UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE
ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI

Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii

TEZĂ DE DOCTORAT

MATERIALE CU POLIMERI DE PROVENIENȚĂ REGENERABILĂ, COMPATIBILE CU IMPRIMAREA 3D, PENTRU APLICAȚII DURABILE

Rezumat

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:
C.S.I. dr. habil. ing. Doina DIMONIE

DOCTORAND:
Ing. Ana-Maria-Silvia MATHE (DUMITRU)

2026

1. Introducere

Teza de doctorat „Materiale cu polimeri de proveniență regenerabilă, compatibile cu imprimarea 3D, pentru aplicații durabile”.

Teza are următorul desfășurător:

Listă de abrevieri și simboluri **5**

Listă de figuri **7**

Listă de tabele **10**

1. Introducere **12**
- 1.1. Prezentarea temei specifice și justificarea abordării acesteia 12
- 1.2. Importanța și actualitatea temei. 12
- 1.3. Încadrarea temei în domeniul specific doctoratului. Principalele provocări 12
- 1.4. Ipoteze și întrebări de cercetare 13
- 1.5. Obiectiv general și obiective specifice 14
- 1.6. Metodologia de cercetare pentru fiecare obiectiv specific 14
- 1.7. Structura tezei de doctorat. Conținutul capitolelor acesteia 15

2. Obiectivele tezei **17**
- 2.1. Obiectivul general 17
- 2.2. Obiective specifice 17

3. Date de literatură **19**
- 3.1. Industria auto și cea de compoundare polimeri 19
  - 3.1.1. Tendințe 2050 în fabricația de autovehicule 19
  - 3.1.2. Consum de materiale plastice pentru autovehicule în perspectiva 2050 20
  - 3.1.3. Compoundurile polimerice în industria auto în perspectiva 2050 21
  - 3.1.4. Compounduri polimerice în perspectiva 2050 în Romania 22
  - 3.1.5. Imprimarea 3D. Proprietăți de material 23
- 3.2. Compoundarea polimerilor. Stabilitate în timp 24
  - 3.2.1. Miscibilitate 24
  - 3.2.2. Compatibilitate termodinamică și tehnologică 25
  - 3.2.3. Stabilitate termodinamică 25
  - 3.2.4. Îmbătrânirea fizică 26
- 3.3. Durabilitatea materialelor polimerice. Estimarea duratei de viață 28
  - 3.3.1. Definiție. Metode de evaluare 28
  - 3.3.2. Estimarea duratei de viață 29
- 3.4. Selecția acidului polilactic 30
  - 3.4.1. Structura și proveniența regenerabilă a PLA 30
  - 3.4.2. Avantaje și dezavantaje ale utilizării PLA 31
- 3.5. Creștere a durabilității PLA prin modificare fizică 32
  - 3.5.1. Nucleere controlată 33
  - 3.5.2. Ranforsare 36
  - 3.5.3. Controlul energiei de rupere (Toughening) 38
  - 3.5.4. Metode mixte 41
- 3.6. Predicția duratei de viață. Modelare matematică. Inteligența artificială 41

4. Contribuții originale **42**
- 4.1. Lucrări experimentale 42
  - 4.1.1. Procedeu 42
  - 4.1.2. Materiale 43
  - 4.1.3. Realizare amestecuri 43
  - 4.1.4. Caracterizare 44
- 4.2. Rezultate. Comparație comportare inițială cu cea de durată 47
  - 4.2.1. Îmbătrânirea fizică a PLA 47
  - 4.2.2. Nucleere 47
  - 4.2.3. Ranforsare 63
  - 4.2.4. Controlul energiei de rupere (Toughening) 80

4.2.5. Formulare multi-componentă pentru controlul ruperii și a stabilității termice ... 86
4.2.6. Selecție compounduri pentru realizare la scară ... 90
4.3. Realizarea la scară a compoundurilor. Obținere filamente. Printare 3D ... 90
4.3.1. Compoundare ... 90
4.3.2. Formare filament ... 91
4.3.3. Printare 3D ... 91
4.3.4. Caracterizare filament și produs printat 3D ... 93
4.3.5. Performanță PLA modificat realizat la scară ... 94
4.4. Controlul instabilității termodinamice induse la modificarea PLA ... 95
4.4.1. Hetero-nucleere ... 95
4.4.2. Stereo-complexare ... 97
4.4.3. Ranforsare ... 97
4.4.4. Controlul energiei de rupere ... 100
4.4.5. Specifice compoundurilor multi-componente ... 101
4.4.6. Instabilități termodinamice ale compoundurilor studiate ... 102
4.5. Modelarea rezultatelor experimentale. Durata de viață. IA. Lucrări viitoare ... 109
4.5.1. Modelarea rezultatelor experimentale ... 109
4.5.2. Folosirea inteligenței artificiale în modificarea fizică a PLA ... 109
4.5.3. Predicția duratei de viață din date de stabilitate termodinamică ... 110
4.5.4. Lucrări viitoare ... 110
4.6. Concluzii ... 111

5. Concluzii ... 115
5.1. Concluzii generale ... 115
5.2. Listă articole publicate ... 115
5.3. Extended Abstracts ... 115
5.4. Listă lucrări prezentate la simpozioane ... 116

Bibliografie ... 117

Anexe: ... 161
Anexa 1. Dependența biodegradabilității de proveniența polimerului ... 161
Anexa 2. Tipuri principale de polimeri utilizați în industria auto ... 162
Anexa 3. Proprietăți de interes ale materialelor plastice în industria auto ... 163
Anexa 4. Posibilități de evaluare a durabilității materialelor polimerice ... 165
Anexa 5. Compounduri realizate ... 167
Anexa 6. PLA_1 ... 168
Anexa 7. PLA_2 ... 169
Anexa 8. AN ... 171
Anexa 9. $CaCO_3$ ... 172
Anexa 10. Talc ... 172
Anexa 11. PCL ... 173
Anexa 12. MBS ... 174
Anexa 13. Metode de caracterizare ... 175
Anexa 14. FTIR ... 177
Anexa 15. XRD ... 189
Anexa 16. SEM ... 190
Anexa 17. Stabilitate termodinamică. Îmbătrânire fizică. Proprietăți mecanice ... 191
Anexa 18. Evaluarea publicațiilor - Recomandări ... 192

Se prezintă în continuare un scurt rezumat al tezei în care se păstrează numerotarea figurilor, tabelelor, ecuațiilor și a indicațiilor bibliografice folosite în aceasta.

Lista de abrevieri: 2 pg. (pg.5-6)
Lista de figuri: 3 pg, 90 de figuri din care 17 în anexe (pg.7-9)
Lista de tabele: 2 pg., 76 de tabele din care 47 în anexe (pg.10-11)

Cap.1 Introducere (pg.12-16)

Importanța și actualitatea tezei

Teza de doctorat „Materiale cu polimeri de proveniență regenerabilă compatibile cu imprimarea 3D pentru aplicații durabile" studiază posibilitățile de modificare fizică a acidului polilactic (PLA) prin tehnici din topitură în scopul creșterii durabilității și transformării, prin printare 3D, în componente auto cu viață medie. în perspectiva 2050, inclusiv pentru industria națională întrucât fabricația de autovehicule este în continuă dezvoltare. Alături de alte caracteristici de modernizare, autovehiculele viitorului vor fi mai ușoare întrucât se vor folosi cantități mai mari de compounduri polimerice, între acestea un rol important revenind celor cu conținut de polimeri de proveniență regenerabilă și /sau reciclat din produse post- și pre-consum (Anexele 1-3). PLA este un polimer cu origine regenerabilă întrucât se obține prin polimerizarea unui monomer obținut din polizaharide (amidon) prin metode de sinteză uzuale, ca în cazul polimerilor convenționali. După expirarea duratei de viață, deșeurile post-utilizare confecționate din materiale plastice pe bază de PLA se compostează. Interesul științific al temei rezultă din faptul că s-a încercat identificarea unor posibilități de modificare morfo-structurală a acestui polimer prin compoundare în topitură și de urmărire a comportării noilor compounduri, astfel încât, să se poată selecta variante printabile 3D în componente pentru industria auto cu viață medie ca fiind acelea care nu prezinta modificări morfo-structurale și nici alterarea comportării mecanice. Provocările principale sunt legate de anularea actualelor inconveniente prezentate de PLA și conferirea unor noi caracteristici structurale care garantează proprietăți funcționale de durată. Realizarea practică a unor astfel de compounduri ar însemna trecerea de la folosirea tipurilor pe baza de PLA doar pentru aplicații cu viață scurtă, ca în prezent, cel puțin la cele cu viață medie.

Încadrarea în domeniul specific doctoratului. Principale provocări

Tematica se înscrie în domeniul specific doctoratului "Inginerie chimică" și este de interes științific și aplicativ. Principalele provocări au fost legate de: identificarea caracteristicilor structurale ale PLA care fac posibilă transformarea în produs finit prin imprimare 3D, alegerea unor metode eficiente de modificare fizică a PLA care pot conduce la variante compoziționale stabile termodinamic în timp, studierea dependenței dintre durata de viață a compoundurilor polimerice, îmbătrânirea lor fizică și stabilitatea termodinamică de durată, realizarea experimentală și urmărirea comportării în timp a noilor compoziții. Identificarea celor mai eficiente metode de evidențiere a modificărilor de structură chimică și morfologică apărute în timp. Criterii de selecție primară. Caracterizarea structurală, morfologică și funcțională inițială a compoundurilor selectate. Decelarea variației în timp a modificărilor de structură chimică și morfologică și a momentului în care acestea sunt vizibile în schimbarea comportării mecanice. Identificarea momentului în care apar primele spargeri de material, eliminarea variantelor compoziționale care s-au deteriorat mecanic și considerarea timpului scurs de la obținere până la spargere, ca perioadă de aprofundare a caracterizării morfo-structurale în vederea corelării cu durabilitatea. Compararea caracteristicilor chimice și morfologice ale compoundurilor care au trecut testul durabilității cu valorile inițiale. Noi selecții de material. Realizarea la scara a compoundurilor selectate. Caracterizare funcțională și transformare în filamente pentru printare 3D. Comportarea la printare 3D a acestor filamente. Lucrări viitoare legate de îmbunătățirea formulărilor selectate, transpunere la scară și folosirea inteligenței artificiale în realizarea compoundurilor polimerice, modelarea asistata de IA a compoundării și a rezultatelor de îmbătrânirea fizică, în vederea predicției duratei de viață din teste de îmbătrânire fizică.

Ipoteze: Importanța stabilității termice de durată în conceperea compoundurilor pentru aplicații cu viață medie și posibilități de control a acesteia; Modificarea fizică a PLA care poate fi printat 3D prin compoundare în topitură în vederea controlului cristalizării prin hetero-nucleere și prin nucleere racemică. Identificarea cauzelor modificărilor morfologice în timp și eliminarea variantelor de lucru care conduc la compounduri instabile termodinamic. Controlul conținutului amorf pentru creșterea stabilității termodinamice în timp. Influența defectelor de cristal asupra stabilității termodinamice de durată și găsirea metodelor de reducere a defectelor de cristal prin desfășurarea cristalizării în condiții controlate. Selecție de metodă. Modificarea fizică a PLA care poate fi printat 3D prin compoundare în topitură cu ranforsanți (aditivi anorganici - talc și $CaCO_3$) și cu un agent cu funcție mixtă, de reducere a tensiunilor la interfața matrice-umplutură anorganică și de agent de curgere în vederea dispersării optimă în matricea de PLA a

acestora. Studii de miscibilitate termodinamică prin analiza structurală FTIR și a comportării termice a noilor variante compoziționale. Dependența miscibilității de cantitatea de aditiv cu funcție dublă de agent de curgere și de control a fenomenelor la interfață. Studierea efectului sinergetic al folosirii combinate a unui ranforsant (R) cu un agent de nucleere (AN) asupra stabilității termodinamice în timp a PLA modificat. Selecție de metodă. Modificarea fizică prin compoundare în topitură a PLA printabil 3D cu un modificator de șoc (MBS) în scopul transformării ruperii din casantă în ductilă. Urmărirea comportării în timp cu identificarea modificărilor chimice și morfologice. Analiza comparativă a caracteristicilor structurale și morfologice inițiale cu cele de după 2 ani. Modificarea PLA printabil 3D cu agenți de control a caracterului ruperii (copolimer metilmetacrilat-butadienă-stiren) și a stabilității termice de durată (talc). Urmărirea stabilității termodinamice în timp. Caracterizarea în timp a structurii morfologice și a comportării termice și compararea rezultatelor cu cele inițiale. Selecții de variante de modificare a PLA printabil 3D stabile termodinamic în timp și transpunerea la scară a fazelor de compoundare și formare filament. Selecție variante compoziționale care conduc la filamente conforme cu standardele dimensionale (diametru și ovalitate). Evaluarea printabilității 3D a noilor filamente. Caracterizarea funcțională a compoundurilor transpuse la scară.

Metodologia de cercetare

Considerând posibilele viitoare aplicații industriale ale rezultatelor tezei, pentru modificarea PLA în vederea creșterii stabilității termodinamice de durată s-a optat pentru compoundarea în topitură, ca fiind o tehnologie mai ușor de aplicat în comparație cu cele în soluție. Metodologia de caracterizare a rezultatului din comportarea specifică a polimerilor ca rezultat direct al relaxării în timp a macromoleculelor. Aceasta comportare face ca, în timp, structura chimică și morfologică a polimerilor și a compoundurilor polimerice să se modifice, nu ca rezultat al ruperii legăturilor chimice, ci al relaxării macromoleculelor care generează îmbătrânirea fizică și variația stabilității termodinamice. În primele sale stadii, aceste modificări vizibile în plan morfo-structural, nu sunt reflectate și de comportarea mecanică, funcțională. Prin urmare, compoundurile care au fost urmărite în timp pentru identificarea stabilității termodinamice și evidențierea fenomenelor de îmbătrânire fizică au fost caracterizate din punct de vedere structural și a comportării termice care evidențiază aceste modificări structurale. Proprietățile mecanice s-au evaluat periodic, în timp, din punct de vedere calitativ, conform unor metode principial similare cu cele cantitative, aplicate pentru componente auto confecționate din materiale polimerice la Renault Technologie Roumanie (RTR). Perioada de urmărire a stabilității termodinamice s-a stabilit în funcție de timpul după care au apărut primele spargeri de material, în serii de compounduri cu compoziții similare. Selecția variantelor de interes științific s-a făcut considerând compozițiile care nu s-au spart în momentul expirării duratei de urmărire a stabilității termodinamice astfel stabilite. Au fost transpuse la scară doar acele variante compoziționale care în perioada analizată nu au suport modificări ale structurii chimice sau morfologice. Compoundurile transpuse la scară au fost caracterizate mecanic și s-a stabilit performanța funcțională prin comparare cu polimerul matrice pentru variantele de compounduri selectate după experimentări la scară, s-a realizat transformarea în filamente și s-a verificat printabilitatea 3D. Teza prezintă și lucrările viitoare legate de corecția actualelor rezultate pentru atingerea tuturor proprietăților funcționale de interes pentru aplicație. Se detaliază de asemenea, rolul imens al modelarii asistate de IA, predicția IA a duratei de viață din datele actuale de îmbătrânire fizică, toate în cadrul unor lucrări viitoare TRL 5 – 6, experimentări industriale a formulărilor corectate cu realizare industrială serie zero și eventual trecerea la fabricație în cadrul unor lucrări TRL7 -9.

Structura tezei. Conținutul capitolelor

Teza de doctorat conține 7 capitole, fiecare cu referire distinctă la aspecte legate de atingerea obiectivului general și a celor specifice ale subiectului abordat. Paginile în care este documentat teoretic subiectul reprezintă 13 % din conținutul tezei, iar contribuțiile originale 66 % din acesta. Rezultatele primare supuse unui prim proces de selecție a variantelor compoziționale studiate din punct de vedere a durabilității sunt prezentate în anexe care au fost incluse în totalul paginilor legate de contribuțiile originale. În anexe s-au mai prezentat și detalii importante legate de componenții folosiți în procesele de compoundare

studiate, detalii care au condiționat reușita studiilor și astfel, au permis clarificări legate de durabilitate și stabilitatea termodinamică a noilor compounduri.

În introducere se prezintă tema, importanța, actualitatea și justificarea abordării acesteia, felul în care se încadrează în domeniul specific doctoratului și care au fost principalele provocări. Se descriu apoi succint ipotezele și principalele întrebări de cercetare. Este detaliat apoi obiectul general al tezei, cele specifice și metodologia experimentală folosită pentru fiecare obiectiv specific. Structura tezei și descrierea conținutului capitolelor sunt prezentate pe scurt, de asemenea, în capitolul introductiv.

În capitolul 2 sunt prezentate obiectivele generale și specifice ale tezei. În capitolul 3 sunt prezentate critic datele de literatură care descriu în 6 subcapitole realizările la zi legate de folosirea polimerilor în industria de autovehicule, tendințe 2050 legate de folosirea materialelor plastice în compoziția acestora, descrise cantitativ, dar și din punct de vedere al interesului pentru tipuri noi, situația națională inclusiv din punct de vedere al dezvoltărilor viitoare, tehnologii de transformare în repere auto a compoundurilor proiectate și realizate pentru această aplicație, cu accentuarea dezvoltărilor viitoare legate de printarea 3D. Într-un subcapitol dedicat se detaliază informații fundamentale legate de miscibilitatea compoundurilor polimerice, stabilitatea acestora în timp, posibilitățile de identificare a modificărilor în timp și de modelare a acestor rezultate. În sub-capitolul următor se analizează critic datele de literatură legate de durabilitatea materialelor plastice și estimarea duratei de viață (Anexa 4). Capitolul 4 prezintă contribuțiile originale aduse în cadrul tezei de doctorat. Acesta este structurat în 6 subcapitole care descriu lucrările realizate și rezultatele obținute. Primul subcapitol prezintă atât procedeele utilizate, materialele și procesul de obținere a amestecurilor, cât și metodele de caracterizare folosite. Al doilea subcapitol prezintă rezultatele obținute legate de prima selecție de compoziții și de comparația dintre valorile inițiale ale proprietăților obținute cu cele de după 2,2 ani, respectiv 4 ani. Următorul subcapitol prezintă realizarea la scară, pilot și industrială a compoundurilor selectate și viabilitatea lor din punct de vedere a stabilității termodinamice în vederea printării 3D. Sunt identificate cauzele instabilităților termodinamice care au făcut ca variante compoziționale să nu treacă testul adecvanței pentru domeniul de interes și nici pe cel al durabilității și se selectează variante compoziționale de interes pentru continuarea lucrărilor. În al patrulea subcapitol se evidențiază multitudinea instabilităților termodinamice care pot apărea la modificarea PLA prin compoundare în topitură, în vederea realizării unor compounduri imprimabile 3D în componente cu viață medie pentru industria auto. Această diversitate de factori care trebuie controlați pentru atingerea dezideratului, a impus ideea folosirii în cadrul unor lucrări viitoare TRL 5-6, a modelarii matematice asistate de inteligența artificială a rezultatelor tezei pentru a se ajunge la formulări multi-componente durabile cu proprietăți funcționale pentru componente auto cu viață medie printate 3D. Tot în acest sub-capitol, nr.5 al cap.4 se descriu și lucrările viitoare, TRL 7-9, care pot conduce la trecerea la fabricație a variantelor compoziționale pe bază de PLA cu proprietăți funcționale de interes pentru printarea 3D de componente pentru industria auto. În cel de al șaselea și ultimul subcapitol sunt sintetizate rezultatele și sunt formulate concluziile științifice ale lucrării. Ultimul capitol descrie concluziile generale asupra stagiului doctoral, prezentând, de asemenea, contribuțiile autoarei la tema studiată și rezultatele obținute ale cercetării. În capitolul 5 sunt concentrate principalele concluzii generale ale tezei și modul de valorificare al rezultatelor acesteia referitoare la articolele publicate, impactul acestora în lumea științifică și participările la manifestările științifice internaționale. Capitolul 6 prezinta cele 543 referințe bibliografice care au fost consultate pentru conceperea și realizarea tezei de doctorat. În ultimul capitol 7, se regăsesc cele 18 anexe care conțin detalii despre compoundurile polimerice folosite în industria auto (anexele 1-4), compoziția noilor compounduri realizate experimental (anexa 5), proprietățile componenților folosiți în compoundarea experimentală cu explicitarea influenței specifice asupra proprietăților care descriu comportarea în timp a acestora (durabilitatea) (anexele 6-12), metodele de caracterizare a noilor compounduri, inițial și după perioada de testare a durabilității (normative, denumire aparat, producător, condiții în care s-a lucrat) (anexa 13). În anexa 14 sunt prezentate atât atribuirile fiecărei absorbții FTIR a noilor compounduri analizate, în funcție de tipul acestuia, din punct de vedere morfologic sau a miscibilității componenților, variația procentuală, în timp, după 2 sau 4 ani a fiecărui maxim, cât și compararea caracteristicilor spectrale ale

noilor compounduri cu cele ale componenților utilizați pentru realizarea acestora. În anexa 15 sunt prezentate difractogramele XRD, inițiale și după 2 sau 4 ani, analiza detaliată a acestora prin unghiuri și intensități de difracție, cristalinitate, pentru fiecare amestec selectat prin comportarea la testul de stabilitate în timp care a fost efectuat. Anexa 16 prezinta micrografiile SEM ale compoundurilor multi-componente cu talc, iar cea cu numărul 17 comportarea mecanică inițială și după 2-4 ani a tuturor variantelor compoziționale studiate din punct de vedere a stabilității termodinamice de durată.

Cap.2 Obiectivele tezei (pg.17-18)

Obiectivul general al tezei a fost modificarea fizică a PLA prin compoundarea în topitură pentru creșterea durabilității, astfel încât, să poată fi printat 3D în componente cu viață medie destinate industriei auto.

Obiectivele specifice au fost: selecția tipului de PLA prelucrabil în produs finit prin imprimare 3D (PLA_1); Identificarea stabilității termodinamice a PLA prelucrabil în produs finit prin imprimarea 3D și a PLA folosit pentru nucleere racemică; Hetero-nucleerea PLA și cristalizarea racemică a PLA, tipuri obținute prin compoundarea în topitură; Ranforsarea PLA_2 cu umpluturi anorganice (talc, $CaCO_3$). Modificarea PLA_2 cu agent de ranforsare și AN; Modificarea PLA_1 cu elastomer termoplastic pentru obținerea unui compound cu comportare la rupere controlată (toughening); Urmărirea comportării mecanice calitative în timp a PLA modificat; Identificarea perioadei după care apar primele deteriorări mecanice a noilor compounduri; analiză periodică calitativă a comportării mecanice; caracterizarea inițială și după perioada identificată și identificarea modificărilor de structură chimică și morfologică produse în timp; selecția variantelor compoziționale care nu au îmbătrânit fizic după 2, și respectiv, 4 ani; transpunerea la scară a variantelor care au trecut testul calitativ al durabilității; obținerea filamentelor din compoundurile realizate la scară. Imprimarea 3D; propuneri de continuare a lucrărilor de cercetare.

Cap. 3 Date de literatură (pg.19-41)

Datorită avantajelor legate de rezistență, durabilitate, reciclabilitate etc., compoundurile pe bază de polimeri de proveniență fosilă, de uz general (PE, PP, PVC, PS), tehnopolimeri (PA, ABS, PC, PMMA, POM) sau de înaltă performanță (PPS, PEEK, PTFE) au fost și sunt încă intens folosite în fabricarea diverselor componente pentru industria auto. Aceste componente se regăsesc în toate zonele autovehiculelor, în compartimentul motor, habitaclu, exterior, și se fabrică majoritar prin tehnologii clasice de prelucrare din topitură și doar episodic, pentru prototipare prin imprimare 3D. Dezavantajele destul de numeroase ale acestor fabricații legate de agresiunea asupra mediului, non-biodegradabilitate, cantitatea mare de deșeuri greu reciclabile prin metode mecanice au făcut ca această industrie să se orienteze și spre compoundurile cu conținut polimeric de proveniență regenerabilă, în prezent, fiind folosite deja cele pe bază de PLA, PE, PET, PA, PP, dar care din punct de vedere al fabricației, nu au depășit nivelul TRL 4, adică nivelul demonstrațiilor în laborator. Tipul aplicațiilor auto specifice compoundurilor polimerice este condiționată de industria auto, cunoscută în mod tradițional pentru utilizarea materialelor convenționale, cum ar fi oțelul și plasticul derivat din petrol, dar care se află într-un proces de transformare. Conștientizarea avansată a problematicii de mediu, alături de reglementările stricte privind emisiile și gestionarea deșeurilor, au determinat producătorii să caute alternative de fabricație mai sustenabile. Această schimbare reprezintă un pas crucial în reducerea amprentei de carbon a sectorului auto. Până în 2050, industria auto va finaliza o metamorfoză radicală, transformându-se dintr-un sector axat pe vânzarea de produse metalice, într-un furnizor integrat de servicii de mobilitate digitală și ecologică de performanță funcțională. Provocările industriei auto viitoare sunt legate de necesitatea de a echilibra producția de volum mare cu costurile unor materiale de înaltă calitate, reciclate și biodegradabile. Până în 2050, polimerii auto se vor îndrepta către: materiale de înaltă performanță, sustenabile și inteligente pentru a permite reducerea greutății, electrificarea și circularitatea. Printre tendințele cheie se numără compozitele bio, materialele auto-reparatoare și materialele plastice reciclate. Pentru reducerea amprentei de carbon se tinde chiar spre triplarea cantităților de plastic folosite în industria auto. Interesul pentru PLA și materiale pe bază de PLA, în perspectiva 2040, inclusiv pentru domeniul auto este în creștere. În Romania nu există cercetări bazate pe estimarea duratei de viață a compoundurilor polimerice proiectate pentru industria auto pe baza variației

echilibrelor termodinamice în timp și a îmbătrânirii fizice controlate de acestea. Imprimarea 3D a compoundurilor polimerice are de respectat rigori ca următoarele: facilitatea de alimentare în imprimantă (obținere de filamente cu diametru precis, constant (1,75 mm / 2,85 mm) și perfect rotund; curgerea în topitură și mai ales prin duză să fie ușoară, să se topească constant, dar să se solidifice rapid și constant pentru formarea straturilor; compoundul să aibă stabilitate termică, ceea ce înseamnă, să se topească și să se solidifice previzibil, fără a se degrada în timpul procesului; topirea să fie uniformă, monomodală, într-un interval îngust de temperatură, iar cristalizarea într-un interval îngust și înalt; contracție scăzută pentru menținerea acurateței pieselor și prevenirea deformării pe măsură ce materialul se răcește și în condiții ambientale; straturile de compound depuse succesiv unele peste altele să adere bine între ele și cu placa de construcție pentru păstrarea integrității structurale; structurile temporare să fie îndepărtate cu ușurință; dimensiune uniformă a particulelor pentru o răspândire uniformă; susceptibilitate scăzută la umiditate; calitatea corespunzătoare a suprafeței finale; durabilitate și performanță în condiții de operare; emisii minime de vapori /mirosuri. Deoarece *îmbătrânirea fizică* modifică proprietățile materialului (densitate, cristalinitate, entalpie, Tg, fragilitate, rigiditate, ductilitate, proprietăți mecanice, fragilitate), aceste materiale polimerice adesea nu reușesc să îndeplinească cerințele pentru aplicații pe termen lung. Mai mult, îmbătrânirea fizică poate accelera degradarea chimică, ducând la avarierea prematură a produselor din plastic înainte de sfârșitul duratei lor de viață prevăzute. În consecință, stabilitatea termodinamică este guvernată de starea energetică a lanțurilor macromoleculare ori a cristalelor, și de tendința lor inerentă către o stare de energie minimă. Pentru predicația duratei de viață în baza datelor de îmbătrânire fizică se folosește modelul Struick care corelează timpii de relaxare cu rigidizarea materialului pentru perioade specific duratelor de viață medii și lungi. În acest sens, se cunosc mai multe modele (Master Curve, Bootstrapping statistic, accelerarea prin temperatură). *Durabilitatea* materialelor polimerice este definită ca și capacitatea de a rezista la variații fizice (intemperii, temperaturi extreme) și/sau chimice (atacuri chimice) fără modificări morfo-structurale (fisurare, oxidare, uzură, etc.) cu menținerea performanței funcționale, pe durata de viață proiectată (variabilă în funcție de tipul aplicației), adică definește calitatea materialului. Aceasta se evaluează prin metode adecvate. *Durata de viață* reprezintă timpul scurs între momentul în care materialul polimeric este pus pe piață ca produs finit și momentul în care, acesta este scos din uz. Dincolo de acest interval, materialul nu mai este capabil să-și îndeplinească funcția prevăzută. Compoundurilor polimerice folosite în industria auto trebuie să aibă abilitatea de a-și menține integritatea structurală, funcțională și proprietățile de utilizare (mecanice, fizice și chimice) timp de cel puțin 1-2 ani pentru componentele cu viața scurtă, confecționate din compounduri pe bază de polimeri de uz general, de 2-15 ani pentru cele cu viață medie, și de minim 15 de ani pentru cele cu viață lungă. Fig. 13 descrie principalele metode de creștere a proprietăților PLA.

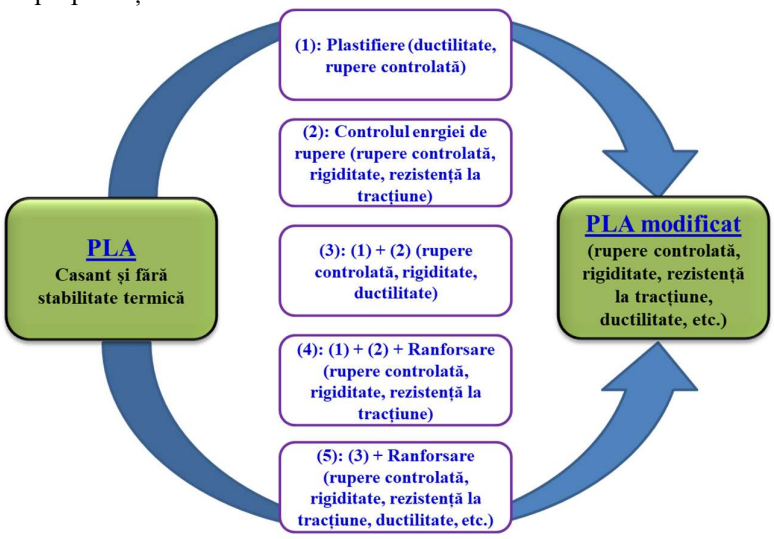


Fig. 13. Posibilități de îmbunătățire a proprietăților funcționale ale PLA

Nucleere controlată - Cristalizarea controlată poate urma o cale heterogenă, prin intermediul unui AN, sau o cale „racemică", în care cristalele se formează prin stereo-complexarea a doi enantiomeri. Cristalizarea neinițiată produce de obicei 10^6 nuclee/cm³, ducând la sferulite de aproximativ 100 µm. În schimb, cristalizarea inițiată generează 10^{12} nuclee/cm³, rezultând sferulite de aproximativ 1 µm. Deoarece nucleerea inițiată forțează dezvoltarea mult mai multor cristale în același volum, dimensiunea lor individuală este semnificativ mai mică. Deoarece aceste noi sferulite sunt mai mici decât lungimea de undă a luminii vizibile, lumina nu mai este dispersată, iar polimerul pare transparent. **Hetero-nucleerea-** folosește agenți de nucleere (**AN**), care trebuie să fie insolubili în matricea polimerică și să rămână solizi la temperatura de cristalizare. S-a cercetat utilizarea unor astfel de agenți în PLA nucleat pentru a crea bio-hibride polimerice imprimabile 3D pentru aplicații auto. **Nucleerea racemică (Stereo-complexarea):** coordonată de interacțiunile selective dintre doi enantiomeri, care au aceeași compoziție, dar configurații tridimensionale diferite. Mecanismul este guvernat de legăturile de hidrogen stabilite între grupările macromoleculelor ce generează nucleere racemică cu viteză mare și, prin urmare, de formarea unei morfologii semicristaline cu cristalite de dimensiuni mici, reprezentate de amestecuri racemice de tip homopolimer, răspândite într-o matrice amorfă. **Ranforsarea** reprezintă procedeul de încorporare a unei umpluturi anorganice sau organice, care se numește ranforsant și care constituie faza discontinuă, într-un polimer /compound polimeric, numit matrice, care alcătuiește faza continuă, compoundul rezultat fiind de tip compozit. Scopul ranforsării este îmbunătățirea proprietăților funcționale (ex. termice și/sau mecanice, etc.) pentru creșterea durabilității. **Toughening** reprezintă controlul capacității unui compound polimeric de a absorbi energie mecanică înainte de a se rupe, este definit ca aria de sub curba tensiune-deformare și axe, și descrie rezistența materialului la propagarea fisurilor datorită absorbției energiei prin deformare plastică. Consecințele toughening sunt schimbarea comportării la rupere, care din casantă devine ductilă, și a comportării la acțiunea bruscă a unor solicitări la șoc. Toughening este un proces în care micro sau nanoparticulele unui agent rezilient (toughner) sunt dispersate într-un polimer casant pentru a promova absorbția de energie. **Metodele mixte** presupun folosirea combinată a agenților de mai sus împreună cu formulările adecvate legate de aditivii mic moleculari. În prezent, durata de viață se estimează din date de îmbătrânire chimică.

Cap.4. Contribuții originale (pg.42-115)

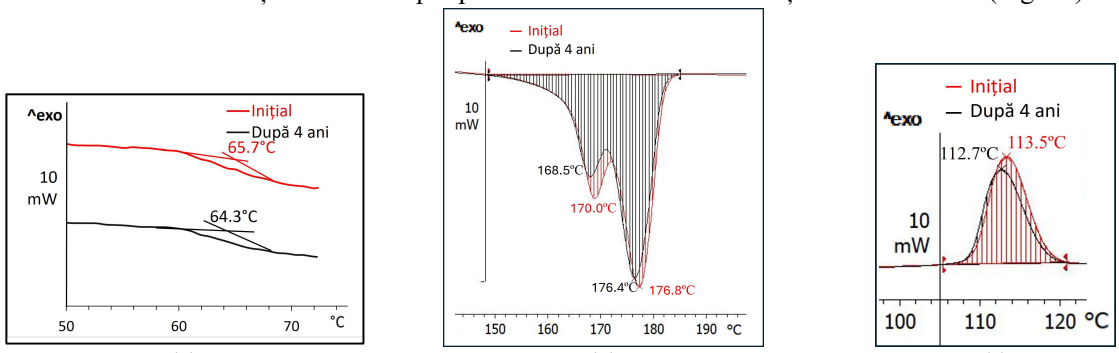
4.1 Lucrări experimentale (pg.42-46)

4.2 Rezultate obținute (pg.47-89)

4.2.1 Îmbătrânirea fizică a PLA (pg.47)

Pe lângă alte proprietăți care trebuie corectate, PLA este afectat de îmbătrânirea fizică chiar și la temperatura camerei, ceea ce sporește degradarea chimică și îl face nepotrivit pentru aplicații cu durată de viață medie. S-au folosit două tipuri de PLA, respectiv PLA_1 și PLA_2.

PLA_1 îmbătrânește fizic în timpul perioadei de testare a stabilității termodinamice (Fig. 21).



(**a**) (**b**) (**c**)

Fig. 21. Comportarea termică a PLA_1, inițial și după 4 ani (a) tranziție sticloasă; b) topire; c) cristalizare.

PLA_2 este mult mai instabil termodinamic decât PLA_1 (Fig. 22). Acest tip de PLA inițial are o T_g de 60,9 °C, cristalizare rece cu un maxim la 127 °C și topire monomodală cu un maxim la 153,2 °C. După 2,2 ani, T_g a crescut la 66 °C (cu 5,1 °C mai mult), maximul cristalizării reci s-a deplasat la 113 °C (cu 14 °C mai jos), iar entalpia de cristalizare a crescut cu 29,9 J/g. Topirea devine bimodală, între 148 °C și 188 °C, cu două maxime la 156 °C și 169 °C și o entalpie de topire de 32,33 J/g. După 2,2 ani, PLA are o cristalinitate polimorfă, cu cristale mari care coexistă cu cele mici, care necesită o entalpie de topire suplimentară de 1,98 J/g. Aceste cristale apar practic pe întregul interval de temperatură de la 200 °C la 66 °C. Prin urmare, mai multe maxime mici de cristalizare sunt înregistrate pe termograma de răcire a PLA la 193 °C, 168 °C, 156 °C, 134 °C, 123 °C, 100 °C, 88 °C și 66 °C. Dacă PLA pur avea o cristalinitate de 0,08%, după 2,2 ani aceasta a crescut la 2,7%, ceea ce reprezintă o creștere de 2,62%. Rezultatele demonstrează că până și matricea de PLA s-a modificat pe parcursul celor 2,2 ani, din cauza tendinței sale de a atinge echilibrul termodinamic în timp.

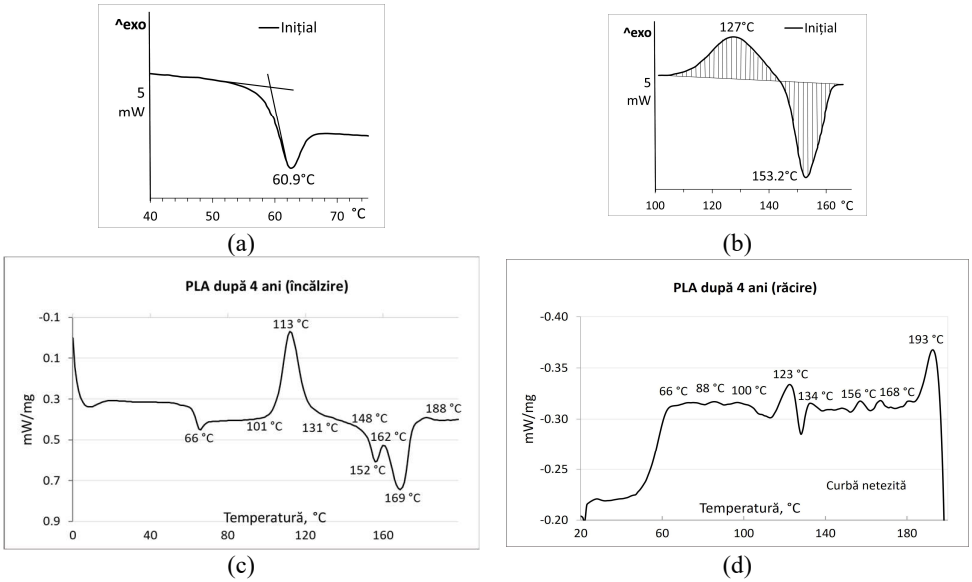


Fig. 22. Tranziție vitroasă (**a**) și topire (**b**) a PLA_2 inițială și încălzirea (**c**) și răcirea (**d**) după 4 ani a PLA_2

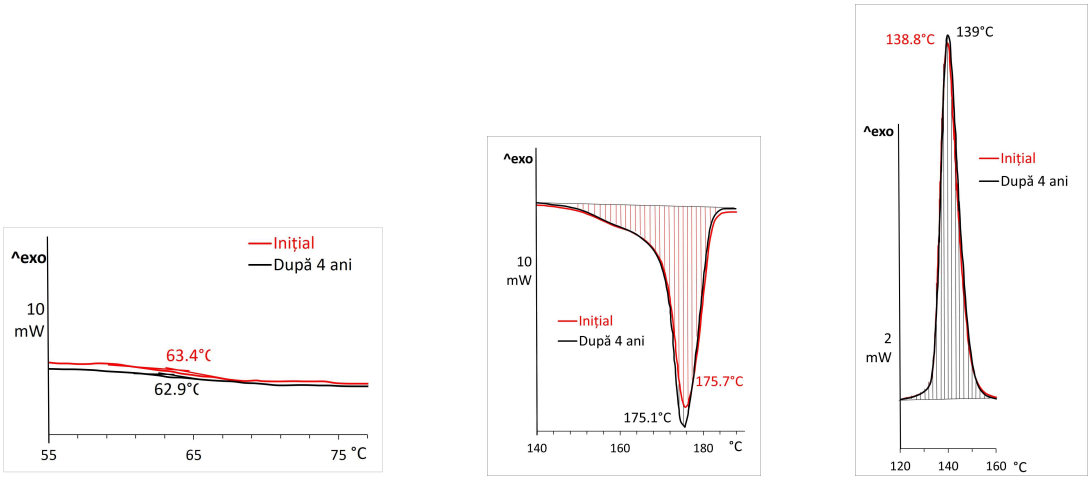
4.2.2 Nucleerea (pg.48-62)

a) Hetero-nucleerea PLA_1 (pg.48-55) (*2 articole Q2***)** Analiza din punct de vedere morfologic a spectrelor FTIR inițiale și după 4 ani au arătat că 3,5-bis(metoxicarbonil)benzensulfonat de potasiu acționează ca un AN heterogen pentru PLA, inducând creșterea cristalelor α și α' care uneori se aranjează radial în interiorul sferulitelor. Formarea cristalelor α' poate fi eliminată sau redusă prin asigurarea faptului că cristalizarea primară are loc la temperaturi de peste 110 °C – 120 °C și/sau prin tratamente termice post-procesare. După patru ani, intensitatea picurilor a crescut cu un procent între 1% și 200%, sugerând o ușoară progresie a nucleerii. Studiile viitoare vor viza identificarea cauzelor specifice ale acestor variații spectrale. Valoarea cristalinității după patru ani a crescut de la 42,9% la 43,7% pentru PLA nemodificat și de la 65% la 67% pentru cel nucleat. Conform spectrelor FTIR morfologia semi-cristalină rezultată este relativ stabilă termodinamic - Formare majoritară de cristale α

Tab. 7. Modificări spectrale ale bio-hibridului bi-component obținut prin hetero-nucleere, inițial și după 4 ani

Tip modificare pic	**Comp.**	**Număr de undă, cm^{-1} ; Înălțime pic (H), a.u.**	**Nr. picuri**
Dispariție	PLA_1	2997 cm^{-1}; 1453 cm^{-1}; 1383 cm^{-1}; 1358 cm^{-1}; 1303 cm^{-1}; 1265 cm^{-1}.	6
	AN	3071 cm^{-1}; 2958 cm^{-1}; 2905 cm^{-1}; 2852 cm^{-1}; 1722 cm^{-1}; 1602 cm^{-1}; 1442 cm^{-1}; 1428 cm^{-1}; 1323 cm^{-1}; 1220 cm^{-1}; 1117 cm^{-1}; 1098 cm^{-1}; 989 cm^{-1}; 963 cm^{-1}; 917 cm^{-1}; 888 cm^{-1}; 852 cm^{-1}; 782 cm^{-1}; 764 cm^{-1}; 720 cm^{-1}	20
Apariție		2884 cm^{-1}; 802 cm^{-1}; 645 cm^{-1}	3
	PLA_1	-	0

Deplasat cu mai mult de 10 cm^{-1}	AN	1734 cm^{-1}14 cm^{-1}, H <26%; 1197cm^{-1} 16 cm^{-1}, H <59%; 933cm^{-1} 22cm^{-1}, H <93%	3
Identic sau deplasat cu mai puțin de 10 cm^{-1} și variația înălțimii lor (H) comparativ cu:	PLA_1	2947 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 48%; 2919 cm^{-1} 6 cm^{-1}, H < 48%; 2851 cm^{-1} 7 cm^{-1}, H < 64%; 1749 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 58%; 1207 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 48%; 1180 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 52%; 1128 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 55%; 1083 cm^{-1}, H < 62%; 1042 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 62%; 956 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 75%; 920 cm^{-1}, H < 50%; 870 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 40%; 756 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 33%; 694 cm^{-1} 8 cm^{-1}, H < 31%	14
	AN	1210 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 71%; 1139 cm^{-1} 7 cm^{-1}, H < 55%; 1048 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 58%; 875 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 40%; 751 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 75%; 676 cm^{-1} 10 cm^{-1}, H < 68%; 623 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 95%	7



(**a**) (**b**) (**c**)

Fig. 24. Tranziția vitroasă (a), topirea (b) și cristalizarea (c) bio-hibridului bi-component obținut prin hetero-nucleere, inițial și după 4 ani.

Pentru polimerul nucleat heterogen, tranziția vitroasă T_g are loc la 63,4 °C, fiind mai scăzută decât valoarea de 65,7 °C observată la PLA nemodificat. PLA nucleat prezintă un pic de topire monomodal la 175,7 °C, topirea desfășurându-se pe un interval de 49 °C (137-186 °C). Acest proces necesită o energie de 60,5 J/g, rezultând o cristalinitate de 65%. Aceste rezultate indică faptul că nucleerea modifică semnificativ caracteristicile termice ale PLA nemodificat. PLA prezintă o topire bimodală între 149-185 °C, cu două picuri distincte la 170 °C și 176,8 °C. PLA nemodificat necesită doar 39,9 J/g pentru topire, respectiv cu 20,6 J/g mai puțin decât PLA nucleat, având o cristalinitate mai scăzută, de 42,9%. Cristalizarea PLA nucleat heterogen are loc între 157-115 °C, eliberând 55 J/g. Aceasta reprezintă o modificare semnificativă a comportamentului de cristalizare, comparativ cu PLA nemodificat, care cristalizează la o temperatură mai joasă (121-105 °C, pic la 113,5 °C) și eliberează doar 36,2 J/g din cauza cristalinității sale totale mai reduse. După 4 ani, PLA prezintă o tranziție vitroasă cu 1,4 °C mai mică față de starea inițială. Totuși, comportamentul său de topire rămâne bimodal și are loc în același interval de temperatură, cu o entalpie aproape identică, în timp ce caracteristicile de cristalizare rămân neschimbate. PLA nucleat heterogen se comportă similar cu probele inițiale, prezentând doar o creștere minoră de 2% a cristalinității. Aceasta poate fi atribuită comportamentului PLA nemodificat, care el însuși a prezentat o creștere neglijabilă de 0,8%. În plus, T_g al PLA-ului nemodificat scade cu 1,4% după 4 ani. Având în vedere absența unor deplasări semnificative în comportarea termică a ambelor probe (PLA nucleat heterogen și PLA nemodificat), se poate afirma că rezultatele de mai sus demonstrează faptul că PLA nucleat heterogen rămâne stabil termodinamic în timp. Nucleerea a sporit inițial cristalinitatea de la 42,9% (PLA nemodificat) la 65% (polimer nucleat), o creștere de 22,1%. După patru ani, cristalinitatea în PLA nucleat a crescut ușor la 67%, acest lucru fiind determinat nu doar de cristalizarea continuă, ci și de creșterea de bază a cristalinității PLA nemodificat după 4 ani, care a urcat de la 42,9% la 43,7%.

Rezultatele privind analiza structurii chimice prin FTIR, a comportării termice prin DSC, și microscopia în lumină polarizată (POM) (Fig.26) a PLA cristalizat prin hetero-nucleere, au fost prezentate în [8], [119], [356], [357].

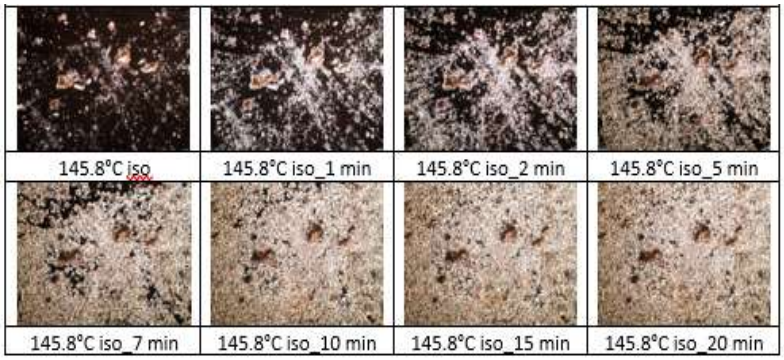


Fig. 26. Morfologiile POM formate în regim izoterm ale bio-hibridului bi-component obținut prin hetero-nucleere

În comparație cu PLA nemodificat, noua morfologie a PLA îmbunătățește semnificativ performanța, crescând HDT (la 97 °C de la 66 °C) și rezistența la impact la 1,73 kJ/m² de la 0,34 kJ/m² (Tab. 10).

Tab. 10. Proprietăți funcționale ale bio-hibridului bi-component obținut prin hetero-nucleere

Probă/Proprietăți	**Proprietate funcțională**	
	Rezistență la Impact Izod, kJ/m²	**HDT, °C**
PLA	0,34	66
PLA nucleat heterogen	1,73	97

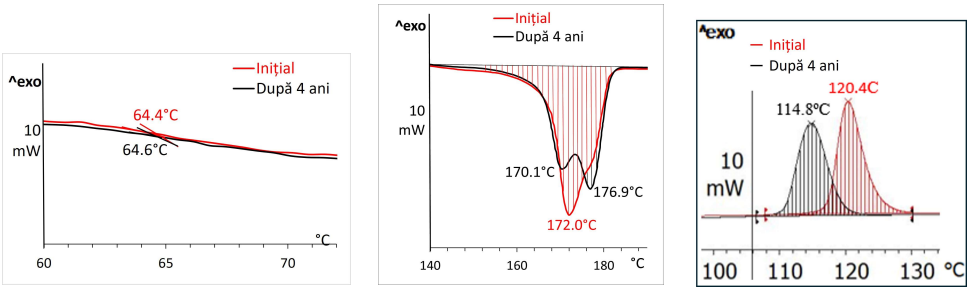
Pe parcursul celor 4 ani, această morfologie nu se schimbă și, prin urmare, comportarea termică diferă nesemnificativ de cea inițială. Aceasta înseamnă că defectele de cristal sau cele găsite în faza amorfă nu au indus dezechilibre energetice suficiente pentru a genera modificări structurale în timpul tranziției către stări mai puțin încărcate energetic, fie prin procese de recristalizare secundară în faza cristalină, fie prin relaxare macromoleculară în cea amorfă. Totuși, în timpul celor 4 ani, a avut loc o ușoară continuare a nucleerii, așa cum dovedesc variațiile de entalpie ale tranzițiilor termice pentru PLA nucleat heterogen. Prin urmare, analiza FTIR și comportarea termică indică formarea prin hetero-nucleere a unei morfologii semi-cristaline relativ stabile termodinamic. Compoziția are comportare mecanică corespunzătoare pe durata a 4 ani.

Tab. 11. Modificări spectrale ale bio-hibridului bi-component nucleat racemic după 4 ani față de inițial

Tip modificare pic	**PLA**	**Număr de undă, cm^{-1} ; Înălțime pic bio-hibride (H), a.u.**	**Nr. picuri**
Dispariție	SCXD	2997 cm^{-1}; 2947 cm^{-1}, 2919 cm^{-1}; 2851 cm^{-1}; 956 cm^{-1}; 920 cm^{-1}; 694 cm^{-1}	7
	SCXT	2995 cm^{-1}; 2945 cm^{-1}; 2928 cm^{-1}; 2900 cm^{-1}; 2880 cm^{-1}; 2851 cm^{-1}; 955 cm^{-1}; 700 cm^{-1}	8
Apariție		3508 cm^{-1}; 1293 cm^{-1}; 845 cm^{-1}; 801 cm^{-1}; 740 cm^{-1}	5
Deplasat cu mai mult de 10 cm^{-1}	SCXD	-	0
	SCXT	-	0
Identic sau deplasat cu mai puțin de 10 cm^{-1} și variația înălțimii lor (H) comparativ cu:	SCXD	1749 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 7%; 1453 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 23%; 1383 cm^{-1}, H < 27%; 1358 cm^{-1}, H < 8%; 1303 cm^{-1}1 cm^{-1}, H < 56%; 1265 cm^{-1}, 1 cm^{-1}, H < 33%; 1207 cm^{-1} H < 4%; 1180 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 57%; 1128 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 13%; 1083 cm^{-1}, H < 15%; 1042 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 22%; 870 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 10%; 756 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 8%.	13
	SCXT	1747 cm^{-1}, H < 28%; 1452 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 29%; 1381 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 38%; 1359 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 8%; 1310 cm^{-1} 6 cm^{-1}, H < 50%; 1266 cm^{-1}; H < 67%; 1210 cm^{-1} 3 cm^{-1}, H < 11%; 1182 cm^{-1}, H < 65%; 1127 cm^{-1} 3 cm^{-1}, H < 18%; 1083 cm^{-1}, H < 35%; 1042 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 28%; 867 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 10%; 755 cm^{-1}, H ≈.	13

b. PLA nucleat racemic (pg. 55-63)

PLA_1 a fost nucleat racemic cu PLA_2. Rezultatele FTIR obținute și descrise în detaliu în teză (Tab. 11) relevă modificări în toate intervalele spectrale care indică stereo-complexarea, respectiv în zonele care descriu atât grupările carbonil și metil, cât și vibrațiile scheletului și ale regiunii de amprentă. Aceste modificări spectrale persistă în timp, deși intensitățile picurilor scad cu un procent între 19% și 50%, indicând faptul că morfologia analizată este instabilă termodinamic. Spectrele FTIR au demonstrat morfologia rezultată: semi-cristalină metastabilă. Eficiența nucleerii racemice depinde de mai mulți factori: raportul molar dintre PLLA și PDLA, masa moleculară a ambelor tipuri de PLA, grosimea eșantionului analizat și tratamentele de post-procesare [259]. PLA nucleat racemic prezintă o topire monomodală și nicio cristalizare rece, deși este format prin stereo-complexarea unui PLA cu topire bimodală cu un PLA cu topire monomodală și cristalizare rece (Fig. 28). Tg pentru PLA nucleat racemic este de 64,4 °C, comparativ cu 65,7 °C pentru PLA_1 și 60,9 °C pentru PLA_2. Deși profilul său de topire este monomodal, acesta are loc într-un interval larg de temperatură de 54 °C (de la 136 °C la 190 °C), cu un pic la 172 °C și o entalpie de topire de 48,8 J/g. Acest aport este mai mare decât cel al PLA stereo-complexat (PLA_1 SCXD), care necesită 39,9 J/g, sau al PLA stereo-complexant (PLA_2 SCXT), care are nevoie de 0,77 J/g. Acest lucru se întâmplă deoarece, în urma stereo-complexării, cristalinitatea a crescut la 52,5%. Cristalizarea PLA nucleat racemic are loc într-un interval de 17 °C, cu un pic la 120,4 °C și o eliberare de căldură de 43 J/g. Explicația constă în cristalinitatea mai ridicată a PLA nucleat racemic, de 52,5%, comparativ cu 42,9% pentru PLA stereo-complexat și 0,68% pentru PLA stereo-complexant. Cristalizarea racemică a omogenizat comportamentul termic al PLA_1 SCXD, un avantaj semnificativ pentru imprimarea 3D. Mai mult, acest proces a convertit topirea bimodală a stereocomplexantului într-un pic monomodal. Spre deosebire de stereo-complexantul PLA_2, PLA cristalizat racemic nu prezintă cristalizare rece sau picuri de cristalizare multiple între 193 °C și 66 °C. Deși intervalele largi de topire și cristalizare ale PLA nucleat racemic pot fi îmbunătățite printr-un control mai strict al formulării, rămâne de văzut dacă acesta va trece testul de durabilitate. După patru ani, topirea monomodală s-a transformat într-una bimodală, însoțită de o reducere de 2,7% și de 2,5 J/g a entalpiei de topire. Deoarece topirea bimodală este incompatibilă cu cerințele imprimării 3D, aceste constatări sugerează că morfologia racemică prezintă tensiuni interne, cauzate probabil de defecte de cristal, așa cum a confirmat analiza FTIR. Această evoluție către echilibrul termodinamic a declanșat îmbătrânirea fizică, determinând în cele din urmă trecerea de la un profil de topire monomodal la unul bimodal.



a) b) c)

Fig.28. Comportare termică a bio-hibridului bi-component obținut prin nucleere racemică: (a) Tranziție vitroasă; (b) Topire; (c) Cristalizare.

După cum demonstrează valorile parametrilor care descriu rugozitatea suprafeței măsurate (3D), PLA nucleat racemic are o suprafață mai netedă față de PLA stereo-complexat și PLA stereo-complexant, deoarece parametrii de rugozitate au valori mai mici (Fig. 31, Tab. 14) [260].

Tab. 15. Proprietăți funcționale ale bio-hibridului bi-component obținut prin nucleere racemică și comportarea mecanică după 4 ani a acestuia

Probă/Proprietăți	Proprietate funcțională	
	Rezistență la Impact Izod	HDT
PLA nucleat racemic	2,36 kJ/m2	95 °C
PLA1	0,56 kJ/m2	78 °C
PLA2	16 J/m	55 °C

Testările efectuate au demonstrat ca PLA nucleat racemic este instabil termodinamic în timp, rezultat din analiza FTIR și comportarea termică. De aceea, este inadecvat pentru prelucrare prin tehnici din topitură și implicit, este inadecvat pentru transformare în componente cu viață medie pentru industria auto. Este posibil ca prin reconsiderarea factorilor care induc instabilitățile termodinamice la nucleerea racemică, rezultatele de mai sus să poată fi îmbunătățite. *Este prima situație în care se demonstrează că proprietățile mecanice se modifică mult mai târziu decât apar modificările morfo-structurale cauzate de îmbătrânirea fizică datorată relaxării macromoleculare.*

Comparația între durabilitatea PLA hetero-nucleat și nucleat racemic și analiza adecvanței fiecărei din aceste metode, pentru obținerea de variante printabile 3D în repere auto cu viață medie, a fost publicată în [400].

4.2.3 Ranforsare (pg.63-78)

a. Ranforsarea cu $CaCO_3$ și PCL

Analiza comparativă a spectrelor FTIR ale polimerului modificat și cel modificat cu umplutură anorganică și agent de curgere conduce la concluzia că modificarea a generat schimbări spectrale descrise în Tab. A14.7. Se constată ca există argumente care susțin miscibilitatea termodinamică, dar în egală măsură, și argumente conform cărora, această miscibilitate nu este impresionantă.

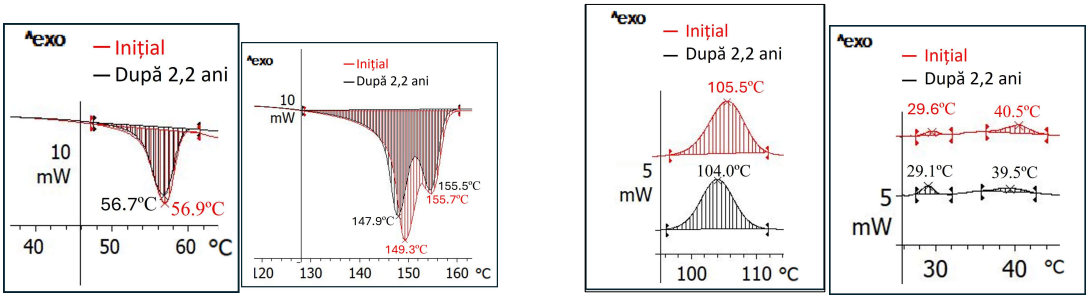
Tab. A14.7. Absorbții FTIR ale bio-hibridului multi-component cu 19% CaCO3 și 7% PCL

Tip modificare pic	**Comp.**	**Număr de undă, cm^{-1}**	**Nr. picuri**
Dispariție	PLA_2	2928 cm^{-1}; 2900 cm^{-1}; 2880 cm^{-1}; 2851 cm^{-1}; 1452 cm^{-1}; 1381 cm^{-1}; 1359 cm^{-1}; 1310 cm^{-1}; 955 cm^{-1}.	9
	$CaCO_3$	2513 cm^{-1}; 1796 cm^{-1}; 1387 cm^{-1}.	3
	PCL	2867 cm^{-1}; 1471 cm^{-1}; 1418 cm^{-1}; 1392 cm^{-1}; 1365 cm^{-1}; 1108 cm^{-1}; 961 cm^{-1}; 934 cm^{-1}; 783 cm^{-1}.	9
Apariție		3677 cm^{-1}; 1018 cm^{-1}; 822 cm^{-1}; 801 cm^{-1}; 689 cm^{-1}; 668 cm^{-1};	6
Deplasate cu mai mult de 10 cm^{-1}	PLA_2	867 cm^{-1} 20 cm^{-1}, H < 40%; 700 cm^{-1} 12 cm^{-1}, H > 57%;	2
	$CaCO_3$	-	0
	PCL	1062 cm^{-1} 20 cm^{-1}, H > 417%.	1
Identice sau deplasate cu mai puțin de 10 cm^{-11}	PLA_2	2995 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 23%; 2945 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H > 10%; 1747 cm^{-1} 5 cm^{-1}, H < 31%; 1266 cm^{-1} 5 cm^{-1}, H < 8%; 1210 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 22%; 1181 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 6%; 1127 cm^{-1}, H < 6%; 1083 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 9%; 1042 cm^{-1} 6 cm^{-1}, H > 13%; 755 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H > 9%.	10
	$CaCO_3$	870 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 78%; 848 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 40%; 712 cm^{-1}, H < 73%;	3
	PCL	2943 cm^{-1} 3 cm^{-1}, H < 81%; 1721 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 72%; 1294 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 47%; 1240 cm^{-1} 3 cm^{-1}, H < 64%; 1171 cm^{-1} 8 cm^{-1}, H > 14%; 1047 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H 137%; 840 cm^{-1} 7 cm^{-1}, H > 20%; 731 cm^{-1} 6 cm^{-1}, H < 66%; 709 cm^{-1} 3 cm^{-1}, H > 38%.	9

Trecerea a 2,2 ani nu determină modificări ale lungimilor de undă la care se produc absorbțiile principale, ci doar într-o măsură relativ redusă, ale intensității acestora. Aceasta comportare demonstrează o miscibilitate parțială a componenților acestui compound, care se păstrează, însă, în timp. Argumente pro miscibilitate termodinamică: apariția de picuri noi, existența de picuri compuse din cele ale componenților individuali, deplasate mai mult sau mai puțin, ceea ce demonstrează modificări mai mult sau mai puțin deplasate, neaparitița pe spectrul compoundului a 2 picuri din PLA, a altor 10 din PCL și 2 din $CaCO_3$.

Argumente împotriva miscibilității termo-dinamice: apariția în spectrul compoundului a unor picuri identice ca lungimi de undă, mai intense sau mai puțin intense. De aceea, se apreciază că amestecul studiat este parțial compatibil termodinamic.

Analiza termică comparativă a bio-hibridului multi-component cu $CaCO_3$ față de PLA nemodificat (Fig.34) indică modificări care vor fi descrise în cele ce urmează.

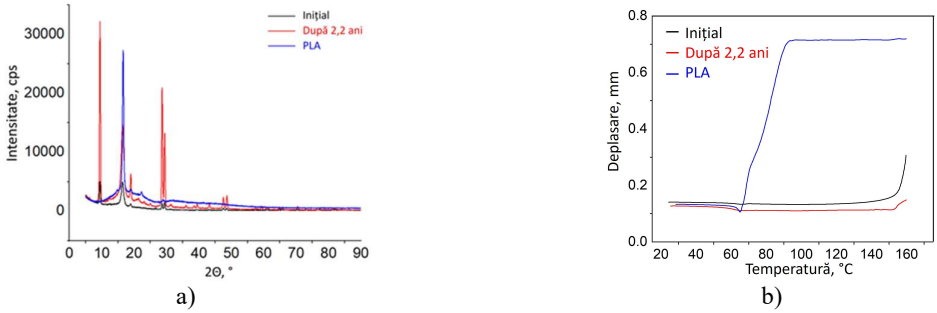


(a) (b)

Fig. 34. Topirea (a) și cristalizarea (b) bio-hibridului multi-component ranforsat cu 19% $CaCO_3$ și 7% PCL

Aceste modificări sunt*:* dispariția cristalizării reci specifice polimerului matrice, topirea în două intervale de temperatură, unul specific PCL cu maxim la 56,9°C și celălalt caracteristic PLA, dar de tip bimodal cu două maxime, unul la 149,3°C și al doilea la 155,7°C; După 4 ani, topirea se desfășoară în două etape, una cu maxim oarecum similar cu valoarea inițială, 56,7°C față de 56,9°C, iar a doua, bimodală, cu maxime la temperaturi ușor mai mici, primul la 147.9°C (față de 149.3°C inițial) și al doilea la 155.5°C (față de 155,7°C inițial); cristalizarea în trei intervale de temperatură, unul peste 100°C, cu maxim la 105,5°C, al doilea cu maxim la 40,5°C și al treilea la 29,6°C. Cristalinitatea scade puțin de la 5,7% la 5%, după trecerea celor 2,2 ani. Schimbarea care se produce este translarea intervalului de topire cu 1,4 ºC-0,2 ºC spre temperaturi mai scăzute, dar creșterea necesarului termic total pentru topire de la 3,6 J/g la 4,5 J/g, și asta mai ales din cauza topirii din intervalul 127-162ºC. Valorile mai mari ale căldurii necesare pentru topire, deși cristalinitatea este mai mică, pot demonstra că în urma trecerii celor 2,2 ani, cristalele au devenit mai uniforme și mai mari. Cristalele mai mari și mai ordonate necesită mai multă energie pentru a rupe forțele intermoleculare puternice care țin structura împreună. Schimbarea care se produce este translarea intervalului de topire cu 1,4 ºC-0,2 ºC spre temperaturi mai scăzute dar creșterea necesarului termic total pentru topire de la 3,6 J/g la 4,5 J/g și asta mai ales din cauza topirii din intervalul 127-162ºC. Valorile mai mari ale căldurii necesare pentru topire, deși cristalinitatea este mai mică, pot demonstra că în urma trecerii celor 2,2 ani cristalele au devenit mai uniforme și mai mari. Cristalele mai mari și mai ordonate necesită mai multă energie pentru a rupe forțele intermoleculare puternice care țin structura împreună.

Difractogramele XRD (Fig. 35a) arată demixări produse în timp, ilustrate de altfel, și din micile diferențe înregistrate între valorile HDT (Fig. 35b) și ale comportării efort-deformare în timp.



a) b)

Fig. 35. Difractogramele XRD (a) și curbele HDT (b) ale PLA și a bio-hibrid multi-component ranforsat obținut prin ranforsarea PLA cu 19% $CaCO_3$ și 7% PCL

Acest compound a avut o comportare relativ convenabilă în timp. Compoziția nu a fost foarte instabilă termodinamic, a avut o bună comportare mecanică pe parcursul celor 2 ani. Cu toate acestea, această formulare nu este adecvată pentru printarea 3D. Chiar imediat după obținere, acest compound s-a topit în două intervale de temperatură, în cel de al doilea, procesul fiind chiar bimodal. De asemenea, cristalizarea a avut loc în 3 intervale de temperatură, plasate între 110°C și 20°C. Acest tip de comportare termică nu este adecvat imprimării 3D, chiar dacă proprietățile mecanice au fost bune și au prezentat constanță în timp. Proprietățile mecanice nu reflectă miscibilitatea termodinamică redusă a componenților. Este posibil ca în cazul acestui compound să se fi atins un nivel de compatibilitate tehnologică care a asigurat comportarea mecanică corespunzătoare timp de 4 ani. Comportarea acestui compound, atât inițială cât și în timp, demonstrează oportunitatea selecțiilor primare de material după morfologia și structura chimică primară și variația acestora în timp, nu după proprietăți mecanice. Acestea pot sa aibă inițial profilul de rupere dorit și să nu varieze în timp, dar proprietățile structurale pot indica, chiar prin valori inițiale, inadecvența pentru prelucrarea în produs finit printr-o anumită tehnică sau pentru o anume aplicație.

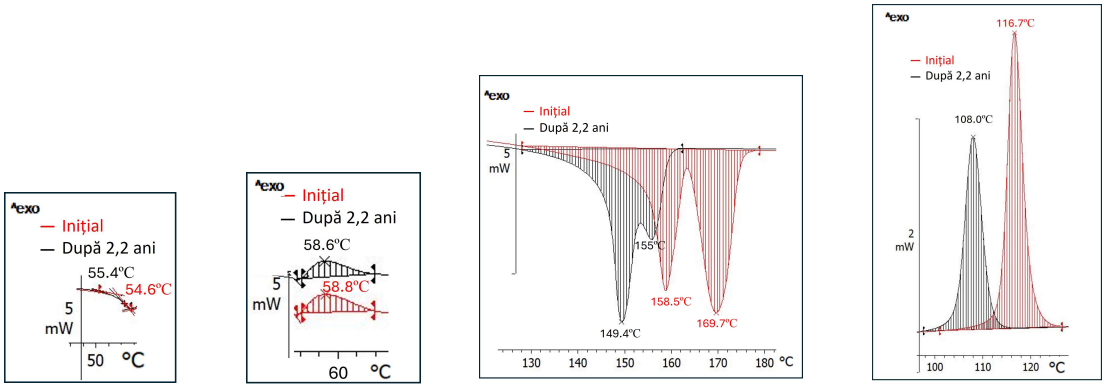
b) Ranforsarea cu talc

PLA a fost compoundat în topitură cu PCL și talc în două variante, și cu PCL, talc și un AN în a treia variantă. Bio-hibridele astfel obținute au fost caracterizate morfo-structural (FTIR, analiză termică, XRD, SEM) și funcțional (HDT, densitate, duritate, proprietăți mecanice estimate calitativ), inițial și după 2,2 ani. Menținerea proprietăților în timp a fost analizată prin examinarea îmbătrânirii fizice, definită ca totalitatea transformărilor generate de relaxarea macromoleculelor în faza amorfă și/sau de defectele cristalelor (puncte de întrerupere ale structurii cristaline ideale). Îmbătrânirea fizică modifică proprietățile morfo-structurale și funcționale și are loc ca o tranziție în timp de la o stare energetică, instabilă termodinamic, la o stare mai puțin energetică, stabilă termodinamic. Din cauza îmbătrânirii fizice, utilizarea polimerilor ca și componente structurale în domeniul auto, de exemplu, sau în electronică, nu este posibilă.

În cazul polimerilor semicristalini, intensitatea picurilor FTIR este direct legată de gradul de cristalinitate și de precizia aranjării macromoleculare în interiorul cristalelor. Este, de asemenea, cunoscut faptul că interacțiunile puternice, care indică o compatibilitate a componenților, reduc gradul de ordine al cristalizării, generând intensități mai mici ale picurilor. În teză, se prezintă cele două tipuri de bio-hibride: unul cu o cantitate redusă de PCL, de 3,5%, și altul cu 16% PCL.

Compound cu 3,5 % PCL

Rezultatele descrise în teză demonstrează că bio-hibridul cu 3,5% PCL prezintă compatibilitate parțială și o posibilă miscibilitate parțială. Pe parcursul celor 2,2 ani, macromoleculele sale tind spre o stare de echilibru termodinamic adică compoundul îmbătrânește fizic. Si în acest caz, deși comportarea mecanică de durată și valoarea HDT au fost corespunzătoare, compoundul nu este adecvat printării 3D din cauza topirii aproape bimodală a compoundului inițial, într-un interval larg de temperatură, de la 130°C până la 180°C (Fig. 40).



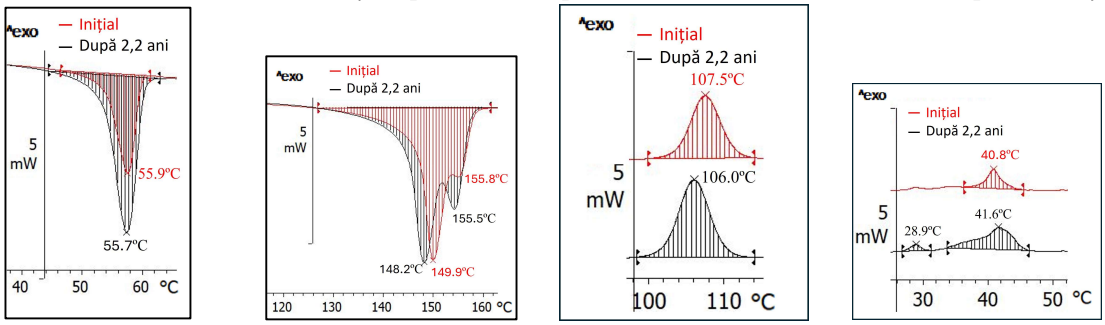
(a) (b) (c) (d)

Fig. 40. Tranziție vitroasă (**a**), cristalizare rece (**b**), topire (**c**) și cristalizare prin răcire a bio-hibridului multi-component cu 3.5% PCL și 27,5% talc.

În plus compoundul nu este adecvat prelucrării în repere auto cu viață medie, întrucât nu este stabil termodinamic. Concluzia generală legată de acest compound este aceea că, este posibil ca la compoundarea în topitură să se fi realizat o compatibilizare tehnologică care a asigurat o comportare mecanică corespunzătoare timp de 2 ani.

Compound cu 16 % PCL

În teză se demonstrează că și în compoundul cu talc și 16 % PCL, componenții manifestă o miscibilitate termodinamică redusă. Topirea este mono-modală cu umăr, care în timp suportă o oarecare splitare (Fig.44). Deși comportarea mecanică în timp este corespunzătoare, compoundul manifestând o stabilitate termodinamică relativ corespunzătoare, acesta nu este adecvat printării 3D datorită comportării termice care, ca tendință, nu s-a modificat în perioada de stabilitate a comportării mecanice. Este posibil ca și în cazul acestui compound, la compoundarea în topitură să se fi realizat compatibilizarea tehnologică a componenților, care a asigurat comportarea mecanică corespunzătoare. Și din aceste rezultate s-a impus concluzia că estimarea duratei de viață după datele comportării mecanice, nu este cea mai inspirată soluție.



(a) (b) (c) (d)

Fig. 44. Topirea (**a**,**b**) și cristalizare (**c**,**d**) bio-hibridului multi-component obținut prin modificarea PLA cu 16% PCL și 20% talc.

Prin urmare formulările cu o cantitate mică de PCL (0,6–0,8%), indiferent de cantitatea de talc (13–42%), nu și-au menținut proprietățile în timp, în timp ce bio-hibridele cu conținut mai mare (4–21%), nu și-au pierdut proprietățile timp de cel puțin 2,2 ani.

Compound cu 40 % talc, 3,5% PCL, 3% agent de nucleere (AN)

Analiza spectrelor FTIR inițiale și după 2 ani (tabelul A14.15) a demonstrat un grad de miscibilitate important întrucât cele zece picuri ale bio-hibridului rezultă în principal din interacțiunile dintre PLA (matrice) și ceilalți trei componenți, prin combinații între doi, trei sau toți componenții compoundului. Singurul pic al bio-hibridului care aparține unui component este cel de la 3676 cm^{-1}, care probabil provine de la talc. Picul de la 1014 cm^{-1} nu se regăsește la niciunul dintre componenți. Aceste rezultate par să indice o compatibilitate îmbunătățită și, posibil, miscibilitate între componenții acestui bio-hibrid. Aceeași concluzie s-a tras și din analiza difractogramelor XRD (Fig. 39c). Din cele 35 de picuri de difracție diferite ale componenților, doar 4 apar în bio-hibrid, 3 la unghiuri diferite de cele ale componenților și unul dintre ele identic cu cel al PLA la 2θ de 23°. Acest lucru înseamnă că, în timpul procesului de compoundare în topitură, componenții și-au pierdut integritatea și au generat o morfologie nouă cu o cristalinitate de 19%, conținând cristale polimorfe.

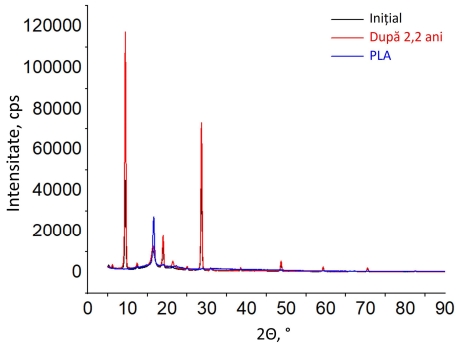
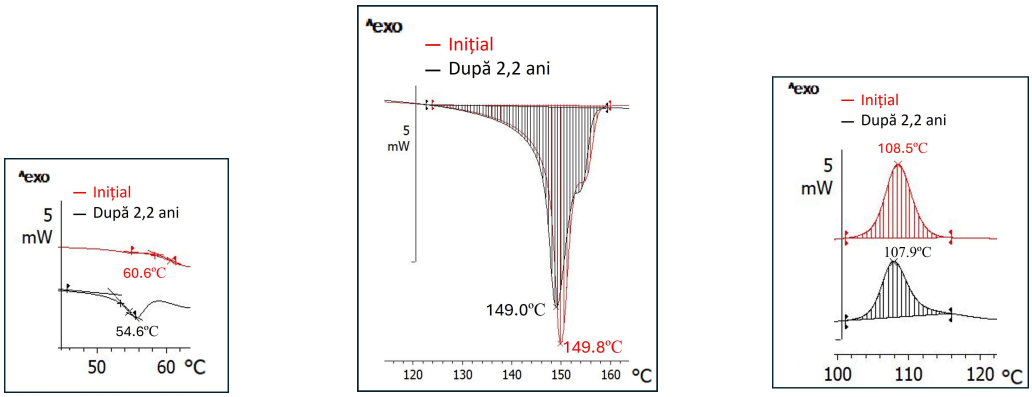


Fig. 39.c. Difractograma XRD a bio-hibridului multi-component cu 3,5% PCL, 40% talc și 3% AN

Comportarea termică (Fig.46) a acestui compound susține concluziile analizei de structură chimică și morfologică. Dacă PLA nemodificat are Tg de 61,7 °C și o cristalinitate de 0,8%, compoundul are Tg de 54,6 °C și o fază cristalină de 19,3% care se topește în mod monomodală, pe un interval mult mai îngust, de la 130 °C la 159 °C, cu un maxim la 149,8 °C și un mic umăr la 154 °C, necesitând 17,9 J/g pentru topire. Micul umăr de pe endoterma de topire este ușor de corectat prin ajustarea formulării. Cristalizarea este, de asemenea, monomodală și are loc într-un interval mai îngust de 15 °C, între 116 °C și 101 °C, cu un maxim la 108,5 °C și o eliberare de 15,8 J/g. Se observă că dispariția picurilor de topire ale PCL și PLA reprezintă o dovadă a compatibilității avansate și chiar a miscibilității între componenții acestui bio-hibrid

Tabelul A14.15. Absorbții FTIR bio-hibridului multi-component cu 3,5% PCL, 40% talc și 3% AN

Tip modificare pic	**Comp.**	**Număr de undă, cm^{-1}**	**Nr. picuri**
Dispărute	PLA	2995 cm^{-1}; 2945 cm^{-1}; 2928 cm^{-1}; 2900 cm^{-1}; 2880 cm^{-1}; 2851 cm^{-1}; 1452 cm^{-1}; 1381 cm^{-1};1359 cm^{-1}; 1310 cm^{-1}; 1266 cm^{-1}; 1042 cm^{-1}; 955 cm^{-1}; 867 cm^{-1}; 755 cm^{-1}; 700 cm^{-1}	16
	PCL	2943 cm^{-1}; 2867cm^{-1}; 1471 cm^{-1}; 1418 cm^{-1}; 1392 cm^{-1}; 1365 cm^{-1}; 1294 cm^{-1}; 1240 cm^{-1}; 1062 cm^{-1}; 961 cm^{-1}; 934 cm^{-1}; 840 cm^{-1}; 783 cm^{-1}	13
	Talc	1671 cm^{-1}; 1448 $cm^{-1;}$ 940 cm^{-1}	3
	AN	3070 cm^{-1}; 2957 cm^{-1}; 1722; cm^{-1} 1601 cm^{-1}; 1441 cm^{-1}; 1428 cm^{-1}; 1322 cm^{-1}; 1219 cm^{-1}; 1196 cm^{-1}; 1098 cm^{-1}; 988 cm^{-1}; 963 cm^{-1}; 932 cm^{-1}; 917 cm^{-1}; 887 cm^{-1}; 875 cm^{-1}; 851 cm^{-1}; 782 cm^{-1}; 764 cm^{-1}; 623 cm^{-1}	20
Apărute		1014 cm^{-1}	
Deplasate cu mai mult de 10 cm^{-1}	PLA	-	-
	PCL	1721 cm^{-1} 29 cm^{-1}, H < 60%; 1171 cm^{-1} 10 cm^{-1}, H < 40%; 1108 cm^{-1} 10 cm^{-1}, H > 13%; 1047 cm^{-1} 38 cm^{-1}, H > 53%; 731 cm^{-1} 25 cm^{-1}, H < 53%	5
	Talc	1067 cm^{-1} 18 cm^{-1}, H > 94%; 729 cm^{-1} 27 cm^{-1}, H < 10%; 664 cm^{-1} 21 cm^{-1}, H < 88%	3
	AN	1734 cm^{-1} 16 cm^{-1}, H identic; 1139 cm^{-1} 42cm^{-1}, H < 19%; 1117 cm^{-1} 11 cm^{-1}, H < 18%; 1048 cm^{-1} 37cm^{-1}, H < 12%;	4
Identice sau deplasate cu mai puțin de 10 cm^{-1}	PLA	1747 cm^{-1} 3 cm^{-1}, H < 55%; 1210 cm^{-1} H < 44%; 1181 cm^{-1} H < 51%; 1127 cm^{-1} 1 cm^{-1}, H < 45%; 1083 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 57%	5
	PCL	709 cm^{-1} 7 cm^{-1}, H <38%	1
	Talc	3674 cm^{-1} 2 cm^{-1}, H < 91%	1
	AN	1210 cm^{-1} H < 67%; 751 cm^{-1} 5 cm^{-1}, H < 72%; 720 cm^{-1} 4 cm^{-1}, H < 64%; 676 cm^{-1} 9 cm^{-1}, H < 29%	4



(a) (b) (c)

Fig. 1. Tranziție vitroasă (**a**), topire (**b**), și cristalizare (**c**), valori inițiale și după 2,2 ani ale bio-hibridului multi-component obținut prin modificarea PLA cu 3,5% PCL, 3% AN și 40% talc

HDT a fost de 145 °C, comparativ cu 65 °C pentru PLA nemodificat (**Error! Reference source not found.**), densitatea de 1,510 g/cm³, duritatea 95°Sh A, iar compoundul a rezistat mecanic timp de 2,2 ani (Tab. A17.3).

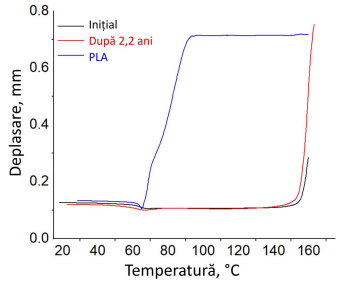


Fig. 41 Curba HDT a bio-hibridului multi-component cu 3,5% PCL, 40% talc și 3% AN

Tabelul A0.1. Comportare mecanică după 2,2 ani a bio-hibridului cu 3,5 PCL, 40% talc și 3% AN

Comportare mecanică estimată după 2,2 ani	
Test	**3,5 PCL 40% talc 3% AN**
Rezistență la flexiune	DA
Rezistență la șoc	DA

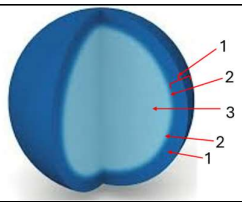
Această compoziție are o compatibilitate ridicată și chiar un anumit grad de miscibilitate, ceea ce asigură stabilitatea termodinamică pe parcursul a 2,2 ani. Deși morfologia acestui bio-hibrid este încă multifazică, aceasta este stabilă în timp. Este posibil ca cristalizarea, datorată nucleerii macromoleculelor de PLA, pe de o parte, în jurul particulelor de talc și, pe de altă parte, în jurul agentului de nucleere, să fi diminuat surplusul de energie al fazei amorfe prin formarea de noi cristale și, astfel, să fi asigurat un comportament în timp relativ constant. Acest bio-hibrid este, prin urmare, compatibil cu aplicațiile imprimate 3D cu durată de viață medie. Există multe soluții pentru a îmbunătăți comportamentul pe termen lung al acestor bio-hibride. Datele privind îmbătrânirea fizică și stabilitatea termodinamică ajută la susținerea predicției duratei de viață a bio-hibridelor pe baza modelelor de simulare moleculară și a metodelor statistice avansate, cu ajutorul inteligenței artificiale. Prin studiul de ranforsare efectuat, s-a identificat dependența dintre îmbătrânirea fizică a bio-hibridelor PLA-talc-PCL, obținute prin compoundare în topitură de gradul de miscibilitate, și identificarea unei formulări cu o temperatură de deformare sub sarcină (HDT) de interes practic, care să fie stabilă termodinamic timp de cel puțin doi ani. Prin compoundarea în topitură a PLA cu PCL și talc, s-au obținut bio-hibride parțial miscibile sau foarte slab miscibile, cu morfologie multifazică, polimorfă, care pe parcursul celor 2,2 ani de testare s-au dovedit a fi extrem de instabile termodinamic. Îmbătrânirea fizică a bio-hibridului cu 16% PCL s-a datorat relaxării macromoleculelor în zonele amorfe (cristalinitate inițială 5% și 6,8% după 2,2 ani), în timp ce pentru bio-hibridul cu 3,5% PCL, aceasta s-a datorat defectelor cristalelor (cristalinitate inițială 29,7% și 23,4% după 2,2 ani). În ambele cazuri, îmbătrânirea fizică are o a doua cauză, și anume instabilitatea termodinamică a PLA. Instabilitatea termodinamică a acestor două bio-hibride le face incompatibile cu articolele imprimate 3D destinate aplicațiilor cu durată de viață medie. Utilizarea unui AN în formularea cu PLA, PCL și talc a condus la un bio-hibrid cu un singur pic de topire monomodală într-un interval îngust

de temperatură, ceea ce înseamnă o bună miscibilitate la nivel molecular, stabilitate termodinamică pe parcursul a 2,2 ani și chiar anularea instabilității induse de PLA. În această formulare, efectul pozitiv de compatibilizare al PCL, care a asigurat o bună miscibilitate la interfață, s-a adăugat rolului de nucleere al talcului, în conjuncție cu cel al compusului sulfonat (AN), pentru un control suplimentar al cristalinității. În acest fel, a fost posibilă eliminarea surplusului de energie conținut în faza amorfă și transformarea cristalelor defecte în cristale omogene de dimensiuni mici. Cristalinitatea inițială a acestui bio-hibrid a fost de 19% și a rămas 19% după 2,2 ani. Această morfologie a asigurat un comportament constant al bio-hibridului în timp. Îmbătrânirea fizică a bio-hibridelor a depins de formulare prin cantitatea de PCL, distribuția dimensiunii particulelor de talc, prezența sau absența agentului de nucleare în formulare, precum și de disponibilitatea macromoleculelor de PLA de a se relaxa în timp. Este posibil ca, pe lângă efectul de nucleere al particulelor mici de talc, particulele mai mari să fi exercitat o influență de ranforsare, care nu a fost încă investigată. Fiind fiabile, chiar dacă sunt complexe și necesită mult timp pentru a fi estimate, datele privind stabilitatea termodinamică ajută la prezicerea duratei de viață a compoundurilor, folosind modele de simulare moleculară și metode statistice avansate. Inteligența artificială ajută la modelarea, prezicerea și înțelegerea mecanismelor complexe implicate în îmbătrânirea fizică specifică polimerilor care există într-un echilibru termodinamic de sarcină energetică minimă. *Rezultatele din acest capitol au fost publicate în* [182].

4.2.4 Controlul energiei de rupere (pg. 79-84)

PLA a fost modificat cu elastomerul MBS cu morfologie shell-core și straturi cu structură chimică astfel concepută, încât să poată asigura rezistența acestor particule la dispersarea în matricea topită, compatibilă cu aceasta și să preia elastic forța deformatoare care poate acționa asupra compoundului rezultat (tabel 24).

Tab. 24. Forma particulelor de MBS, absorbțiile FTIR ale fiecărui strat, și dimensiunile acestora [452], [453]

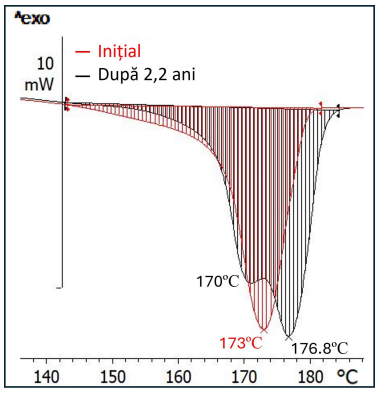
Coaja/Shell : Metil metacrilat sau metil metacrilat grefat copolimerizat cu o fracție controlată de stiren. Asigură rezistența particulei, adeziune fizică cu polimerul matrice, dispersabilitate bună în aceasta (*Strat 1)*	**Strat intermediar elastomeric din PB sau SBR (soft shell);** prima absorbție a șocului, previne ruperea casantă și determină rezistența la curgere superioară *(Strat 2)*	**Miez (inner hard core): PMMA reticulat sau copolimer bogat în nuclee de stiren** Copolimer stiren-metil metacrilat. Uneori copolimer acrilat de etil-alil metacrilat. Strat intermediar pentru adeziune și transferul stresului între core și shell *(Strat 3)*
a) Forma particulelor		
		
b) Structura chimică (Absorbții FTIR specifice fiecărui strat)		
2950 cm^{-1} – 2990 cm^{-1} Vibrație de întindere -CH_3	2800 cm^{-1} -2950 cm^{-1} Vibrații C-H alifatic	3025 cm^{-1}- 3060 cm^{-1} Întindere C-H aromatic
1725 cm^{-1} – 1730 cm^{-1} Vibrație de întindere C=O	1640 cm^{-1} Întindere C=C	1601 cm^{-1}, 1493 cm^{-1}, 1452 cm^{-1} Schelet inel aromatic (C=C)
1140 cm^{-1}-1250 cm^{-1} Vibrație de întindere C-O-C	966 cm^{-1} Def. Trans 1, 4 butadiena	699 cm^{-1} și 758 cm^{-1} Def. În afara planului a inelului benzenic
-	911 cm^{-1} Def. Vinil (1,2 -adiție)	-
c) Dimensiuni straturi		
10-50 nm	150-350 nm	-
10 -50%	50 – 90%	10 -20%

Datele din tabelul A14.17 care conține date prelucrate ale interpretării spectrelor FTIR inițiale și după 2 ani ale acestui compound, demonstrează că MBS este compatibil cu matricea de PLA și că particulele de elastomer sunt relative uniform distribuite în aceasta.

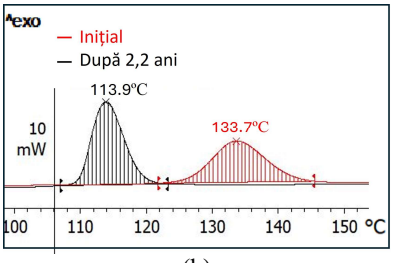
Tabelul A14.17. Modificări spectrale ale bio-hibridului bi-component cu 23% MBS după 2,2 ani

Nr.	Absorb., cm^{-1}	Atribuiri	Intensitate, a.u.		↑↓,% după 2,2 ani	Deplasare după 2,2 ani, ←, →
			Inițial	După 2,2 ani		
1	3679	Dispersie MBS în PLA	0,006	Dispare	-	-
2	2997	Creștere cristalinitate matrice	0,026	0,015	↓42,30	←1 cm^{-1}
3	2961	Interacțiuni la interfața MBS-PLA	0,034	Dispare	-	-
4	2946	Schimbare în mediul chimic al lanțurilor de PLA din cauza MBS	0,033	Dispare	-	-
5	2922	Caracterizează polibutadiena. Indică reușita compoundării	0,030	0,040	↑33,33	←1 cm^{-1}
6	2850	Interacțiuni la interfața PLA-MBS	0,016	0,025	↑56,25	←3 cm^{-1}
7	1752	MBS zona de interfață cu zonele amorfe din PLA	0,480	0,120	↓75	←3 cm^{-1}
8	1452	Dispunere relativ ordonată a MBS în matrice și creșterea ușoară a cristalinității.	0,130	0,080	↓38,46	-
9	1381	Creșterea ordinii lanțurilor macromoleculare determinate de MBS	0,105	0,060	↓42,86	-
10	1358	Ordonarea lanțurilor de PLA în jurul particulelor MBS	0,120	0,080	↓33,33	-
11	1261	Ordonarea lanțurilor de PLA în jurul particulelor de MBS	0,120	Dispare	-	-
12	1211	Demonstrează miscibilitatea dintre lanțurile PLA și stratul exterior al particulelor de MBS	0,250	0,070	↓72	←1 cm^{-1}
13	1180	Interacțiuni fizice între PLA și MBS. Cristalinitate.	0,440	0,180	↓59,09	-
14	1127	Interacțiuni între matrice și modificator	0,350	0,140	↓60	-
t	1083	Interacțiuni între matrice și modificator	0,740	0,240	↓67,57	1 cm^{-1}→
16	1042	Compatibilitate PLA cu MBS	0,490	0,150	↓69,39	1 cm^{-1}→
17	967	Dispersie MBS în matrice	0,100	Dispare	-	-
18	912	Matrice ordonată de MDS cu favorizarea cristalizării α	0,065	0,040	↓93,85	←10 cm^{-1}
19	870	Cristale α formate sub acțiunea MBS	0,125	0,070	↓44	-
20	845	Ordonare cristalină sub	0,065	Dispare	-	-
21	802	Formare cristale α datorită prezenței MBS	0,140	Dispare	-	-
22	756	Ordonare macromolecule PLA indusă de MBS	0,150	0,080	↓46,67	1 cm^{-1}→
23	699	Prezența stirenului. Indică dispersia MBS în matrice	0,165	0,075	↓54,55	-
24	670		0,110	Dispare	-	-

Comportarea termică inițiala și cea la 2,2 ani este prezentată în Fig.49. Modificarea cu MBS a condus la creșterea maximului de cristalizare de la 113,5°C pentru PLA la 133,7°C, fapt datorat formării de cristale cu dimensiuni mai mari, nu a unei cristalinități ridicate, așa cum indică valorile entalpiei de cristalizare, mai mici decât pentru PLA nemodificat. După 2,2 ani, maximul de cristalizare scade cu 22,2°C, și a fost înregistrat la 113,9 °C, aproape ca în polimerul matrice . Această comportare poate sugera formarea în timp a unei structuri cristaline apropiate PLA din cauza trecerii cristalelor meta-stabile în variante stabile, fără însă a genera variații importante ale cristalinității totale. Aceste concluzii sunt susținute de difractogramele PLA modificat cu MBS, înregistrate inițial și după 2,2 ani. După 2,2 ani principala difracție s-a produs la 2θ de 22° ca și în cazul polimerului matrice (Fig.50). Densitatea acestui compound este 1,21 g/cm^3 inițial și 1,22 g/cm^3 după 2,2 ani, acesta rezistând mecanic după 4 ani (Tab. A.17.4).



(a)



(b)

Fig. 49. Topirea (a) și Cristalizarea(b) bio-hibridului bi-component obținut prin modificarea PLA cu 23% MBS, inițial și după 2,2 ani

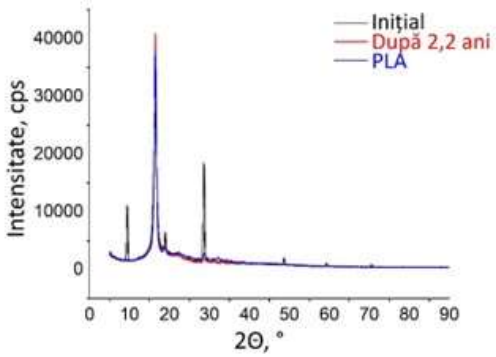


Fig. 50. Difractograma XRD a PLA modificat cu MBS, inițial și după 2,2 ani

Tabelul A17.4. Comportare mecanică după 4 ani a bio-hibridului bi-component cu 23% MBS

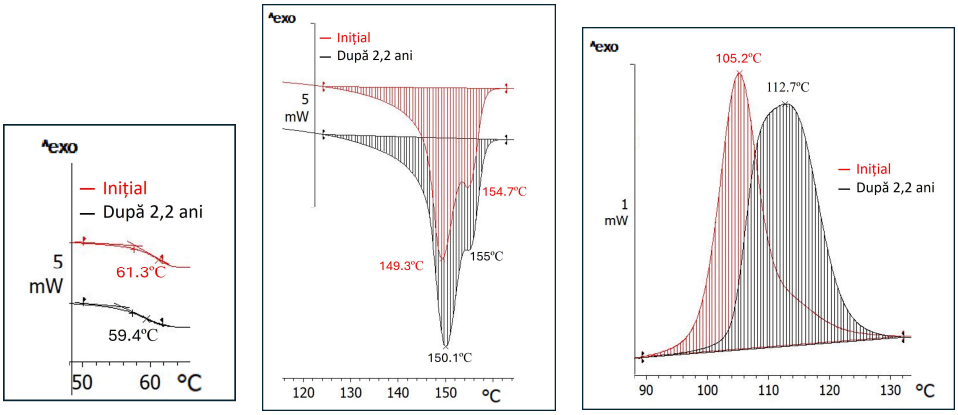
Comportare mecanică estimată după 4 ani	
Test	**4 ani**
Rezistență la flexiune	DA
Rezistență la șoc	DA

Rezultatele obținute demonstrează că MBS este un bun modificator pentru controlul energiei de rupere. Acest modificator are o miscibilitate suficientă cu PLA pentru a asigura o topire monomodală, atât inițial cât și după 2,2 ani, de interes pentru printarea 3D repere cu viață medie. Formularea necesită însă îmbunătățiri pentru îngustarea intervalului de topire și pentru diminuarea procentului cristalelor meta-stabile care în timp trec în cristale stabile.

4.2.5 Formulare multi-componentă pentru controlul ruperii și stabilității termice

Spectrele FTIR și interpretarea acestora din punct de vedere a miscibilității, disepersabilității în matrice și a comportării în timp a acestui amestec indică o bună miscibilitate termodinamică a componenților și o bună stabilitate termodinamică în timp (Tab. A14.19). Formularea folosită schimbă total comportarea termică a PLA (Fig. 53). Dacă acesta, inițial, pe lângă topirea monomodală, cu maxim la 153,2° are și o cristalizare rece din cauza modificării multi-componente, aceasta este tot monomodală, cu un maxim principal la 149,3°C și un mic umăr la 154,7°C, dar pierde cristalizarea rece. Cristalizarea rece a PLA indică trecerea polimerului de la o stare amorfă dezordonată la una ordonată cristalină prin reîncălzire la o temperatură mai mare decât cea de tranziție sticloasă, dar mai mică decât cea de topire. După 4 ani, polimerul matrice păstrează cristalizarea rece, dar cu maxim la 113°C și se topește bimodal cu un maxim la 156°C și altul la 169°C. După 2,2 ani, amestecul multi-funcțional păstrează topirea monomodală care are maximul la 150,1°C, dar umărul inițial a devenit mai mic și are loc la 155°C. Aceasta înseamnă că, spre deosebire de polimerul matrice, acest amestec multi-funcțional este stabil termodinamic în timp. Dacă polimerul matrice are un conținut de fază cristalină redus, de 0,8%, din cauza modificării fizice, acest conținut crește la 27%, inițial și la 31,1% după 2,2 ani, ceea ce înseamnă că în timpul celor 2,2 ani, procesul de cristalizare a continuat așa cum demonstrează și valorile entalpiei de cristalizare. Continuarea

cristalizării poate fi datorată și polimerului matrice, întrucât în timp, cristalinitatea acestuia a crescut. Spre deosebire de acesta, care cristalizează continuu între 168°C și 66°C, cu numeroase maxime mici, compoundul multi-component prezintă un singur maxim de cristalizare la 112°C, într-un interval destul de larg, ceea ce înseamnă cristale cu dimensiuni destul de diferite. În timp, morfologia XRD se modifică ușor cu păstrarea caracteristicilor compoundului inițial, dar cu scăderea în intensitate a difracțiilor și cu apariția unor difracții noi, care indică ordonarea fazei amorfe (Fig. A15.1). Compoundul a avut un HDT inițial de 140°C, iar după 2.2 ani, de 135°C. În lucrările viitoare, formularea acestui compound va fi îmbunătățită pentru îngustarea intervalului de temperatură în care are loc topirea și eliminarea umărului de topire de la 154,7°C.



(a) (b) (c)

Fig. 53. Tranziție vitroasă (a), Topire (b) și Cristalizarea (c) bio-hibridului multi-component obținut prin modificarea PLA cu 12% talc, 4% AN și 4% MBS, inițial și după 2,2 ani

Compoundul inițial a avut un HDT inițial de 135^{0}C, care a fost aproximativ constantă în timp (Fig.54), și o bună comportare mecanică (Tab.A17.5).

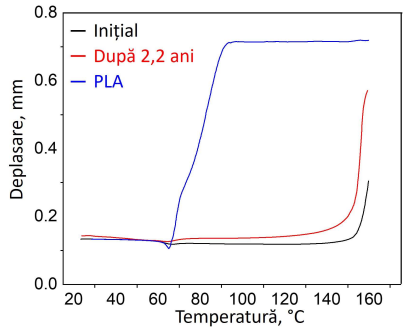


Fig. 54. Curba HDT pentru PLA modificat cu 12% talc, 4% AN și 4% MBS

Tab. A17.5. Comportare mecanică după 2,2 ani a bio-hibridului multi-component cu 12% talc, 4% AN și 4% MBS

Comportare mecanică estimată după 2,2 ani	
Test	**2,2 ani**
Rezistență la flexiune	DA
Rezistență la șoc	DA

Prin urmare, acest compound a demonstrat o bună miscibilitate a componenților, a fost relativ stabil termodinamic în timp și a avut o comportare termică de interes pentru printarea 3D. De aceea, a fost selectat pentru experimentare la scară.

4.3 Realizarea la scară a compoundurilor selectate. Obținere filamente. Printare 3D. Caracterizare filamente (pg. 89-95)

Rezultatele de transpunere la scară a compoundării (Fig. 55), transformării acestora în filamente (Fig. 56) și testarea printabilității 3D a filamentelor realizate industrial au fost foarte bune. Filamentele au avut (Fig. 60) performanță funcțională comparabilă cu a unor compounduri similare, comercializate în prezent.

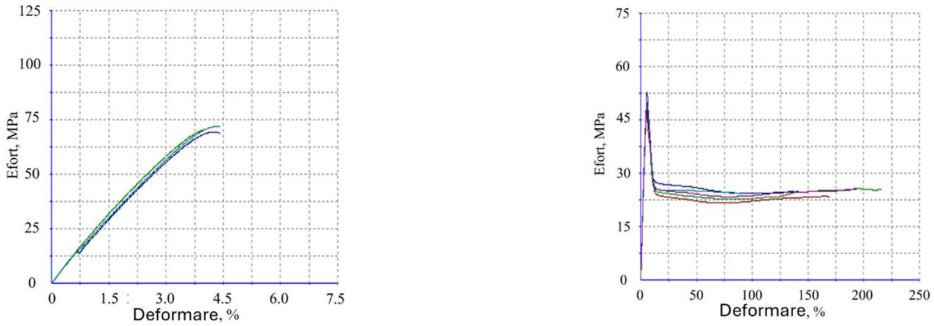


a) b) c)

Fig. 55. PLA granule primare (a) și modificate conform formulărilor selectate (cu rezistență termică (b) și cu rezistență la șoc (c)) realizate prin transpunere la scara



Fig. 56. Filamentele obținute din granulele realizate industrial



a) PLA_1(martor) b) PLA_1 modificat (rupere controlată)

Fig. 60. Compararea formei curbelor efort-deformare pentru PLA nemodificat (a) cu cele pentru cel modificat cu MBS realizat industrial

4.4 Controlul instabilităților termodinamice induse la modificarea PLA (pg.95-108)

Lucrările efectuate au demonstrat că aplicațiile de durată ale compoundurilor polimerice depind de stabilitatea termodinamică specifică. Capitolul detaliază posibilitățile de diminuare a acestora cu referire la fiecare tehnică de control a proprietăților funcționale ale PLA.

4.5 Modelarea rezultatelor experimentale. Durata de viață. Inteligența artificială. Lucrări viitoare (pg.109-111)

Rolul inteligenței artificiale în procesele de modificare fizică a polimerilor sunt legate de predicția proprietăților de interes funcțional, optimizarea formulărilor, modelarea proceselor de cristalizare și a celor de îmbătrânire fizică (în timp), predicția comportării la imprimare 3D. Cu alte cuvinte, scopul IA este să proiecteze pornind de la un PLA casant, un tip de PLA printabil 3D, în componente cu viață medie destinate industriei auto. Folosirea IA este o tehnologie cu mai multe nivele, care utilizează sisteme neuronale artificiale cu percepție multiplă (cea mai potrivită-Multilayer Perception) și care combină învățarea automată, cu rezultatele experimentale și priceperea omului, folosind multipli "arbori de decizie". IA va ști să modeleze foarte bine interacțiunile ne-lineare dintre component, pentru care este necesară o putere de calcul foarte mare[540]. Rețelele neuronale artificiale (RNA) sunt folosite pentru optimizări avansate. Acestea se pot combina cu algoritmi genetici (AG). RNA învață relația compoziție-proprietăți, iar AG creează milioane de combinații posibile între componenți. Se poate identifica pe această cale, formularea optimă cu proprietăți funcționale, aparent imposibil de obținut prin experiment concret. Fiind o estimare sigură, deși complexă și consumatoare de timp, datele de stabilitate termodinamică ajută la predicția duratei de viață a compoundurilor care au la bază modele de simulare moleculară și metode statistice avansate. IA ajută la modelarea, predicția și înțelegerea mecanismelor complexe implicate în îmbătrânirea fizică datorată

tendinței polimerilor de atingere a echilibrului termodinamic de încărcare energetică minimă. Pentru analiza mecanismelor intrinseci implicate, la nivel molecular în îmbătrânirea fizică a polimerilor se folosesc metode de simulare moleculară simulate cu ajutorul IA. Altfel, metodele tradiționale sunt cu totul insuficiente. Cu ajutorul modelelor IA predictive se pot identifica legăturile complexe dintre procesele posibile de dezvoltat, în cursul îmbătrânirii, schimbările structurale și evoluția proprietăților. Tot cu ajutorul IA, se pot prelucra rezultate experimentale complexe și identifica în acest mod, mecanismele de recuperare a echilibrului termodinamic etc. și înțelege în acest fel, influența factorilor termodinamici asupra îmbătrânirii fizice. Pe scurt, îmbătrânirea fizică reprezintă încercarea materialului de a atinge stabilitatea termodinamică, iar inteligența artificială este un instrument pentru a modela și prezice acest fenomen complex.

Acestea se vor concentra pe îmbunătățirea durabilității bio-hibridelor multi-componente, estimarea duratei de viață din datele de îmbătrânire fizică acumulate, urmate de parcurgerea fazelor experimentale specifice unei fabricații de compounduri durabile, printabile 3D, în vederea obținerii de componente pentru industria auto. Creșterea durabilității bio-hibridelor multi-componente se poate face prin experimentare empirică sau prin modelarea asistata de IA a rezultatelor obținute în studiul de îmbătrânire fizică efectuat. În ansamblu, se stabilește fluxul lucrărilor care mai trebuie parcurs până la fabricația industrială a unui PLA cu durabilitate crescută, pentru imprimarea 3D a unor componente auto cu durata de viață medie.

5. Concluzii (pg.111-114)

i. *Actualitatea, relevanța științifică a tezei și impactul rezultatelor acesteia;* Subiectul tezei face parte dintr-o tematică foarte actuală și de perspectivă atât științifică, cât și practică, întrucât este legat de creșterea durabilității acidului polilactic (PLA) în scopul utilizării la printarea 3D a unor repere folosite în industria de autovehicule. Domeniul este foarte actual, întrucât, perspectiva 2050 pentru producția de autovehicule este de scădere a greutății acestora prin creșterea cantităților de materiale plastice încorporate, iar între acestea, au prioritate cele cu conținut de polimeri de proveniență regenerabilă, dintre care, explicit PLA și cele reciclate din produse post consum. Interesul științific este legat de metodele de creștere a stabilității termodinamice a PLA, de atingere a echilibrului termodinamic pe durate îndelungate, ceea ce deschide posibilitatea estimării duratei de viață în baza datelor de îmbătrânire fizică, nu doar a celor de degradare chimică așa cum se procedează în prezent. Mai mult, în lucrări viitoare, rezultatele de îmbătrânire fizică vor fi modelate matematic și folosite pentru estimarea duratei de viață cu ajutorul inteligenței artificiale.

ii. *Caracterul de prezentare al conținutului tezei de doctorat*;
Teza de doctorat contribuie la dezvoltarea domeniului științelor inginerești prin contribuțiile legate de metodele de creștere a stabilității termodinamice a PLA, a modificării caracterului ruperii acestui polimer, din casant în ductil, și a creșterii temperaturii de deformare sub sarcină cu 60^0C-70^0C. Variantele transpuse la scară au avut rezistența la șoc de 5-7 J/cm^3 și alungirea la rupere de la 5-7% până la 400%, în funcție de formulare și aplicabilitate. Prin studiile de stabilitate termodinamică, rezultatele tezei deschid calea estimării duratei de viață, cu ajutorul modelării matematice și folosirea inteligenței artificiale, din date de îmbătrânire fizică, nu chimică așa cum sunt se întâmplă de cele mai multe ori, în prezent, în domeniu. Nu în ultimul rând, rezultatele tezei contribuie la dezvoltarea industriei auto prin trei noutăți, prima legată de folosirea de piese printate 3D, a doua că aceste piese sunt realizate dintr-un polimer de proveniență regenerabilă și a treia că aceste piese pot fi din categoria celor cu viață medie.

iii. *Abordarea critică independentă a doctorandului în prezentarea ipotezelor / întrebărilor de cercetare și a obiectivelor specifice ale cercetării;*
Teza are un caracter aplicativ-inovativ, întrucât vizează în primul rând, realizarea unor materiale pentru industria auto care, în perspectiva 2050, se preconizează să fie folosite în cantități crescute de materiale pe bază de polimeri de proveniență regenerabilă. În al doilea rând, caracterul aplicativ-inovativ este dovedit de concentrarea cercetărilor pe modificarea unui polimer de proveniență regenerabilă de interes pentru domeniul autovehiculelor în perspectiva 2050, și anume acidul polilactic (PLA), menționat în majoritatea lucrărilor de prognoză. Cea de-a treia dovadă că lucrările au caracter aplicativ-inovativ este

aceea că variantele de PLA modificate conform soluțiilor elaborate în teză vor putea fi printate 3D în componente cu durată de viață medie, cu fabricație industrială, după parcurgerea unui program de lucrări viitoare detaliat, pe faze, în lucrare.

iv. *Modalitatea de utilizare a metodologiilor cercetării formulate în teză și reflectarea acestora în rezultatele de cercetare;*

Capacitatea de analiză riguroasă, de a problematiza și de a justifica fiecare alegere făcută în designul cercetării, a fost demonstrată încă din etapa de fundamentare a tezei de doctorat. Formularea ipotezelor și întrebărilor de cercetare s-a bazat pe o solidă fundamentare teoretică, având la bază capacitatea de conceptualizare și onestitatea în interpretarea rezultatelor obținute. Prin demonstrarea înțelegerii profunde a fenomenelor studiate, s-a reușit să se distingă relevanța și noutatea rezultatelor, toate într-o perfecta coerență și dependență logică.

v. *Analiza critică a soluțiilor existente pe direcția de cercetare a tezei de doctorat și gradul de prezentare a modalității de avansare a cercetării, relativ la rezultatele relevante din domeniu;*

Pe parcursul desfășurării cercetărilor, doctoranda a demonstrat independență intelectuală și o perspectivă proprie și analitică asupra acestora. A probat astfel, o mare capacitate de a trece prin filtrul rațional propriu complexitatea subiectului și astfel, capacitate de a-și susține argumentat opiniile în privința avansării cercetărilor și la identificarea rezultatelor relevante. A avut continuu abordări critice, a identificat lacune, a ales rezultate relevante și soluții care elimină limitări periculoase, a validat comparativ rezultate, a adăugat valoare cunoașterii și de aceea a putut ajunge la rezolvarea unui subiect de interes aplicativ-inovator. A demonstrat toate acestea întâi în rapoartele de cercetare întocmite (referințele [8], [26], [52]) și apoi, în articolele publicate și comunicările științifice prezentate. A publicat ca și prim autor aspecte privind creșterea durabilității PLA prin hetero-nucleere (referința [119]) și prin stereo-complexare (referința [261]), aspecte detaliate de altfel, și în referințele [225] și [325]. A fost al doilea autor în publicațiile legate de miscibilitate și influența asupra durabilității PLA modificat (referințele [181], [260]) și de aprofundarea unor mecanisme legate de nucleerea controlată (referințele [356], [357]). A realizat un factor de impact cumulat de 14,36 considerând anul publicării și de 13,7 considerând ultimul factor de impact disponibil al revistelor.

vi. *Evaluarea publicațiilor doctorandului legate de subiectul tezei și a impactului acestuia.*

a) Citări:

S. Mathe, D. Dimonie, și M. Cristea, „Thermal analysis and polarized light microscopy as methods to study the increasing of the durability of PLA designed for 3D printing", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 26, nr. 3, pp. 253-264, apr. 2021[119]:

- D. Dimonie, S. Mathe, M. M. Iftime, D. Ionita, R. Trusca, și S. Iftimie, „Modulation of the PLLA Morphology through Racemic Nucleation to Reach Functional Properties Required by 3D Printed Durable Applications", Materials, vol. 14, nr. 21, p. 6650, nov. 2021;
- T. Raj, A. Jain, A. Raj, B. Tyagi, A. Sahai, și R. Swarup Sharma, „Infill strategies for improving the impact behavior of polymer composites utilizing statistical and thermal analysis", International Journal of Polymer Analysis and Characterization, vol. 29, nr. 2, pp. 109-126, feb. 2024
- D. Dimonie et al., „The Influence of Miscibility of Some PLA-Based Bio-Hybrids Designed for 3D Printing and Medium-Life Applications on Their Physical Aging and Thermodynamic Stability", Polymers, vol. 18, nr. 1, p. 61, dec. 2025.

D. Dimonie, S. Mathe, M. M. Iftime, D. Ionita, R. Trusca, și S. Iftimie, „Modulation of the PLLA Morphology through Racemic Nucleation to Reach Functional Properties Required by 3D Printed Durable Applications", *Materials*, vol. 14, nr. 21, p. 6650, nov. 2021[260]:

- P. Koczon et al., „Chemical Structures, Properties, and Applications of Selected Crude Oil-Based and Bio-Based Polymers", POLYMERS, vol. 14, nr. 24, dec. 2022;
- S. Mathe și D. Dimonie, „The Dependence of the Racemic Crystallization of PLLA on the Molecular Weight of the Stereo-Complexer Macromolecules", UPB Sci. Bull. Series B, vol. 85, nr. 1, pp. 139-152, 2023;
- J. Wan, Z. Liu, J. Luo, X. He, J. Yuan, și Q. Lu, „Post-Baking-Induced Self-Locking Interpenetrating Networks Strengthen 3D-Printed Polyimide Architectures With Enhanced Thermal and Mechanical Properties", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, oct. 2025;
- I. Trofin, M. Boruvka, și S. Hild, „Characterization of poly(lactic acid) enhancement via poly(L-lactic acid)/ poly(D-lactic acid) stereocomplexation and its influence on material crystallinity and morphology", POLYMER TESTING, vol. 152, nov. 2025;
- M. Sun et al., „From design to Deployment: The innovative role of nanomicelles in targeted ophthalmic therapeutics", MATERIALS TODAY BIO, vol. 35, dec. 2025;

  S. Mathe și D. Dimonie, „The Dependence of the Racemic Crystallization of PLLA on the Molecular Weight of the Stereo-Complexer Macromolecules", *UPB Sci. Bull. Series B*, vol. 85, nr. 1, pp. 139-152, 2023[261]:
- C. Babiș, A. Dimitrescu, S. A. Fica, O. Antonescu, D. Vlăsceanu, și C. Stochioiu, „Determination of the Mechanical Tensile Characteristics of Some 3D-Printed Specimens from NYLON 12 CARBON Fiber Material", Technologies, vol. 13, nr. 10, p. 456, oct. 2025.

Recomandări: Articolul „*The Influence of Miscibility of Some PLA-Based Bio-Hybrids Designed for 3D Printing and Medium-Life Applications on Their Physical Aging and Thermodynamic Stability*" a fost recomandat pe ReasearchGate.net (Fig. A18.1) de Dr. Prof. Dragoș Gabriel Zisopol, de la Facultatea de Inginerie Mecanică și Electrică, Departamentul de Inginerie Mecanică din Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești (Fig. A18.2). Articolul „*Controlling the Thermodynamic Stability of Melt-Compounded PLA as Opportunity to Achieve 3D Printing Automotive Items with Medium Lifetime*" a fost recomandat de Prof. Muhammad Muhammad Hamidu, de la Departamentul de Inginerie Mecanică din Universitatea Maiduguri, Nigeria (Fig. A18.3**Error! Reference source not found.**).

5.1 Concluzii Generale

i. Cercetările desfășurate sunt originale, acestea având o contribuție evidentă la cunoaștere, în special prin deschiderea posibilităților de evaluare a duratei de viață din date de stabilitate termodinamică în timp a unui polimer de proveniență regenerabilă conceput pentru aplicații cu viață medie din industria de autovehicule realizate prin printare 3D.

ii. Pe parcursul evaluării cercetărilor au fost publicate 5 articole, au fost prezentate 4 lucrări la manifestări științifice de prestigiu, iar 2 lucrări au fost publicate ca și proceedinguri. Doctoranda este autor principal la două articole și coautor la celelalte 3 cu autor principal conducătorul de doctorat. Factorul de impact cumulat considerând anul publicării este de 14,36 și 13,7 pentru 2026. Prin urmare, toate criteriile CNATDCU și cele suplimentare ale UPB, au fost îndeplinite.

5.2 Listă articole publicate

1. **Mathe, S**.; Dimonie, D.; Cristea, M. „Thermal analysis and polarized light microscopy as methods to study the increasing of the durability of PLA deșigned for 3D printing", International Journal of Polymer Analysis and Characterization, Taylor&Francis, Volume 26 - Issue 3, 253-264, 2021, https://doi.org/10.1080/1023666X.2021.1880111. (F.I. 2021 → 1.837; 2024 → 1.6)

2. Dimonie, D. ; **Mathe, S.**; Iftime, M.; Ionita, D.; Trusca, R.; Iftimie, S. "Modulation of the PLLA Morphology through Racemic Nucleation to Reach Functional Properties Required by 3D Printed Durable Applications", Materials, MDPI, 2021, 14, 6650. https://doi.org/10.3390/ma14216650 (F.I. 2021 → 3.623; 2025 → 3.2)

3. **Mathe, S**. și Dimonie, D. „The Dependence of the Racemic Crystallization of PLLA on the Molecular Weight of the Stereo-Complexer Macromolecules", UPB Sci. Bull. Series B, vol. 85, nr. 1, pp. 139-152, 2023. (F.I. 2023 → 0.3)

4. Dimonie, D.; **Mathe, S.**; Truscă, S.D.; Damian, C.M.; Râpă, M.; Dima, S.-O.; Dumitru S.; Oancea, F. „The Influence of Miscibility of Some PLA-Based Bio-Hybrids Designed for 3D Printing and Medium-Life Applications on Their Physical Aging and Thermodynamic Stability", Polymers, MDPI, 2026, vol. 18, p. 61. (F.I. 2024 → 4.9)

5. Dimonie, D.; **Mathe, S.**; Truscă, S.D.; Damian, C.M.; Dumitru S.; Oancea, F. „Controlling the Thermodynamic Stability of Melt-Compounded PLA as Opportunity to Achieve 3D Printing Automotive Items with Medium Lifetime", Journal of Composites Science, MDPI, 2026, vol. 2, p. 92. (F.I. 2024 → 3.7)

5.3 Extended Abstracts

1. **Mathe, S.;** Gîrbaciu, B.; Dimonie, D. DSC Study of Cold Crystallization Process Characterizing the Stereocomplexed PLA Compounds. Proceedings 2019, 29, 16. https://doi.org/10.3390/proceedings2019029016

2. Girbaciu, B.; Cristea, M.; Ionita, D.; **Mathe, S**.; Dimonie, D. Physical Modification of PLA for Increasing Its Durability (Polarizing Light Microscopy Study). Proceedings 2019, 29, 18. https://doi.org/10.3390/proceedings2019029018

5.4 Listă lucrări prezentate la simpozioane

1. **Mathe, S**., și Dimonie, D., "DSC study of cold crystallization process characterizing the stereocomplexed PLA compounds", The 15th International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development" - PRIOCHEM, 2019, Bucharest

2. Gîrbaciu, B., Cristea, M., Ioniță, D., **Mathe, S**. și Dimonie, D., "Physical modification of PLA for increasing its durability (Polarizing Light Microscopy Study)", The 15th International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development" - PRIOCHEM, 2019, Bucharest

3. Gîrbaciu, B., Cristea, M., **Mathe, S**. și Dimonie, D., "Study of increasing durability of PLA deșigned for 3D printing through nucleation with sulphonic ester derivate as nucleating agent", Innovative Cross-Sectoral Technologies" - NeXT-Chem, 2020, Bucharest

4. **Mathe, S**., Ciuca, M., și Dimonie, D., "The dependence of the racemic nucleation efficiency on the chemical characteristics of the PDLA macromolecules", 5th International Conference of the Doctoral School, Gheorghe Asachi "Technical University of Iasi", 2022, Iași, Romania

6. Bibliografie selectivă (543 titluri)

[1] C. Caddeo, J. Ackermann, și A. Mattoni, „A Theoretical Perspective on the Thermodynamic Stability of Polymer Blends for Solar Cells: From Experiments to Predictive Modeling", *Solar RRL*, vol. 6, nr. 9, p. 2200172, sep. 2022, doi: 10.1002/solr.202200172.

[2] H. Hong, N. H. Joh, J. U. Bowie, și L. K. Tamm, „Chapter 8 Methods for Measuring the Thermodynamic Stability of Membrane Proteins", în *Methods în Enzymology*, vol. 455, Elsevier, 2009, pp. 213-236. doi: 10.1016/S0076-6879(08)04208-0.

.....

[8] **S. Mathe**, „Materiale Regenerabile Compatibile cu Imprimarea 3D pentru Aplicații Durabile", Politehnica București, Ș.D. Inginerie Chimică și Biotehnologii, Raport de cercetare 2, ian. 2020.

[26] **S. Mathe**, „Materiale Regenerabile Compatibile cu Imprimarea 3D pentru Aplicații Durabile", Politehnica București, Ș.D. Inginerie Chimică și Biotehnologii, Raport de cercetare 1, iul. 2019.

[52] **S. Mathe**, „Materiale Regenerabile Compatibile cu Imprimarea 3D pentru Aplicații Durabile", Politehnica București, Ș.D. Inginerie Chimică și Biotehnologii, Raport de cercetare 5, iul. 2021.

[119] **S. Mathe**, D. Dimonie, și M. Cristea, „Thermal analysis and polarized light microscopy as methods to study the increasing of the durability of PLA designed for 3D printing", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 26, nr. 3, pp. 253-264, apr. 2021, doi: 10.1080/1023666X.2021.1880111.
[181] D. Dimonie, **S. Mathe**, et al., „The Influence of Miscibility of Some PLA-Based Bio-Hybrids Designed for 3D Printing and Medium-Life Applications on Their Physical Aging and Thermodynamic Stability", Polymers, vol. 18, nr. 1, p. 61, dec. 2025, doi: 10.3390/polym18010061.
[225] **S. Mathe**, D. Doina, și M. Ciuca, „The dependence of the racemic nucleation efficiency on the chemical characteristics of the PDLA macromolecules", prezentat la "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania 5th International Conference of the Doctoral School, Iași, România, 20.05 2022. [Online]. Disponibil la: https://conferinta-csd.tuiasi.ro/wp-content/uploads/2022/05/Book_of_Abstracts_CSD2022_WEB-1.pdf.
[260] D. Dimonie, **S. Mathe**, M. M. Iftime, D. Ionita, R. Trusca, și S. Iftimie, „Modulation of the PLLA Morphology through Racemic Nucleation to Reach Functional Properties Required by 3D Printed Durable Applications", Materials, vol. 14, nr. 21, p. 6650, nov. 2021, doi: 10.3390/ma14216650.
[261] **S. Mathe** și D. Dimonie, „The Dependence of the Racemic Crystallization of PLLA on the Molecular Weight of the Stereo-Complexer Macromolecules", UPB Sci. Bull. Series B, vol. 85, nr. 1, pp. 139-152, 2023.
[325] **S. Mathe**, B. Gîrbaciu, și D. Dimonie, „DSC Study of Cold Crystallization Process Characterizing the Stereocomplexed PLA Compounds", în Priorities of Chemistry for a Sustainable Development-PRIOCHEM, MDPI, oct. 2019, p. 16. doi: 10.3390/proceedings2019029016.
[356] B. Girbaciu, M. Cristea, D. Ionita, **S. Mathe**, și D. Dimonie, „Physical Modification of PLA for Increasing Its Durability (Polarizing Light Microscopy Study)", în Priorities of Chemistry for a Sustainable Development-PRIOCHEM, MDPI, oct. 2019, p. 18. doi: 10.3390/proceedings2019029018.
[357] B. Girbaciu, M. Cristea, **S. Mathe**, și D. Doina, „Study of increasing durability of PLA designed for 3D printing through nucleation with sulphonic ester derivate as nucleating agent", prezentat la Next Chem, București: Next Chem, 2020.
[400] D. Dimonie, **S. Mathe**, et al., „Controlling the Thermodynamic Stability of Melt-Compounded PLA as Opportunity to Achieve 3D Printing Automotive Items with Medium Lifetime", *J. Compos. Sci.*, vol. 10, nr. 2, p. 92, feb. 2026, doi: 10.3390/jcs10020092.
.....
[542] M. Lalegani Dezaki, M. K. A. Mohd Ariffin, și S. Hatami, „An overview of fused deposition modelling (FDM): research, development and process optimisation", RPJ, vol. 27, nr. 3, pp. 562-582, apr. 2021, doi: 10.1108/RPJ-08-2019-0230.
[543] H. Rose-Glowacki, „Chemistry and Automobiles Driving the Future", American Chemistry Council, 2024. Data accesării: 3 februarie 2026. [Online]. Disponibil la: https://www.americanchemistry.com/chemistry-in-america/chemistry-creates-america-competes/resources/chemistry-and-automobiles-driving-the-future

7. Anexe - 18 anexe