, cât și după aplicarea șocurilor termice. Încercarea din prezenta teză de doctorat se va face conform standardului SR ISO 188:2023 [307].

Testarea comportamentului materialelor compozite din cele 5 tipuri de epruvete s-a realizat folosind o cameră termică, camera de test Temp Shock Votsch VT3 7012 S2, produsă de Test Equipment Co., Ltd Jin Hui Industrial Park, China, [203]. Acest tip de cameră termică permite schimbări foarte rapide de temperatură în intervalul  $-80^{\circ}\text{C}$  -  $220^{\circ}\text{C}$ . Deoarece în condiții practice, produsele din aceste tipuri de materiale compozite sunt utilizate în medii cu temperaturi cuprinse între  $-45^{\circ}\text{C}$  și  $+85^{\circ}\text{C}$ , condițiile de testare au fost similare. Astfel, mostrele au fost testate pentru 3000 de cicluri cu variații de temperatură în intervalul  $-45^{\circ}\text{C}$  până la  $+85^{\circ}\text{C}$ . Timpul de stabilizare a variat, astfel că s-a setat un timp de 60 de minute pentru primele 1000 de cicluri și 25 de minute pentru următoarele 2000 de cicluri. Stabilizarea s-a făcut în condițiile unui mediu supus procesului de ventilație.

Proprietățile elastice ale materialelor compozite au fost determinate folosind un aparat Zwick/Roell Z05 TN cu software-ul testXpertII versiunea 3.6 produs de BRECON Vibrationstechnik GmbH Stolberger, Köln, Germania.

Testele au fost făcute în conformitate cu SR ISO 188:2013. Se vor exemplifica deformațiile obținute pentru epruvet S01 în Figura 6.1.

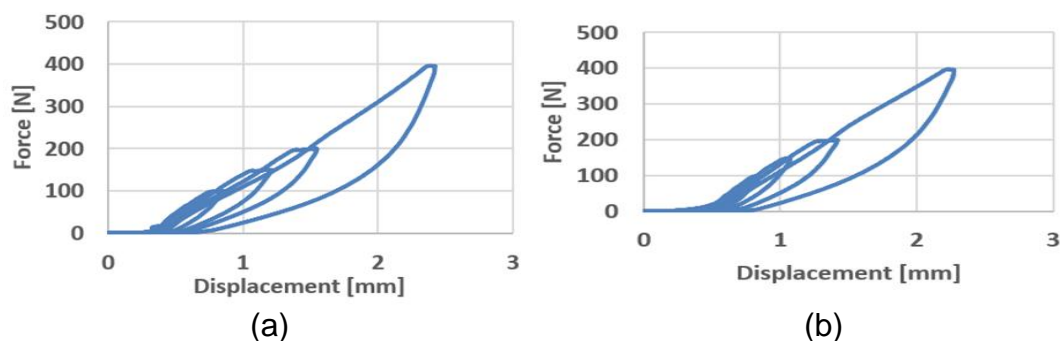


Figura 6.1. Deformațiile epruvetei S01; a) starea inițială; b) după îmbătrânire

În cadrul acestui proces s-a determinat modul în care elasticitatea materialelor este modificată prin măsurarea deplasării pentru anumite forțe aplicate. Testarea s-a realizat luând în considerare atât materialul din mostrele noi, cât și cel supus procesului de îmbătrânire accelerată. Testarea s-a efectuat cu o viteză de apăsare a penetratorului de 30 mm/min și s-au considerat mai multe etape care implicau diferite valori ale forțelor de apăsare: etapa 1 -  $F = 10$  N; etapa 2 -  $F = 50$  N; etapa 3 -  $F = 75$  N; etapa 4 -  $F = 100$  N; etapa 5 -  $F = 150$  N; etapa 6 -  $F = 200$  N; etapa 7 -  $F = 400$  N.

Din analiza rezultatelor se poate observa că un proces de îmbătrânire artificială determină o reducere a elasticității materialelor, dar această pierdere nu a avut valori foarte mari pentru toate probele analizate S01-S05. În practică, este de dorit ca un material să aibă o pierdere minimă a elasticității după procesul de îmbătrânire. În ceea ce privește materialul din mostra S01, elasticitatea sa inițială nu a fost foarte mare din cauza prezenței cauciucului reciclat și a cauciucului sub formă de pulbere în compoziție. Este demn de remarcat faptul că acest material compozit a prezentat o pierdere destul de mică a elasticității, sub 4%. Adăugarea de FA în compoziția materialelor (proba S02) a determinat o creștere a elasticității inițiale cu aproximativ 14.2%, dar și o pierdere foarte mică a elasticității (sub 8%). Acest rezultat confirmă faptul că adăugarea de FA permite atât creșterea elasticității materialului inițial, cât și o stabilitate destul de bună a elasticității după procesul de îmbătrânire.

Astfel, creșterea semnificativă a cantității de PVC, respectiv FA (probele S04 și S05), permite atât o creștere a elasticității materialelor compozite (comparative cu proba S01 care este realizată doar din matrice de cauciuc) în condițiile unei pierderi moderate de elasticitate în urma procesului de îmbătrânire. În aceste condiții, cercetările efectuate aduc o contribuție științifică importantă în domeniu, demonstrând durabilitatea materialelor compozite cu matrice de cauciuc și adaosuri de FA și PVC.

## 7. IDENTIFICAREA MODALĂ PENTRU MATERIALE COMPOZITE CU MATRICE DIN CAUCIUC ȘI INSERȚII DE FA ȘI PVC

Conform [271] materialele din cauciuc sunt frecvent utilizate pentru atenuarea vibrațiilor în diverse structuri datorită proprietăților lor mecanice specifice. Comportamentul cauciucului poate fi clasificat în două categorii principale: hiperelastic și viscoelastic. Materialele hiperelastice, cunoscute și sub denumirea de materiale "de tip cauciuc," prezintă o relație neliniară între tensiune și deformație specifică. Acest lucru înseamnă că deformarea (alungirea) a materialului nu este direct proporțională cu tensiunea mecanică aplicată. În schimb, relația urmează o curbă hiperelastică sau neliniară. Materialele din cauciuc adesea prezintă acest comportament hiperelastic, care este descris de modele matematice precum modelul Mooney-Rivlin, modelul Ogden sau modelul Neo-Hookean. Materialele hiperelastice sunt folosite în mod obișnuit în aplicații în care se așteaptă deformări mari, și ele pot absorbi și disipa eficient energia mecanică. Materialele viscoelastice îmbină caracteristici ale elasticității și viscozității. Ele prezintă proprietăți dependente de timp, ceea ce înseamnă că răspunsul lor mecanic depinde de viteza și durata încărcării.

Pentru identificarea modală s-a folosit montajul experimental din Figura. 7.1. Elementele componente: 1 proba analizată; 2 accelerometru; 3 punct de excitație; 4 platbande din cauciuc pentru a evita transmiterea vibrațiilor către menghina de strângere 5;  $L_{tot}$  lungimea totală a probei în consolă (65 mm); lățimea probelor 6 mm și grosime 6 mm; aceste probe au fost obținute prin debitare din probe inițiale cu lungimea de 200 mm, lățime de 50 mm și grosime de 6 mm; masa a fost obținută prin cântărire pentru aceste epruvete inițiale.

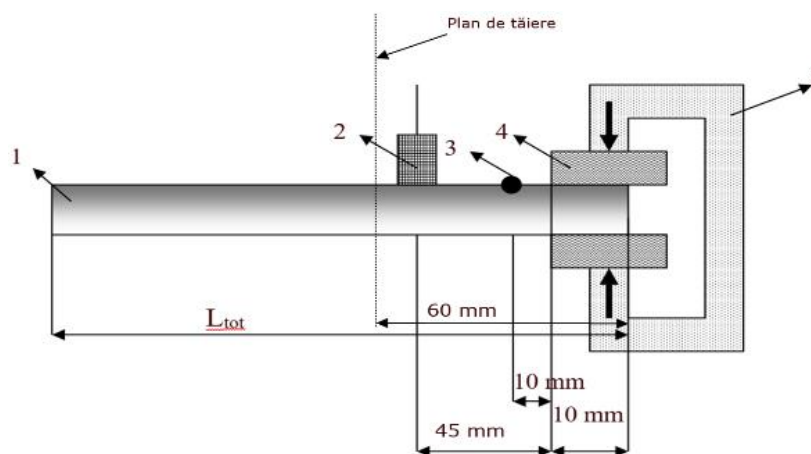


Figura 7.1. Montaj experimental pentru identificarea modurilor proprii de vibrații

Un exemplu cu modurile proprii de vibrații obținute pentru S01 este dat în Figura 7.2.

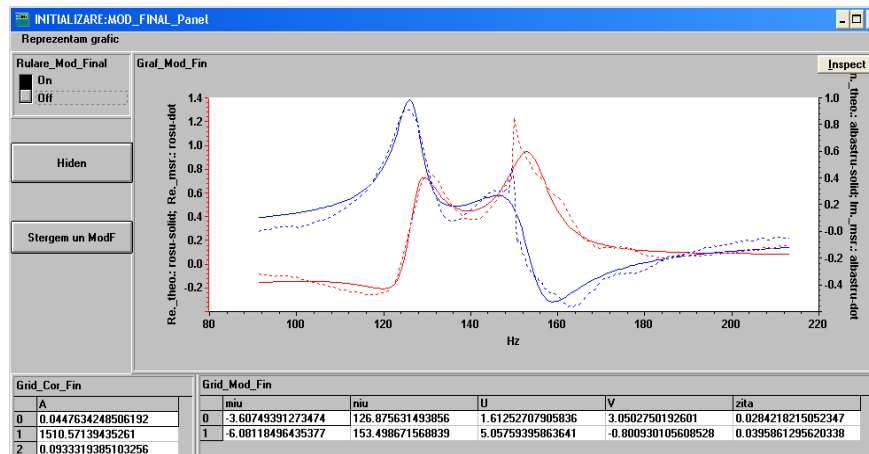


Figura 7.2. Determinarea modurilor proprii de vibrații pentru S01

Notațiile sunt:  $\mu$  (factor de amortizare vibrație pe unitatea de masă);  $\nu$  (frecvența proprie sau frecvența naturală);  $U, V$  definesc părțile real și imaginar;  $\zeta$  (amortizarea critică); 0,1,2..... sunt modurile proprii de vibrație identificate.

Din analiza rezultatelor vibrațiilor se observă următoarele tendințe:

- s-au determinat între 1-3 moduri proprii de vibrație, în funcție de proba analizată;
- pentru proba S01 s-au determinat frecvențe naturale în domeniul 126...153 Hz și factorul de amortizare (cunoscut în literatura de specialitate ca și factor de amortizare pe unitatea de masă) corespunzător primului mod propriu a fost de 3.607 (Ns/m/kg);

- pentru proba S02 s-a identificat un singur mod propriu de vibrație la frecvența de 119 Hz având un factor de amortizare de 17.666 (Ns/m/kg);

- pentru proba S03 s-au determinat frecvențe naturale în domeniul 116...122 Hz și factorul de amortizare (cunoscut în literatura de specialitate ca și factor de amortizare pe unitatea de masă) corespunzător primului mod propriu a fost de 7.117 (Ns/m/kg);

- probele S04 și S05 au frecvențe naturale apropiate iar factorii de amortizare pentru primul mod propriu de vibrație sunt aproximativ egali.

Din punct de vedere al proprietăților mecanice dinamice, se constată următoarele:

- adăugarea de particule din PVC și FA în materialele compozite cu matrice pe bază de cauciuc conduce la scăderea rigidității și la creșterea elasticității; aceste lucruri pot fi explicate prin faptul că particulele de FA se comportă în timpul tracțiunii ca extindere a legăturilor chimice și contribuie la mărirea alungirii la curgere; de asemenea, deoarece s-a folosit PVC flexibil acesta a contribuit la mărirea elasticității materialului fapt concretizat prin creșterea factorului de amortizare comparativ cu proba S01;

- probele S04 și S05 prezintă proprietăți scăzute de amortizare a vibrațiilor și de asemenea, factori de pierdere a energie scăzuți; în consecință, aceste materiale se pot folosi pentru materiale la care oscilațiile trebuie să continue fără să se atenueze.

### 8. CONTRIBUȚII PROPRII. PERSPECTIVE VIITOARE DE CERCETARE

Prezenta teză de doctorat este concentrată foarte mult pe analize și rezultate experimentale (cu excepția capitolului 1, toate celelalte capitole conțin determinări experimentale). Din analiza cercetărilor experimentale efectuate în prezenta teză de doctorat, se pot extrage următoarele contribuții proprii:

- prezența particulelor de FA și PVC în structura materialelor compozite cu matrice din cauciuc conduce la scăderea durității, raportat la probe care conțin doar cauciuc; se remarcă o duritate superioară pentru probele care conțin inserții de FA raportat la cele care conțin doar inserții de PVC;

- prezența particulelor de FA și PVC în structura materialelor compozite cu matrice din cauciuc conduce la scăderea rezistenței de rupere la tracțiune dar mărește elasticitatea (fapt văzut din analiza curbelor caracteristice în ceea ce privește alungirea la rupere);

- prin analiza topografiei probelor folosind tehnica SEM s-a observat faptul că adăugarea de particule PVC sau FA în structura matricei de cauciuc nu aduce fisuri sau alte deteriorări a structurii granulare; apar aglomerate în urma introducerii acestor particule ce contribuie la scăderea durității Shore și la creșterea rugozității;

- prin analiza topografiei probelor prin scanare s-a putut constata că mostrele de tip S01 au prezentat o structură omogenă, fără porozități; aceleași concluzii s-au putut desprinde și pentru mostrele de tipul S02 la care au fost adăugate particule de FA în compoziție (cu concentrația de 30 phr); pentru mostrele S03 s-a observat că structura nu mai este la fel de omogenă ca la probele S01 și S02, deci adăugarea de PVC (concentrație 30 phr) a avut o influență negativă asupra omogenității și porozității (s-au observat pori în probe comparativ cu S01 și S02); pentru probele S04 și S05 omogenitatea structurii scade odată cu creșterea concentrației de PVC și FA; s-a putut concluziona că se pot obține produse din cauciuc cu inserții de FA cu o structură foarte bună;

- din analiza curbelor și graficelor termogravimetrice (pierderea de masă în funcție de temperatură și derivata pierderii de masă în funcție de temperatură) s-a observat că este posibil să fie obținute materiale compozite din deșeuri care să aibă performanțe ridicate în exploatare cu condiția optimizării compoziției acestora;

- analiza TGA/DTGA a demonstrat că adăugarea de FA și PVC determină o modificare a valorilor de pierdere în masă, dar și a intervalului de temperatură în care are loc această pierdere (fiind în mare parte diferite pentru toate cele 5 probe);

- pierderile de masă nu sunt foarte mari, ceea ce înseamnă că materiale compozite analizate în prezenta teză pot fi utilizate în diverse aplicații industriale, chiar în medii de lucru cu temperaturi ridicate;

- stabilitatea termică a compozitelor S04 (30 phr PVC și 30 phr FA) și S05 (50 phr PVC și 50 phr FA) scade în comparație cu proba S01, care nu conține FA sau PVC în compoziția sa;

- atunci când crește semnificativ cantitatea de PVC și FA (spre exemplu proba S05, unde concentrațiile sunt de câte 50 phr), crește elasticitatea materialelor

compozite (concluzie care s-a desprins și din analiza curbelor caracteristice la solicitarea de tracțiune) în condițiile unei pierderi moderate de elasticitate în urma procesului de îmbătrânire.

Cercetările din prezenta teză pot fi continuate astfel:

- realizarea unor teste noi pe materialele S01-S05, cum ar fi: încercare la oboseală combinată cu elemente de mecanica ruperii (adică studiul vitezei de propagare a fisurii în epruvetă); realizarea unor analize chimice precum FT-IR sau Raman, etc;

- folosirea epruvetelor studiate în combinație cu deșeuri din fibre (naturale sau sintetice) în fabricarea unor materiale compozite din industria mobilei (blaturi de bucătărie, glafuri) sau a construcțiilor civile (decorațiuni interioare, pereți pentru izolare fonică și termică, etc.);

- înlocuirea unor elemente din structura autovehiculelor cu aceste materiale în vederea amortizării vibrațiilor, etc.

# BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

5. Alam, M.N., Kumar, V., Potiyaraj, P., Lee, D.J., Choi, J., Mutual dispersion of graphite–silica binary fillers and its effects on curing, mechanical, and aging properties of natural rubber composites, *Polym. Bull.*, Vol. 79, pp. 2707–2724, 2022. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-021-03608-x>
15. ASTM D2240-15, Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, 2021. <https://www.astm.org/d2240-15r21.html>
24. Benkreira, H., Khan, A., Horoshenkov, K.V., Sustainable acoustic and thermal insulation materials from elastomeric waste residues, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 66, No. 18, pp. 4157-4171, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.05.047>
25. Bhatt, A., Priyadarshini, S., Mohanakrishnan, A.A., Abri, A., Sattler, M., Techapaphawit, Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: a global review, *Case Stud. Constr. Mater.*, Vol. 11, pp. 1-14, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00263>
26. Blissett, R.S., Rowson, N.A., A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel*, Vol. 97, pp. 1–23, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.024>
29. Carcea, I., Materiale compozite. Fenomene la interfață, Editura Politehnun, Iași, 2008. <https://sim.tuiasi.ro/wp-content/uploads/2015/Carcea4-Materiale%20Compozite.%20Fenomene%20la%20interfata.pdf>
30. Cañavate, J., Carrillo, F., Casas, P., The use of waxes and wetting additives to improve compatibility between HDPE and ground tyre rubber, *J. Compos. Mater.*, Vol. 44, No. 10, pp. 1233-1245, 2010. <https://doi.org/10.1177/0021998309351602>
38. Dana, K., Das, S., Das, S.K., Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin– quartz–feldspar system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 24, pp. 3169–3175, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.008>
42. Dobrotă, D., Experimental research regarding processing rubber waste with metallic insertion, *Materiale plastice*, Vol. 43, No. 1, pp. 65 – 67, 2006. <https://revmaterialeplastice.ro/Articles.asp?ID=968>
43. Dobrotă, D., Considerations on constituent equations used in the study of mincing rubber waste reinforced with metallic insertion, *Materiale Plastice*, Vol. 43, No. 3, pp. 225-229, 2006. <https://revmaterialeplastice.ro/Articles.asp?ID=1023>
53. Goncharuk, G.P., Knunyants, M.I., Serenko, O.A., Kryuchkov, A.N., Mechanical properties of modified thermoplastic elastomers based on low-density polyethylene and rubber powder, *Polymer Recycling*, vol. 5, no. 3, pp. 161–164, 2000. [https://www.researchgate.net/publication/291461125\\_Mechanical\\_properties\\_of\\_modified\\_thermoplastic\\_elastomers\\_based\\_on\\_low-density\\_polyethylene\\_and\\_rubber\\_powder](https://www.researchgate.net/publication/291461125_Mechanical_properties_of_modified_thermoplastic_elastomers_based_on_low-density_polyethylene_and_rubber_powder)
54. Gonzaga, G.H., da Silva Morais, C.R., Cunha, C.T.C, Incorporation of SBR Rubber Waste into PVC/CARBONATE Systems, *Research Square*, pp. 1-17, 2022. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1663007/v1>
55. Goswami, K.P., Pakshirajan, K., Pugazhenth, G., Process intensification through waste fly ash conversion and application as ceramic membranes: A review, *Science of the Total Environment*, Vol. 108, pp. 1-20, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151968>
61. He, P., Zhang, X., Chen, H., Zhang, Y., Waste-to-resource strategies for the use of circulating fluidized bed fly ash in construction materials: A mini review, *Powder*



- Technology, Vol. 393, pp. 773-785, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.035>
64. <http://mihaelabucur.blogspot.com/2009/05/materiale-compozite-i.html>
68. [https://ro.wikipedia.org/wiki/Material\\_compozit](https://ro.wikipedia.org/wiki/Material_compozit)
70. <https://www.materiale-compozite.ro/>
94. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/natural-pozzolans>
119. <https://www.brabender.com/en/product/extruder-and-extrusiograph-30-25-and-30-32/>
120. <https://ro.scribd.com/document/457505715/Poliolefine>
144. <https://ro.fangli.us/conical-type-twin-screw-plastic-extruder.html>
169. <https://microscopecentral.com/products/olympus-bx51m-metallurgical-microscope>
170. <https://www.tibco.com/reference-center/what-is-analysis-of-variance-anova>
179. <https://www.magnetcenter.ro/malaxor-cu-paleta-de-amestecare-130-lt-0-75kw-ls-s130-mono>
187. <https://www.instron.com/-/media/literature-library/products/2020/08/high-force-universal-testing-machines.pdf>
203. <https://www.aeroexpo.online/prod/voetsch-industrietechnik/product-182765-24115.html>
211. Ilic, M., Cheeseman, C., Sollars, C., Knight, J., Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash, *Fuel*, Vol. 82, pp. 331–336, 2003.  
[https://www.researchgate.net/publication/223641095\\_Mineralogy\\_and\\_microstructure\\_of\\_sintered\\_lignite\\_coal\\_fly\\_ash](https://www.researchgate.net/publication/223641095_Mineralogy_and_microstructure_of_sintered_lignite_coal_fly_ash)
217. Janowski, B., Jankowska, B., Radwańska, J., Rogoża, J., Weda, P., Kozak, R., Novel functionalized solution styrene-butadiene rubbers (SSBR) for tire treads, *Elastomery*, Vol. 23, pp. 252–262, 2019. [https://elastomery.pl/wp-content/uploads/streszczenia-pdf/E2019\\_4\\_Janowski.pdf](https://elastomery.pl/wp-content/uploads/streszczenia-pdf/E2019_4_Janowski.pdf)
221. Keane, M.A., Catalytic conversion of waste plastics: focus on waste PVC, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 82, 787–795, 2007.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/jctb.1757>
222. Kinloch, A.J., Young, R.J., *Fracture behavior of polymers*, London: Applied Science Publishers, 1983. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-017-1594-2>
228. Kuźnia, M., Magiera, A., Zygmunt-Kowalska, B., Kaczorek-Chrobak, K., Pielichowska, K., Szatkowski, P., Benko, A., Ziabka, M., Jerzak, W., Fly Ash as an Eco-Friendly Filler for Rigid Polyurethane Foams Modification, *Materials*, Vol. 14, pp. 1-14, 2021. <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/21/6604>
229. Lapa, V. L. D. C., Visconte, L. L. Y., Affonso, J. E. D. S., Nunes, R. C. R., Aluminum hydroxide and carbon black filled NBR/ PVC composites—vulcanization and processability studies, *Polymer Testing*, vol. 21, no. 4, pp. 443–447, 2002.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00108-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00108-8)
239. Lu, L., Li, W., Cheng, Y., Liu, M., Chemical recycling technologies for PVC waste and PVC-containing plastic waste: A review, *Waste Management*, Vol. 166, pp. 245-258, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.012>
255. Mujal-Rosas, R., Marin-Genesca, M., Orrit-Prat, J., Dielectric, mechanical and thermal characterization of HDPE composites with ground tire rubber, *J. Thermoplast Compos. Mater.*, Vol. 25, No. 5, pp. 537-559, 2011.  
<https://doi.org/10.1177/0892705711411344>
256. Mulder, K., Knot, M., PVC plastic: a history of systems development and entrenchment, *Technol. Soc.*, Vol. 23, 265–286, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0160-791X\(01\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0160-791X(01)00013-6)



264. Orczykowski, W., Bieliński, D.M., Anyszka, R., Pędzich, Z., Fly Ash from Lignite Combustion as a Filler for Rubber Mixes. Part I: Physical Valorization of Fly Ash, *Materials*, Vol. 15, pp. 1-24, 2022. <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/14/4869>
271. Prasada, V.B.S.R., Dr.G.V, Rao, Idrees, M., Identification of Damping Characteristics of EPDM-RUBBER with applications to sandwiched beams and considerations to Engine Mounts for Performance Evaluation, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 24, pp. 628–640, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.317>
280. Rotaru, A., Rusu, I.D., Microscopia electronică, Universitatea Ștefan cel Mare din Suceava, <https://www.academia.edu/39213678/Microscopia-electronica>
282. Schwink, T., Tire Fire Alert: Week Six [Online], 2013. <http://www.solidverbal.com/wp-content/uploads/2013/10/TireFire1-e1380850871485.jpg>
285. Semon, W.L., Stahl, G.A., History of vinyl chloride polymers, *J. Macromol. Sci. Chem.*, Vol. A 15, pp. 1263–1278, 2006. <https://doi.org/10.1080/00222338108066464>
286. Sharma, K., Vyas, A., Singh, S.K., Conversion of waste PVC into liquid fuel, *Int. J. Technol. Enhancement Emerging Eng. Res.*, Vol. 3, pp. 49–52, 2015. [https://www.researchgate.net/publication/280314018\\_Conversion\\_Of\\_Waste\\_PVC\\_Into\\_Liquid\\_Fuel](https://www.researchgate.net/publication/280314018_Conversion_Of_Waste_PVC_Into_Liquid_Fuel)
288. Singh, A., Spak, S.N., Stone, E.A., Downard, J., Bullard, R.L., Pooley, M., Stanier, C.O., Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill – part 2: population exposure, public health response, and an air quality index for urban fires, *Atmos. Environ.*, Vol. 104, pp. 273–283, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.002>
290. Sheng, X.W., Zheng, W.Q., Zhu, Z.H., Luo, T.J., Zheng, Y.H., Properties of rubber under-ballast mat used as ballastless track isolation layer in high-speed railway, *Construction and Building Materials*, Vol. 240, pp. 1-10, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117822>
292. Sobrinho, L.L., Calado, V.M.A., Bastian, F.L., Effects of Rubber Addition to an epoxy resin and its fiber glass composites, *Polym. Compos.*, Vol. 33, No. 2, pp.295–305, 2012. <https://doi.org/10.1002/pc.21265>
295. Sprenger, S., Kothmann, M.H., Altstaedt, V., Carbon fiber-reinforced composites using an epoxy resin matrix modified with reactive liquid rubber and silica nanoparticles, *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 105, pp. 86-95, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.003>
296. Sprenger, S., Fiber reinforced composites based on epoxy resins modified with elastomers and surface modified silica nanoparticles, *J. Mat. Sci.*, Vol. 49, pp. 2391–2402, 2014. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-013-7963-8>
298. Srinivasarao, D., Amareswari Reddy, M., Krishna Veni, M.N.V., Sandeep Kumar, M., Effect of nano rubber additions on wear and mechanical properties of epoxy glass fibre composites, *J. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 3, No. 2, pp. 1-8, 2014. <https://www.hilarispublisher.com/open-access/effect-of-nano-rubber-additions-on-wear-and-mechanical-properties-of-epoxy-glass-fibre-composites-2169-0022.1000143.pdf>
300. SR ISO 4649, Cauciuc, vulcanizat sau termoplastic. Determinarea rezistenței la abraziune cu ajutorul unui dispozitiv cu tambur cilindric rotative, 2008. <https://magazin.asro.ro/ro/standard/166234>
302. SR ISO 7619-1, Cauciuc vulcanizat sau termoplastic. Determinarea durității de indentare. Partea 1: Metoda durometrului (duritate Shore), 2011. <https://magazin.asro.ro/ro/standard/186928>

303. SR ISO 188, Cauciuc, vulcanizat sau termoplastic. Încercări de rezistență la îmbătrânire accelerată și la căldură, 2011.  
<https://magazin.asro.ro/ro/standard/280921>
304. SR ISO 37, Cauciuc vulcanizat sau termoplastic. Determinarea caracteristicilor de efort-deformație la tracțiune, 2012. <https://magazin.asro.ro/ro/standard/196150>
306. SR ISO 48-4, Cauciuc vulcanizat sau termoplastic. Determinarea durității. Partea 4: Duritatea la indentare prin metoda durometrului (duritate Shore), 2022.  
<https://magazin.asro.ro/ro/standard/27833>
307. SR ISO 188, Cauciuc, vulcanizat sau termoplastic. Încercări de rezistență la îmbătrânire accelerată și la căldură, 2023.  
<https://magazin.asro.ro/ro/standard/280921>
310. Stelescu, M.D., Polymer Composites Based on Plasticized PVC and Vulcanized Nitrile Rubber Waste Powder for Irrigation Pipes, ISRN Materials Science, Vol. 2013, pp. 1-5, 2013. <https://downloads.hindawi.com/archive/2013/726121.pdf>
311. Suciu, V., Suciu, V.M., Studiul Materialelelor, Editura Fair Partners, București, 2007. [https://marcel.suciu.eu/Cartea\\_Std\\_Mater.pdf](https://marcel.suciu.eu/Cartea_Std_Mater.pdf)
313. Tărăță, D.F., Mirițoiu, C.M., Tehnici avansate de investigare a materialelor, Editura SITECH, Craiova, 2022.
314. Temimi, M., Camps, J.P., Laquerbe, M., Valorization of fly ash in the cold stabilization of clay materials, Resour. Conserv. Recycl., Vol. 15, pp. 219–234, 1995.  
[https://doi.org/10.1016/0921-3449\(95\)00038-0](https://doi.org/10.1016/0921-3449(95)00038-0)
315. Thakur, VK, Grewell, D., Thunga, M., Kessler, M., Novel Composites from Eco - Friendly Soy Flour/SBS Triblock Copolymer, Macromol., Mater. Eng., Vol. 299, pp. 953– 958, 2014. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201300368>
318. Tipanna, M., Kale, D.D., Composites of waste, ground rubber particles and poly(vinyl chloride), Rubber Chemistry and Technology, Vol. 70, No. 5, pp. 815–819, 1997. <https://meridian.allenpress.com/rct/article-abstract/70/5/815/92543/Composites-of-Waste-Ground-Rubber-Particles-and?redirectedFrom=PDF>
319. Titow, W.V., PVC Technology, Elsevier Applied Science Publishers, 4th edition, 1984. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.4980170319>
326. Wu, H., Thakur, V.K., Kessler, M.R., Novel low-cost hybrid composites from asphaltene/SBS tri-block copolymer with improved thermal and mechanical properties, J. Mater. Sci., Vol. 51, pp. 2394–2403, 2016.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-015-9548-1>
329. Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q., A comprehensive review on the applications of coal fly ash, Earth-Sci. Rev., Vol. 141, pp. 105–121, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>
330. Yee, A.F., Pearson, R.A., J. Mat. Sci., Vol. 21, pp. 2462-2471, 1986.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF01114293>
339. Zuga, D., Cincu, C., Use of cured butadiene styrene rubber powder in preparing polymer composites, Leather and Footwear Journal, Vol. 3, pp. 22–26, 2005.  
[https://www.revistapielarieincaltaminte.ro/vol5\\_3.html](https://www.revistapielarieincaltaminte.ro/vol5_3.html)
340. Zuga, D., Cincu, C., Polymer composites by reclaiming rubber wastes resulting from finishing the rubberized rolls used in printing industry, UPB Scientific Bulletin Series B, Vol. 68, No. 1, pp. 25–30, 2006.  
[https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev\\_docs\\_arhiva/full30056.pdf](https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full30056.pdf)