

Dr. Ing. Chim. Cristina-Elisabeta Pelin

Raport Tema de Cercetare

“Valorificarea polimerilor termoplastici-reciclați”

Cuprins

Studiu de literatură- reciclarea polimerilor termoplastici și valorificarea lor	3
Materiale polimerice- de la produs la deșeu și noi produse	3
Produse termoplastice pe bază de poliamidă.....	7
Studiu experimental	9
Reciclarea produselor-deșeu din poliamidă 6 ce au fost realizate prin extrudare/injecție și valorificarea lor pentru a produce materiale compozite	9
1. Motivarea reciclării	9
1. Reciclarea deșeurilor din PA6 și reprocessarea în produse noi (material composite ranforsate cu fibra de carbon).....	12
2. Analiza polimerului reciclat.....	15
Spectroscopia FTIR.....	15
Microscopie electronică de baleiaj	18
3. Testarea mecanică a compozitelor obținute și comparația cu probele de referință	19
4. Analiza modului de rupere (fractografie).....	21
Microscopia optică	22
Microscopia electronic de baleiaj	23
5. Concluziile studiului experimental	26
Concluzii finale	26
Diseminarea rezultatelor	28
Bibliografie.....	28

Studiu de literatură- reciclarea polimerilor termoplastici și valorificarea lor

Materiale polimerice- de la produs la deșeu și noi produse

În ultimele decenii, materiale pe bază de polimer și-au găsit aplicații în tot mai multe domenii, de la bunuri de larg consum și sport până la industria construcțiilor, auto și industria aeronautică. Datorită proprietăților unice ale materialelor plastice, acestea sunt utilizate într-o gamă largă de sectoare de aplicare, precum ambalaje, construcții, auto și aeronautică, echipamente electrice și electronice, agricultura, agrement și sport echipamente sau produse medicale și de sănătate, cu scopul de a ne ajuta pentru să trăim și să construim o lume mai sustensabile [1]. Cum era de așteptat, majoritatea produselor pe bază de polimeri nu au o durată de viață de serviciu/utilizare fără sfârșit și inevitabil la un moment dat devin deșeuri pe bază din plastic. Având în vedere stabilitatea chimică extraordinară a majorității polimerilor, odată ce durata lor de utilizare într-o aplicație ajunge la final, acestea devin deșeuri care ar afecta în mod negativ mediul, cu excepția cazului în care acest lucru este utilizat în beneficiul nostru și aceste deșeuri sunt reciclate pentru a fi utilizate în alte aplicații și astfel, stabilitatea chimică ridicată considerată un aspect negativ din punct de vedere al mediului este transformată într-un aspect pozitiv din punct de vedere al noului produs.

Ținând cont de problemele mileniului nostru legate de mediu, generate de existența și cantitatea deșeurilor, cum majoritatea polimerilor nu sunt biodegradabile și pot persista sute de ani [2], cercetările se direcționează către limitarea generării de deșeuri, cu scopul de a minimiza utilizarea resurselor și maximizarea recuperării [3], ținând cont de protecția mediului și salvarea (valorificarea) materiilor prime ne-regenerabile [4]. Acest lucru semnifică recuperarea mecanică și a materiilor prime (chimică) cât și a energiei [3]. Deși în cazul deșeurilor polimerice reciclarea este cea mai bună opțiunea, uneori această metodă nu este sustenabilă, alternative fiind recuperarea energiei, cele două opțiuni fiind complementare (Fig. 1) și ducând la exploatarea maximă a potențialului deșeurilor din plastic [1].



Fig. 1. Materiale plastice: resursă cheie pentru economia circulară [1]

Terminologia pentru reciclarea materialelor plastic include patru categorii: primară (reprocesarea mecanică în produse cu proprietăți echivalente), secundară (reprocesarea mecanică în produse ce necesită proprietăți echivalente), terțiară (recuperarea constituenților chimici) și cuaternară (recuperarea energiei). Reciclarea chimică sau a materiei prime prezintă avantajul recuperării constituenților petrochimici ai polimerului, ce pot fi utilizați pentru re-manufacturarea materialelor plastic sau pentru a realiza alte produse chimice de sinteză [5].

În cazul reciclării și recuperării materialelor polimerice, caracterul de polimer joacă un rol foarte important. Polimerii pot fi împărțiți în două clase principale în funcție de modul în care aceștia răspund la încălzire:

- **Polimeri termoplastici** – care prin definiție pot fi încălziți și prelucrați apoi încălziți și reîncalziți (proce numit termoformare), structura moleculelor polimerice fiind în general liniară sau ușor ramificată, astfel că pot curge sub presiune atunci când sunt încălzite pentru punctul de topire
Cei mai cunoscuți polimeri termoplastici sunt: polietilena, polipropilena, protecție din policlorură de vinil, polistiren, polietilen tereftalat, ABS, policarbonat, polimetimetacrilat, poliamida, PEEK, PM, PBT, poliarilsulfone, elastomeri termoplastici etc.
- **Polimeri termoreactivi** – care suferă o modificare chimică, atunci când sunt încălzite, creând o rețea tridimensională, prin urmare, după acest proces moleculele nu pot fi re-încalzite și re-formate, și atunci când este supus încălzirii acest tip de polimeri ard pur și

simplic. Evident, această caracteristică a materialelor termoreactive face din acestea candidați slabi pentru reciclare, în timp ce materialele polimerice termoplastice sunt mult mai ușor să se adapteze la reciclare [6], deoarece un atribut util major al materialelor termoplastice este că acestea pot fi încălzite la topirea lor punct, răcite și reîncălzite fără degradare semnificativă [7].

Cei mai intens utilizați polimeri termoreactivi sunt: poliuretan, poliester, rășini epoxidice, vinilesteri, silicon, rășini fenolice, rășini acrilice, uree formaldehide, fenol-formaldehide, rășini de melamine etc [1].

Așa cum ilustrează Fig. 2, cererea de materiale plastice la nivel European pentru anul 2015 apare în foarte multe segmente industriale, cel mai mare procentaj fiind industria ambalajelor, care solicită aproximativ 40% din întreaga distribuție a cererilor de materiale plastic, urmate de bunurile de larg consum în diverse domenii și construcții, cu aproximativ 20%.

Distributia cererii de materiale plastice la nivel european pe segmente in 2015

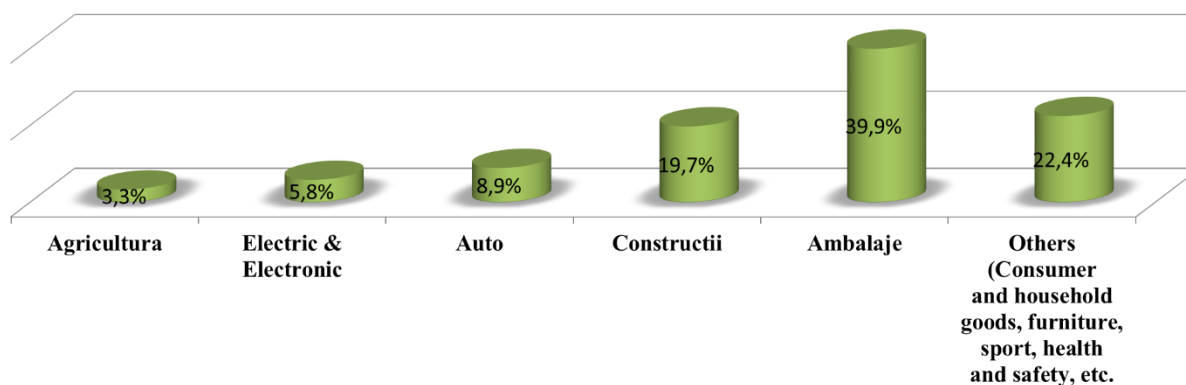


Fig. 2. Distributia cererii de materiale plastice la nivel european pe segmente in 2015 [1]

Deși industria auto solicită mai puțin de 10 % din materialele plastic necesare în Europa, nevoile acestei industrii sunt înalte și diverse. Cei mai utilizați 13 polimeri în aplicații din industria auto sunt: polipropilena, poliuretan, policlorura de vinil (PVC), ABS, poliamida (PA6 și PA6,6), polistiren, polietilena, polioximetilena, policarbonat, polimetilmetacrilat (PMMA), polibutilentereftalat (PBT), polietilen tereftalat (PET), acrilonitril stiren acrilat (ASA) [8].

Tabel 1. Cei mai utilizați 13 polimeri în aplicații din industria auto – proprietăți și utilizări specifice

[8]

Polimer termoplastic	Proprietăți	Aplicații
Polipropilena (PP)	Rezistent, extrem de rezistent la numeroși agenți chimici, baze și acizi.	Bare de protecție pentru autovehicule, rezervoare chimice, izolații de cablu, recipiente de gaz, fibre pentru covoare.
Poliuretan (PUR)	Excelente proprietăți fizice: flexibilitate și rezistență la abraziune și temperatură, durabilitate extrem de ridicată, capacitate ridicată de încărcare mecanică, rezistență deosebită la intemperii, ozon, radiații, ulei, benzină și majoritatea solvenților.	Scaune flexibile din spumă, panouri de izolație din spumă, roți și anvelope elastomerice, bucșe de suspensie pentru autovehicule, pneuri, piese din plastic dur.
Policlorura de vinil (PVC)	Flexibilitate bună, ignifug, stabilitate termică bună, luciu ridicat și conținut scăzut de plumb.	Panouri pentru automobile, folosit la cabluri electrice, țevi, uși.
ABS	Stiren-ul dă plasticului o suprafață strălucitoare, impermeabilă, butadiena asigură rezistență chiar și la temperaturi scăzute.	Piese de caroserie auto, tablouri de bord, capace de roți
Polyamida (PA, Nylon 6/6, Nylon 6)	Bune proprietăți mecanice, rezistent la uzură, utilizat frecvent atunci când este necesar un cost redus, o rezistență mecanică ridicată, un material rigid și stabil. Nylon este foarte absorbant de apă și se va umfla în medii apoase.	Unelte, arbori, camă, rulmenți, acoperiri impermeabile.
Polistiren (PS)	Excelentă rezistență chimică și electrică, culorile speciale de înaltă luciu și de înaltă calitate sunt disponibile pe scară largă.	Carcase de echipamente, butoane, accesorii auto, baze de afișare.
Polietilena (PE)	Rezistent la impact, densitate scăzută și prezintă o rezistență bună, o bună rezistență la umiditate, un cost redus	Caroserii de masina (ranforsate cu fibră de sticlă), izolație electrică.
POM (polioximetilena)	Rigiditatea excelentă, rigiditatea și rezistența la curgere sunt rezistente la chimicale și la combustibil.	Garnituri de interior și exterior, sisteme de alimentare cu combustibil, unelte mici.
Policarbonat (PC)	Combinație unică de rigiditate, rezistență și duritate, excelente intemperii, fluaj, impact, proprietăți optice, electrice și termice	Bare de protecție, lentilele farurilor.
Acril (PMMA)	Se folosește adesea ca o alternativă pentru sticlă	Geamuri, display-uri, ecrane.
PBT (polibutilente reftalat)	Folosit ca izolator în industria electrică și electronică, rezistent la temperaturi înalte și chimice.	Mânere pentru uși, bare de protecție, componente ale carburatoarelor.
Polietilentereftalat (PET)	Destinat în principal pentru a crea fibre sintetice și sticle de plastic.	Brațul ștergătoarelor și carcasele angrenajului, dispozitivul de fixare a farurilor, capacul motorului, carcasele conectorului.
ASA (acrilonitril stiren acrilat)	Duritate și rigiditate ridicată, rezistență chimică bună și stabilitate termică, rezistență deosebită la vremuri, îmbătrânire și îngălbenire și luciu înalt	Carcase, profile, diverse piese cu aplicații pentru interior sau aer liber.

Pornind de la idea că într-un ecosistem natural nu există deșeuri, ci doar produse, reciclarea poate reprezenta o strategie pentru reducerea diferentelor între ecosistemele modern și cele naturale, deoarece deșeurile reprezintă materii prime pentru noi produse și aplicații [9]. Reciclarea materialelor plastice contribuie la reducerea impactului asupra mediului și epuizarea resurselor prin scăderea energiei și utilizării materialelor per unitatea de producție și prin urmare generarea unei eco-eficiențe îmbunătățite [5].

Produse termoplastice pe bază de poliamidă

Între polimerii termoplastici, poliamida (PA), cunoscută și sub denumirea de Nylon, este unul dintre cei mai utilizați polimeri în realizarea de produse din o multitudine de domenii diverse. Poliamida este un polimer semicristalin cu densitate scăzută, rezistență excelentă la uzură, un bun coeficient de frecare, rezistentă chimică foarte bună (în special în contact cu uleiurile), o bună rezistență și duritate și foarte bune proprietăți la impact și temperatură. Acest echilibru excelent al proprietăților polimerului, fac din poliamidă un material ideal pentru înlocuirea metalelor în aplicații precum componente auto, valve industriale, izolatori ai nodurilor feroviare și alte utilizări industriale, ale căror cerințe de design include rezistență ridicată, rigiditate și reducerea greutateii [10]. În funcție de structura sa, poliamidă există ca două tipuri: PA6 și PA66, care prin modificarea structurii chimice (lungimea lanțurilor macromoleculare și organizarea chimică), multe alte familii de poliamidă pot fi obținute (PA11; PA12; PA4,6; PA6,10; PA6,12; PA10,10) [11], care sunt folosite pentru aplicații specializate [12]. Natura termoplastică a poliamidelor le permite să se topească (la aproximativ 220-250°C), făcându-le potrivite pentru a fi termoformate în produse de diverse geometrii și forme prin tehnici specifice (extrudare, injecție), dar și reciclate prin aceleași metode. Este important de menționat că există o diferență clară între formele din Nylon realizate prin extrudare și cele produse prin turnare [10]. Metoda extrudării de obicei, asigură părți de volum mai mic, mai mari în timp ce metoda turnării permite obținerea părților de volum mic mic și mai mari, ce conțin nivele mai mici de tensiuni interne [10].

Cu toate acestea, tipurile de Nylon obținute prin aceste tehnici pot fi modificate prin utilizarea fillerilor pentru a le îmbunătăți proprietățile. Proprietățile ajustabile asigurate de către acest fapt, alături de varietatea largă a familiilor de poliamide fac acest polimer adaptabil la numeroase aplicații și utilizări în numeroase industrii: bunuri de larg consum (de ex jucării, haine de ploaie, carpete etc), accesorii de mobilier (de ex elemente din punctele susceptibile la impact), roți dințate, buche, lagăre din plastic [13].

Recent, un studiu de evaluare a ciclului de viață, condus de unul dintre producătorii de Nylon de la nivel mondial, un producător de automobile (Peugeot) și un furnizor de piese pentru automobile a subliniat faptul că utilizarea poliamidei reciclate în aplicații auto aduce beneficii de mediu semnificative [14], conform studiului, “utilizarea poliamidei reciclate previne generarea de gaze cu efect de seră într-o cantitate echivalentă cu cea produsă de 400 000 automobile sau oxidarea fotochimică (responsabilă de vârfurile de ozon) comparabilă cu cea cauzată de 2 200 000 vehicule toate rulând în jurul orașului Paris” [15]. Aceste date sunt foarte importante deoarece 20 % dintr-un vehicul auto este realizate din component pe bază de produse din plastic [15].

La prelucrarea poliamidelor, deșeuri generate în timpul procesului de formare prin matrițare (turnare) și de-a lungul zonelor echipamentelor pot fi readuse la sursă și amestecate cu materiile prime (materialele virgine) în procente de până la 20 %, fără a genera modificarea proprietăților mecanice sau proprietăților estetice ale materialului [3]. Acest lucru se datorează bunei stabilități în topitură a poliamidei care îi permite să-și mențină masa moleculară și proprietățile mecanice chiar și după ce a fost supusă mai multor cicluri de reprocesare [3].

În general, reciclarea mecanică determină o reducere a proprietăților fizice cum ar fi la rezistența la rupere și la impact [3], dar acest lucru nu împiedică posibilitatea de a folosi material valoros în alte aplicații în care standardele admit noile proprietăți ale acestuia.

Metodele de reciclare chimică (de exemplu, depolimerizarea prin hidroliză acidă sau bazică), separare în soluție prin hidroliză neutră, schimb ionic și alcooliză) sunt cele mai utile pentru deșeuri de înaltă puritate [3]. Reciclarea poliamidei are potențialul de a genera un impact considerabil asupra utilizării resurselor neregenerabile și a eliminării deșeurilor, deoarece deșeurile colectate pot fi prelucrate pentru a produce diverse produse, prin varierea compoziției.

Studiu experimental

Reciclarea produselor-deșeu din poliamidă 6 ce au fost realizate prin extrudare/injecție și valorificarea lor pentru a produce materiale compozite

Studiul descris în raport are ca obiectiv major valorificarea unor deșeuri polimerice în vederea, eliminării din mediu prin reintroducerea lor într-un nou ciclu de producție.

Studiul experimental se concentrează pe reciclarea produselor din PA6 care au fost prelucrate prin extrudare/injecție, această categorie de produse fiind folosită într-o extrem de mare varietate de aplicații și domenii. Scopul a fost de a alege un process și un material de reciclat eficient din punct de vedere al costurilor, așadar procesul de reciclare se suprapune peste procesul de obținere a unor lamine compozite hibrid ranforsate cu țesătură din fibră de carbon. Studiul experimental se concentrează pe reciclarea poliamidei 6 prelucrate prin extrudare/injecție (același tip de material și metodă de prelucrare utilizate pentru a produce diferite accesorii, cum ar fi șuruburi, tije sau plăci din diferite aplicații din industria auto și nu numai [16, 17]) pentru a fi utilizate ca matrice în materiale compozite ranforsate cu țesătură din fibră de carbon.

Etapă de reciclare a deșeurilor din PA6 constituie prima etapă a procesului de obținere a compozitelor cu fibră de carbon, și este reprezentată de dizolvarea polimerului termoplastic într-un solvent compatibil, și anume acidul formic. Metoda de obținere de compozite din PA6 ranforsate cu țesătură din fibră de carbon prin această metodă a fost parte a unui studiu anterior mult mai vast realizat de autorul raportului și colaboratorii, principiul metodei este raportat în studiile anterioare [18] și este în prezent în curs de brevetare [19].

1. Motivarea reciclării

Motivul alegerii direcționării cercetării din studiul experimental asupra reciclării produselor din PA6 simplă au fost diverse: popularitatea acestui polimer, procesarea și reprocessarea facilă, alături de caracteristicile sale, în special mecanice, care fac acest polimer comparabil cu polimeri termoreactivi din clasa rășinilor epoxidice, un fapt care face polimerul ingineresc, poliamidă 6 un candidat promițător pentru înlocuirea rășiniilor epoxidice din compozitele armate cu fibre de sticlă/carbon, care sunt foarte dificil de reciclat, dar sunt utilizate intens în industrii importante, cum ar fi industria aeronautică și auto. Dificultățile care apar cu privire la reciclarea compozite epoxidice armate cu fibre de carbon/sticla utilizate pe scară largă în industria aerospațială generează o cantitate mare de resturi și deșeuri anual,

prin urmare ideea existenței unei posibilități de a înlocui matricea epoxi nereciclabilă cu un material reciclabil, păstrând aceleași caracteristici mecanice reprezintă un aspect extrem de important. Prin urmare, studiul se concentrează atât pe studierea capacității de reciclare PA6 în materiale composite ranforsate cu fibre precum și pe compararea caracteristicilor compozite pe bază de PA6 reciclată obținute cu cele de referință, obținute având la bază PA6 pură.

Compozite pe bază de PA6 pură ranforsată cu fibră de carbon au fost obținute într-un studiu anterior printr-o tehnică care implică dizolvarea granulelor de PA6 pură într-un solvent, impregnarea țesăturii din fibră de carbon (așa cum a fost achiziționată (ca-atare) și oxidată la suprafață în laborator) și presarea termică a structurii stratificate [18], materialele prezentând performanțe mecanice înalte în ceea ce privește rezistența la tracțiune și la încovoiere și rigiditatea [20] susținute de o interconectare mecanică între faze puternică, precum și legarea chimică între polimer și proba care s-a bazat pe fibră de carbon, care a fost activată anterior în laborator prin oxidarea chimică a suprafeței.

Obiectivul principal al acestui studiu experimental a fost compararea performanțelor mecanice compozitelor pe bază de PA6 ranforsată cu fibre de carbon obținute folosind aceeași tehnică, dar începând nu de la granule de PA6 pură PA6, ci de la PA6 reciclată dintr-un produs procesat anterior prin extrudare/injecție. Absența modificărilor de proprietăți într-un mod negativ ar dovedi atât reciclarea cu succes a polimerului PA6 din deșeuri ce anterior au fost prelucrate prin diferite metode (extrudare/injecție) în noi produse destinate pentru diferite aplicații decât cele inițiale, precum și natura reciclabilă a compozitelor pe bază de PA6 ranforsată cu fibre de carbon, din punct de vedere al matricei.

Ca produse-deșeu inițiale pentru reciclare s-au ales eșantioane (epruvete) de testare (Fig. 3), care au fost prelucrate prin compoundare în topitură folosind un extruder dublu șnecc (Leistritz LSM 3034 - cu un surub de diametru 34 mm - profilul de temperatură de extrudare a fost 195°C – 195°C – 195°C – 200°C – 210°C – 210°C – 215°C – 220°C – 230°C – 240°C), urmată de injectare (temperaturile pentru injectare au fost 240 °C – 250 °C – 260 °C din zona de alimentare până la duza de injecție, timpul de injectare a fost 10 secunde, temperatura matriței a fost de 50 °C).



Fig. 3. Epruvete de testare prelucrate prin extrudare / injecție (aceeași procedură folosită pentru produse finite utilizat direct la nivel industria) care au fost supuse procesului de reciclare

Granulele de PA6 pură utilizate pentru a manufactura epruvetele/produsele extrudate au fost furnizate de SC ICEFS SA. Proprietățile mecanice și termo-mecanice ale probelor de PA6 prelucrate prin extrudare/injecție au fost determinate experimental și raportate în [21]:

Tabel 2. Proprietățile mecanice și termo-mecanice de PA6 procesate prin extrudare/injecție [21]

Proprietate	Valoare	U.M.	Standard folosit la testare
Rezistența la tracțiune	79.4	MPa	ISO 527
Modulul Young	3.18	GPa	ISO 527
Alungirea la rupere	18.3	%	ISO 527
Rezistența la încovoiere	78.6	MPa	ISO 178
Modulul de elasticitate la încovoiere	2.31	GPa	ISO 178
Temperatura de deflecție (HDT)	70	°C	ISO 75

Această procedură pentru extrudare / injecție a PA6 este, de asemenea, folosită pentru a fabrica produse finite de diferite forme (nu doar epruvete de testare, așa cum a fost cazul aici,) utilizând matrițe de diferite forme în faza de injecție.

Fig. 4 ilustrează niște exemple de produse finite care pot fi prelucrate prin metoda descrisă. Diverse produse de mici sau mari dimensiuni produse prin acest procedeu pot deveni deșeuri la un moment dat în perioada lor utilizare. Având în vedere cantitatea mare din aceste produse care se pot transforma în deșeuri, reciclarea este o soluție eficientă, atât din punct de

vedere ecologic, precum și din punct de vedere al materialelor, consumului de energie și din punct de vedere economic.



Fig. 4. Exemple de produse finite din PA6 fabricate prin extrudare/injecție (unele dintre imaginile sunt imagini de prezentare adaptate de pe World Wide Web)

1. Reciclarea deșeurilor din PA6 și reprocessarea în produse noi (material composite ranforsate cu fibra de carbon)

Procesele de reciclare a deșeurilor și reprocessare în noi produse (reprezentate de material compozite pe bază de matrice din PA6 reciclată și ranforsare din fibră de carbon) au fost conectate, deoarece etapa finală a reciclării a constat în prima etapă a formării noilor produse. Prin urmare, etapa de realizare a materialelor ranforsate cu fibră a fost compusă din două faze principale: reciclare PA6 din produse extrudate, urmată de formarea de compozite stratificate cu țesătură din fibră de carbon.

Produsele extrudate din PA6 reprezentate de piesele de epruvete de testare (specimenele prezentate în Fig. 3) au fost prelucrate în forme specifice prin extrudare, urmată de turnare prin injecție au fost tocate în bucăți mici (Fig. 5) folosind cuțite tehnologice. Vechimea produselor a fost de 5 ani (procesate prin extrudare/ injective cu 5 ani înainte de a fi supuse acestui process de reciclare) și acest process de reciclare a fost primul și singurul la care materialele au fost supuse.



Fig. 5. Fragmentele de PA6 după tăierea specimenelor de testare, utilizând cuțite tehnologice

Fragmentele de PA6 tocate au fost uscate la 95°C timp de 16 ore și după aceea, au fost adăugate în acid formic de concentrație 85 % utilizat ca solvent (achiziționat de la Chemical Company, Romania) și dizolvate sub agitare mecanică (250 rot/min, la temperatura camerei) până la dizolvarea completă a polimerului (obținerea unei soluții omogene), utilizând un agitator mecanic (BioSan Overhead Stirrer Multi Mixer MM-1000- Elta '90MR). Imaginile din Fig. 6 arată fragmentele de PA6 imersate în soluția de acid formic în timpul procesului de dizolvare în Fig. 6 - a, în care se poate observa un fragment de PA6 piese nedizolvată și soluția omogenă obținută la sfârșitul procesului (Fig. 6- b), în care nu este vizualizat nici un fragment de polimer nedizolvat.

Acidul formic de concentrație 85 % a fost ales ca solvent, deoarece este un reactiv care dizolvă acest tip de poliamidă fără modificarea structurii sale chimice [18, 22].

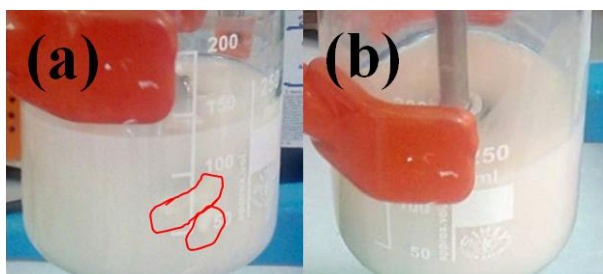


Fig. 6. (a) Fragmenete de PA6 imersate în soluția de acid formic, (b) PA6 total dizolvată în soluția de acid formic la finalul procesului de dizolvare

Soluția obținută a fost folosită pentru a impregna 5 pliuri de țesătură din fibră de carbon (CF) și 5 pliuri de țesătură din fibră de carbon a cărei suprafață a fost oxidată (CF_{ox}).

Țesătura din fibră de carbon ca-atare a fost produsă de Chemie Craft, Franța și achiziționată de la Polydis, Romania, având țesătură twill, 3K, densitatea pe unitatea de suprafață de 193 g/m² și densitatea fibrei de 1.7 g/cm³.

Țesătura din fibră de carbon a cărei suprafață a fost tratată a fost obținută prin oxidarea țesăturii ca-atare folosind un amestec de K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ (K₂Cr₂O₇ a fost achiziționat de la Chemical Company, H₂SO₄ 95-97 % a fost achiziționat de la Merck) prin imersarea țesăturii (Fig. 7-a) în amestec pentru o perioadă de timp la temperatura camerei, urmată de o perioadă diferită la 60° C, metoda a fost stabilită și descrisă pe larg în unul din studii anterioare [20].

Solvent a fost apoi eliminat la temperatura camerei și 80-100° C și au fost obținute probele de "semi-preg" (Fig. 7-b). Apoi, cele două probe eșantioane au fost supuse unui program de presare termică folosind o presă hidraulică, prin încălzirea probelor treptat până la 230° C și apoi menținerea pentru perioade de câte 5-10 min la temperaturi alese între 230°C–250°C, probele fiind apoi răcite treptat până la temperatura camerei [18]. Tehnologia de obținere a compozitelor stratificate cu fibră de carbon este descrisă în detaliu în lucrările anterioare [18-20].

Probele au fost obținute sub formă de plăci cu grosimea de 1.7 mm (Fig. 7-c), din care au fost debitate epruvete cu geometrie specifică pentru testele mecanice. Probele au fost denumite PA6_{reciclat}/CF și PA6_{reciclat}/CF_{ox}.

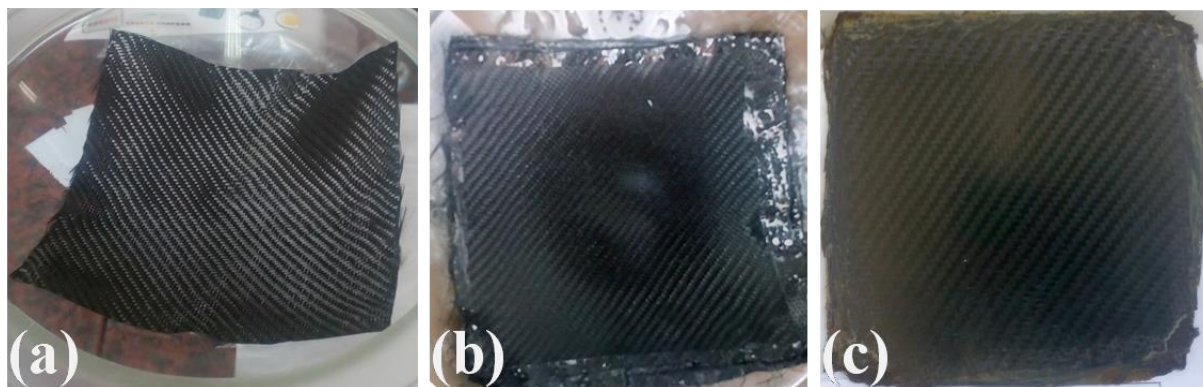


Fig. 7. (a) Unul dintre pliurile din țesătură din fibră de carbon înainte de impregnare cu soluția de PA6 dizolvată în acid formic, (b) stratificat din țesătura din fibră de carbon înainte de impregnare cu PA6 impregnat cu PA6 după eliminarea solventului ("semi-preg"), (c) compozitul stratificat fibră de carbon/PA6 după presarea termică (înainte de tăierea marginilor)

Fig. 8 ilustrează o schemă simplificată a procesului de reciclare a deșeurilor de PA6 și reprocesare în noi produse.

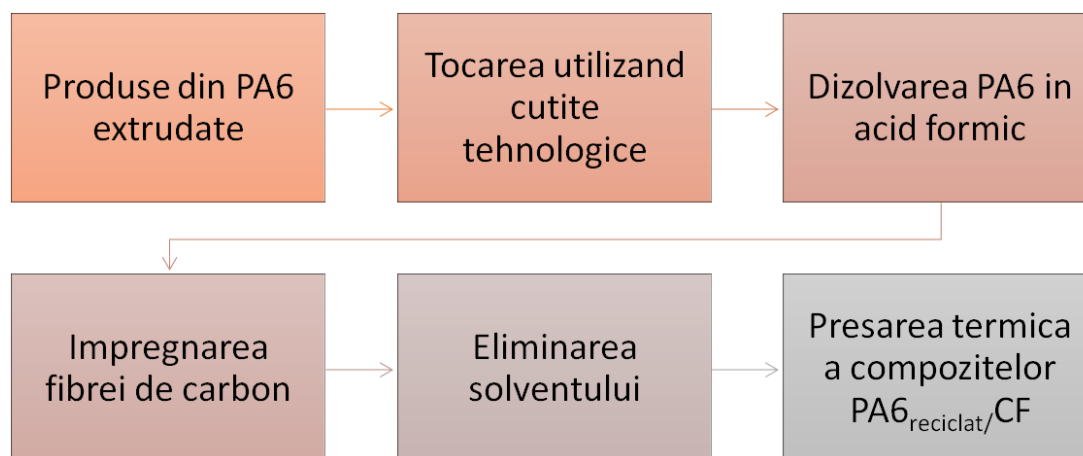


Fig. 8. Schema de proces a reciclării produselor din PA6 și valorificarea lor în material compozite

2. Analiza polimerului reciclat

Spectroscopia FTIR

Polimerul reciclat a fost analizat prin spectroscopia FTIR (folosind Spectrometrul Nicolet iS50 operat în modul ATR). Spectroscopia FTIR a fost efectuată pe o probă de granulă de PA6 pură, probe din PA6 prelucrate prin extrudare/injecție, o probă de PA6 (din granule pure) prelucrate prin dizolvare în acid formic și presare termică și o probă de PA6 (din deșeuri de PA6 extrudat) prelucrate prin dizolvarea în acid formic și presare termică (reciclate).

Cum PA6 absoarbe umezeala rapid, fragmentele de PA6 extrudată au fost supuse analizei de spectroscopie FTIR înainte și după uscare. Așa cum arată spectrele FTIR din Fig. 9, grupările OH din apa de umiditate pot fi observate prin peak-ul larg de la 3600 cm^{-1} în proba de PA6 neuscată, în timp ce în proba de PA6 uscată, acest peak nu apare, confirmând că absorbția de apă a fost eliminată.

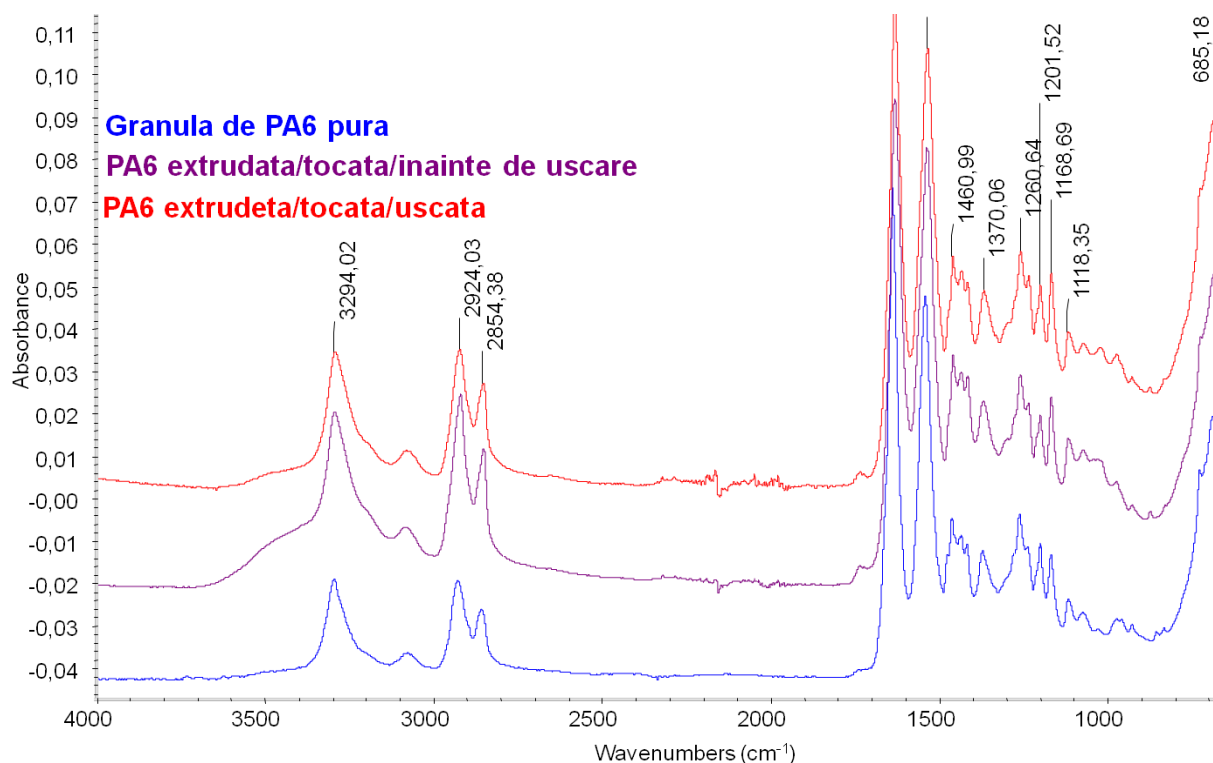


Fig. 9. Spectrele FTIR ale probei de PA6 pură și probelor de PA6 prelucrate prin extrudare/injecție înainte și după uscare

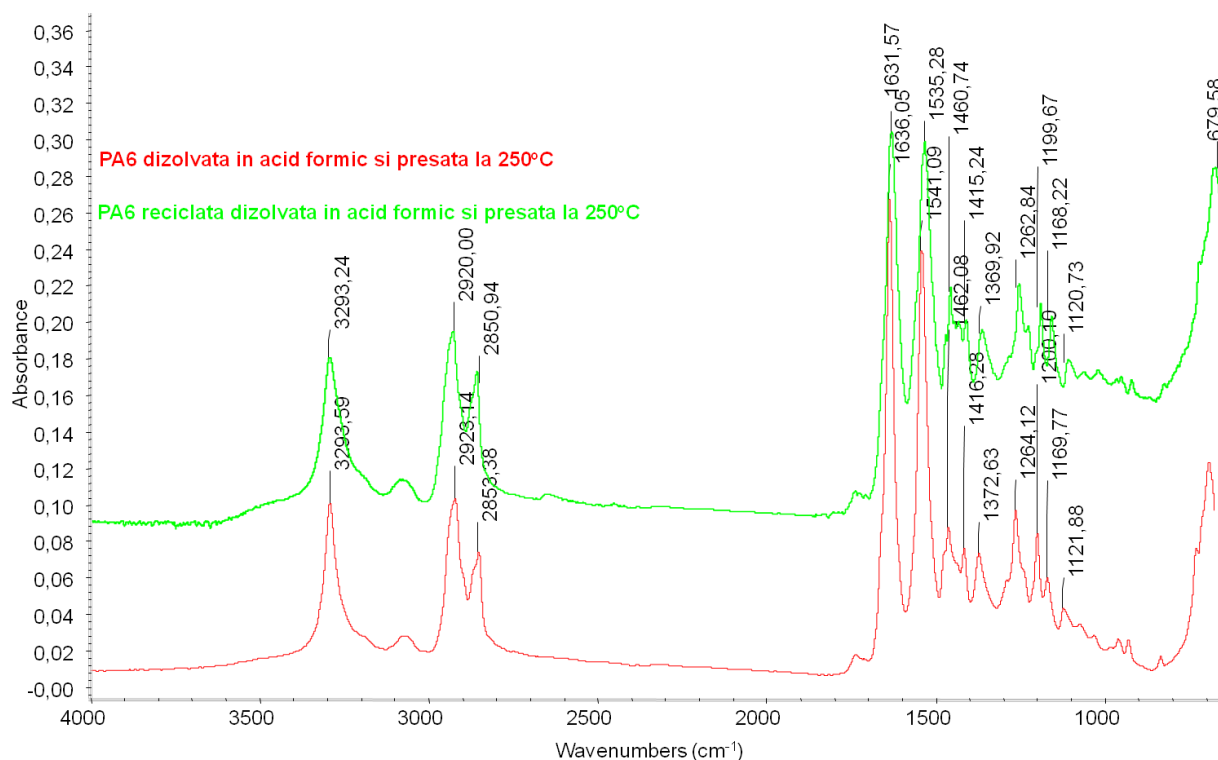


Fig. 10. Spectrele FTIR ale PA6 (din granule pure) prelucrate prin dizolvare în acid formic și presare termică și PA6 (din deșeuri extrudate) prelucrate prin dizolvare în acid formic și presare termică (reciclate)

Comparând spectrele probelor prelucrate prin dizolvarea în acid formic și presarea termică a PA6 din granule pure respectiv PA6 din fragmente extrudate, nu se observă nici o schimbare semnificativă, indicând că polimer nu a suferit modificări ale structurii chimice în timpul reprocesării. Acest lucru era de așteptat deoarece faptul că poliamidă 6 are caracter termoformabil și o bună compatibilitate cu acidul formic permite mai multe cicluri de reprocesare a acestui polimer.

Absența unor modificări în spectrul FTIR indică, de asemenea, că prin etape de reprocesare caracteristicile polimerului nu s-au modificat.

Cu toate acestea, este foarte important de menționat că, atunci când comparăm spectrul PA6 cu cel al PA6 presat termic, mică modificări pot fi observate în regiunile 1200 and 1410-1470 cm^{-1} , care ar putea fi atribuite restrukturării polimerului ca urmare a solubilizării și cristalizării [23]. Peak-urile de la 1200 și 1465 cm^{-1} vibrației de deformare a amidei V și respectiv CH_2 , din poliamidă în forma α sau β , care se obțin frecvent atunci când prelucrarea PA6 implică răcirea lentă [24], așa cum este cazul probelor presate termice, care au fost răcite lent până în cameră temperatura. Prin urmare, analiza FTIR sugerează că cele două metode (extrudare / injectie vs dizolvarea în solvent/presarea termică) duc la formarea de PA6 cu cristalinitate diferită. Acest lucru era de așteptat, deoarece există studii [25, 26] care arată că formele polimorfe ale PA6 sunt foarte sensibile la condițiile de prelucrare. Forma monoclinică α este stabilă termodinamic, forma monoclinică γ este mai puțin stabilă [27], în timp ce β mezomorfă este parțial dezordonată și studii atestă că aceasta din urmă poate fi obținută prin răcirea rapidă probelor din topitură [26], așa cum este cazul în probelor extrudate/ injectate (probele au fost injectate la 250° C și răcite rapid într-o matriță până la 50 °C). Studiile atesta că α -PA6, în general, este obținută prin răcire lentă [24], β -PA6 se obține, în general, atunci când răcirea se realizează din topitură, iar γ -PA6 poate fi transformată în α -PA6 prin tratarea termică prin încălzire și răcire lentă [26].

De asemenea, pentru a verifica activarea cu succes a suprafeței țesăturii fibrei de carbon prin procesul de oxidare chimică, fibra de carbon a fost supusă analizei de spectroscopie FTIR (Fig. 11).

Cum era de așteptat, spectroscopia FTIR confirmă apariția peak-urilor la aprox. 3430, 1720, 1100 și 960 cm^{-1} ce corespund grupărilor funcționale $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ și $\text{C}-\text{O}$, care au fost generate pe suprafața fibrei după oxidare chimică.

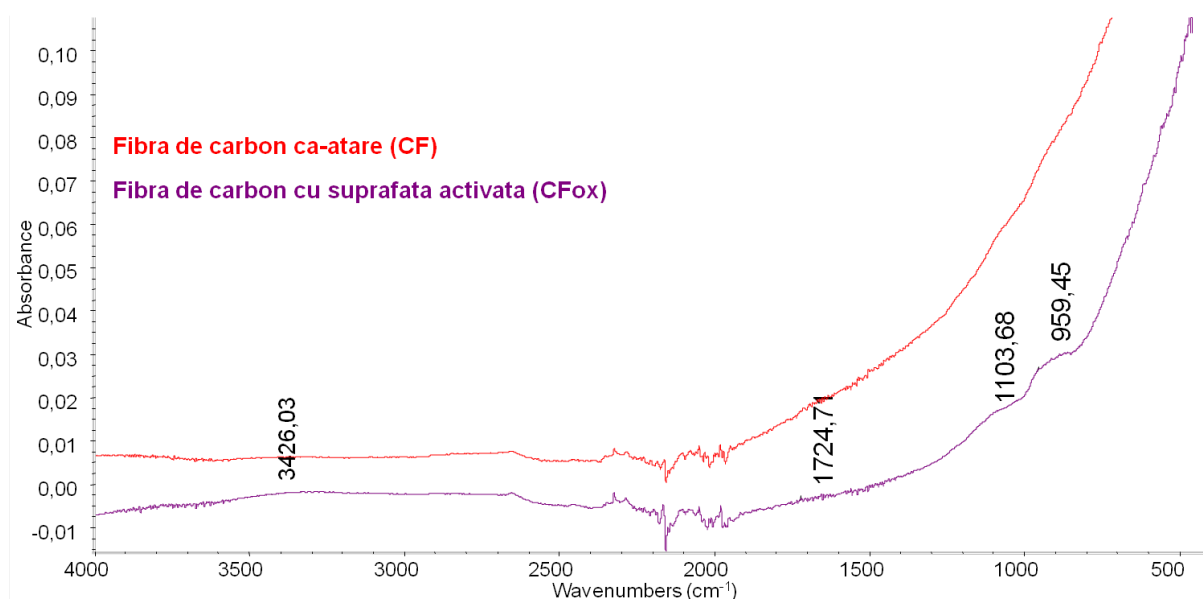


Fig. 11. Spectrele FTIR ale fibrei de carbon ca-atate și fibrei de carbon a cărei suprafață a fost activată prin oxidare chimică

Rolul acestor grupuri este de a interacționa cu grupele funcționale din PA6 pentru a crea puncte de conexiune (centri active) între fibre și matrice și pentru a întări legătura dintre cele două faze, contribuind la interfata deja creată prin interconectare mecanică.

Microscopie electronică de baleiaj

Miscroscopia electronică de baleiaj (SEM) a fost realizată utilizând microscopul QUANTA 250 FEI echipat cu modul EDS. Analiza a fost efectuată pe o probă PA6 reciclată după dizolvarea în acid formic și eliminarea solventului, dar înainte de presare termică. Scopul a fost de a verifica dacă reprocesarea prin dizolvarea în solvent după extrudare/injecție în prealabil a generat apariția unor defecte în polimer.

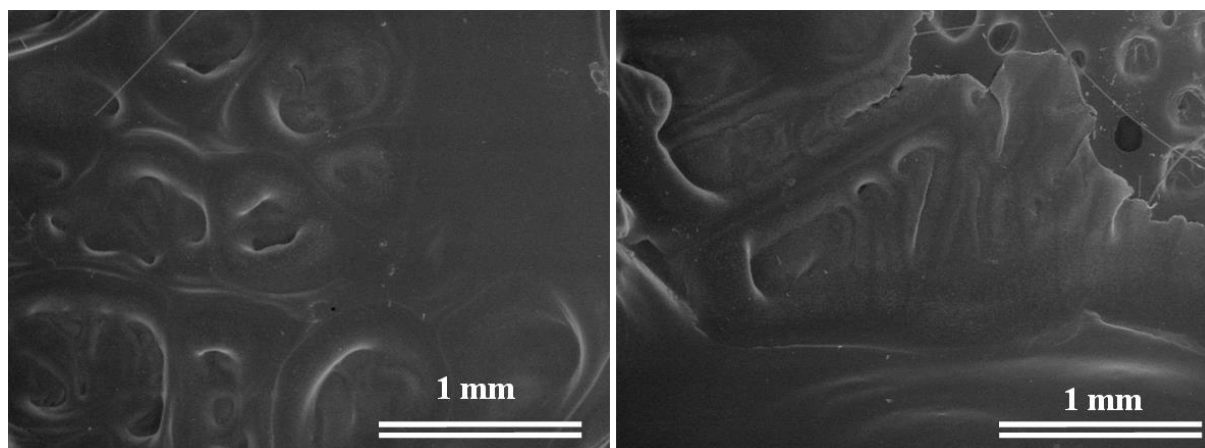


Fig. 12. Imaginile SEM ale PA6 reciclată după dizolvarea în acid formic și eliminarea solventului

Așa cum ilustrează Fig. 12, proba de PA6 reciclată nu prezintă zone de degradare generate de reprocesare, morfologia este specifică un polimer cu natura ductilă.

Analiza SEM s-a efectuat, de asemenea, pe suprafața fibrei de carbon oxidată chimic, pentru a verifica faptul că nici o deteriorare nu a apărut în structura fibrei după procesul de oxidare chimică, care ar putea afecta negativ rezistența mecanică a fibrei și prin extensie a întregii țesături.

Așa cum arată Fig. 12, tratamentul chimic cu amestec oxidant a fost realizat cu succes, putând fi atestată existența unor suprafețe și puncte care au fost atacate în mod clar de tratamentul chimic, demonstrând că oxidarea a avut loc la suprafața fibrelor, deoarece suprafața globală nu a fost atacată invaziv (în profunzime). Integritatea fibrelor nu a fost afectată; prin urmare nu este de așteptat ca tratamentul chimic de suprafață să genereze efecte negative asupra rezistenței mecanice a fibrelor și prin extensie a compozitelor.

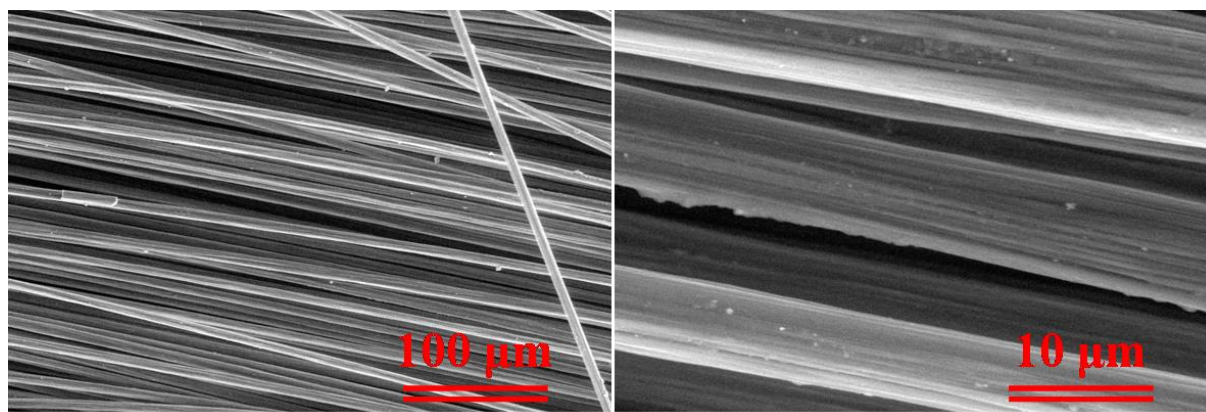


Fig. 13. Imaginile SEM ale suprafeței fibrelor de carbon oxidate chimic, ce compun țesătura

3. Testarea mecanică a compozitelor obținute și comparația cu probele de referință

Testarea mecanică a constat în teste de tracțiune și încovoiere în 3 puncte, care au fost efectuate utilizând mașina de încercări mecanice INSTRON 5982.

Testarea la tracțiune a fost efectuată în conformitate cu standardul SR EN ISO 527, utilizând viteza de testare de 5 mm/min, asupra probelor de poliamidă 6 ranforsată cu fibre de carbon, folosind minim 5 epruvete per probă. Geometria proba este prezentată în Fig. 14.

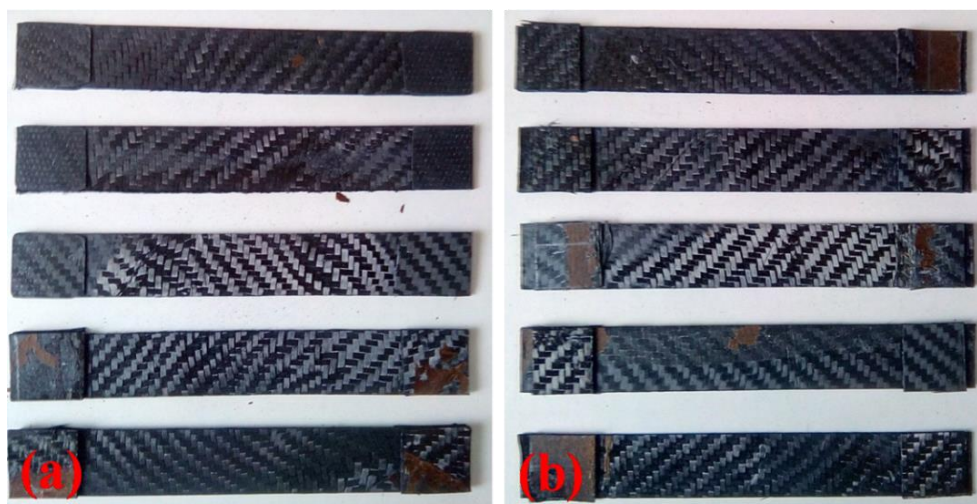


Fig. 14. Epruvete pentru testarea la tracțiune (a) PA6_{reciclat}/CF, (b) PA6_{reciclat}/CF_{ox}

Testarea la încovoiere în 3 puncte a fost efectuată în conformitate cu standardul SR EN ISO 14125, utilizând viteza de testare de 2 mm/min, și lungimea nominală dintre reazeme (calculată ca 16 x grosimea epruvetei de testat) asupra probelor de poliamidă 6 ranforsată cu fibre de carbon, folosind minim 5 epruvete per probă. Geometria proba este prezentată în Fig. 15.

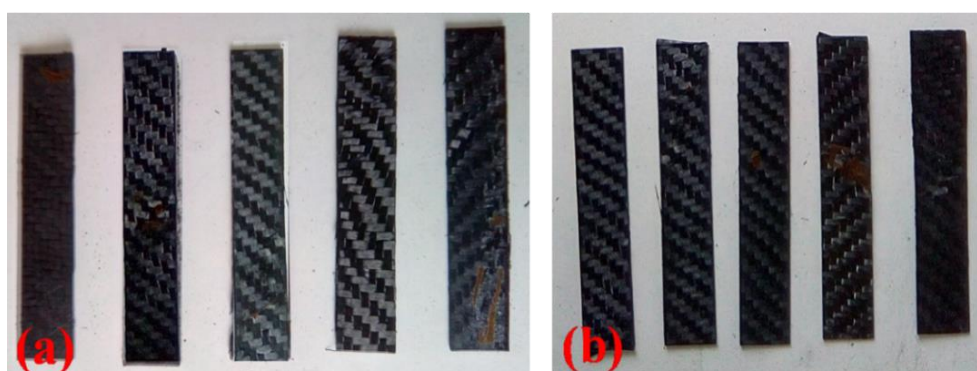


Fig. 15. Epruvete pentru testarea la încovoiere (a) PA6_{reciclat}/CF, (b) PA6_{reciclat}/CF_{ox}

Atât testele la tracțiune cât și la încovoiere au fost efectuate pe un minim de 5 epruvete pentru fiecare probă, iar valorile medii ale rezistenței mecanice, rigidității și alungirii au fost calculate luând în considerare medierea valorilor epruvetelor testate conform protocolului de mediere. Valorile medii sunt prezentate în Tabel 3.

Proprietățile probelor pe bază PA6 reciclată (PA6_{reciclat}/CF și PA6_{reciclat}/CF_{ox}) au fost comparate cu cele ale probelor pe bază de PA6 pură (PA6/CF și PA6/CF_{ox}), care au fost realizate anterior în cadrul studiului experimental efectuat de către autor și colaboratorii din grupul de cercetare [20].

Tabel 3. Proprietatile mecanice ale compozitelor ranforsate cu țesătura din fibră de carbon pe bază de matrice din PA6 reciclată comparative cu cele de referință pe bază de matrice din PA6 pură

Material Proprietățile	PA6/CF	PA6/CF _{ox}	PA6 _{reciclat} /CF	PA6 _{reciclat} /CF _{ox}
	Materialele de referință Rezultate prezentate în [20]		Materiale realizate în studiul prezent, pornind de la PA6 reciclată	
Rezistența la tracțiune (MPa)	339.2	588.9	332.2	572.4
Modulul Young (GPa)	45.5	69.1	46.2	70.5
Alungirea la rupere (%)	0.91	0.99	0.8	0.83
Rezistența la încovoiere (MPa)	436.7	911	431.6	902.5
Modulul de elasticitate la încovoiere (GPa)	38.3	69.3	37.2	68

Analizând rezultatele, se poate observa că performanțele mecanice la tracțiune și la încovoiere ale compozitelor pe bază de PA6 reciclată prezintă modificări nesemnificative în ceea ce privește atât rezistența cât și modulul de elasticitate. Valorile medii din Tabel 3 arată că atât rezistența la tracțiune și la încovoiere cât și modulul de elasticitate Young și la încovoiere ale probelor pe bază de PA6 reciclată au o variație nesemnificativă, situată între 0,8 % și 3 % în comparație cu probele de referință pe bază de matrice din PA6 pură. Variația maximă de 3 % a proprietăților mecanice poate fi considerate aproape insesizabilă.

Ușoara scădere a alungirii la rupere în ambele probe bazate pe PA6 reciclată poate fi corelată cu faptul că literatura raportează acest fenomen ca o consecință obișnuită a reprocesării poliamidei [28-31], deoarece este considerat că toate ciclurile de reprocesare ar genera o reducere a abilității de retragere a materialului după rupere și implicit a alungirii la rupere a probelor reciclate [31].

Lipsa modificărilor valorilor modulului de elasticitate și a rezistenței sugerează păstrarea naturii ductile a PA6 supusă procesului de reciclare. Aceste rezultate confirmă capacitatea de reciclare a materialelor pe bază de PA6 și faptul că prin metoda utilizată, deșeurile din PA6 pot fi reperlucrate cu succes și valorificate în alte produse cu aplicații și destinații de utilizare diferite [31].

4. Analiza modului de rupere (fractografie)

Fractografia reprezintă analiza modului de rupere care este un instrument valoros în stabilirea mecanismelor apărute în timpul aplicării de diferite sarcini mecanice ce în cele din urmă au condus la cedarea materialelor. Acest instrument poate oferi informații valoroase despre interacțiunea fazelor [32]. Deoarece SEM analiza implică o pregătire mai detaliată a probelor, precum și costuri mai mari, literatura de specialitate [32] recomandă efectuarea în

prealabil a unor tehnici mai simple cum este microscopia optică, ce pot oferi detalii utile pentru alegerea locațiilor cheie pentru a fi analizate la mărimi mai mari cu ajutorul SEM.

Microscopia optică

Regiunea de fractură de-a lungul grosimii epruvetelor testate mecanic (transversal pe probă) a fost vizualizată cu Microscopul optic MEIJI 8520, la mărire de 40 x, pentru a identifica mecanismul principal implicat în cedarea la tracțiune și încovoiere. Fig. 16 ilustrează zona de rupere a epruvetelor testate la tracțiune, iar Fig. 17 ilustrează zona de rupere a epruvetelor testate la încovoiere.

În cazul epruvetelor testate la tracțiune, se poate observa că pentru PA6_{reciclat}/CF mecanismul principal de cedare a fost propagarea fisurilor, care a condus la desprinderea matricii de fibre și care prin extinderea pe direcție longitudinală, a condus la delaminarea materialelor stratificate (desprinderea mai multor straturi). Se poate observa că straturile de țesătură exterioare nu s-au rupt în aceeași zonă, în regiunea vizualizată și că fenomenul de microfisurare a matricii este prezent, ceea ce arată că matricea cu rezistența mecanică mai mică, probabil, a condus la un transfer de sarcini mecanice inefficient între matrice și fibre și în consecință la o rezistență mecanică și o rigiditate mai mici ale compozitului.

În cazul PA6_{reciclat}/CF_{ox}, cedarea mecanică s-a produs prin ruperea fibrelor care a determinat propagarea fisurii într-o zonă laterale a probei, provocând unele desprinderi pe o lungime mai scurtă și doar a două dintre straturile exterioare, și numai în zona de fractură, dar restul straturilor compozitului nu au suferit deteriorări.

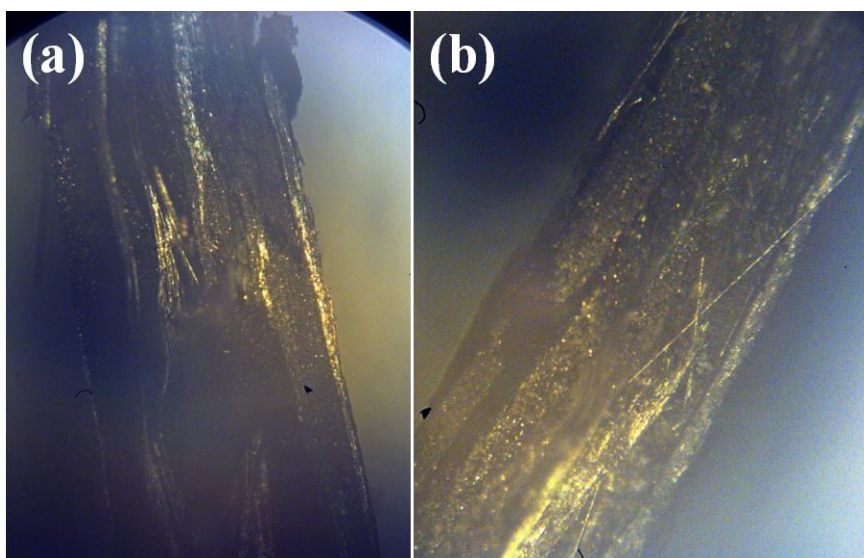


Fig. 16. Imagini de microscopie optică a zonei de rupere a epruvetelor testate la tracțiune (a)

PA6_{reciclat}/CF, (b) PA6_{reciclat}/CF_{ox}

În cazul epruvetelor testate la încovoiere, se poate observa că materialele nu s-au rupt până la atingerea deflecție (deformării) convenționale ($1.5 \times$ grosimea epruvetei), în cazul PA6_{reciclat}/CF_{ox} poate fi distins punctul de îndoire (deflecție), ce pare să fi cauzat o microfisură în acea zonă, fără apariția fenomenului de propagare către zonele adiacente; acest lucru poate fi corelat cu rigiditate mai mare a probei cu fibra de carbon oxidată.

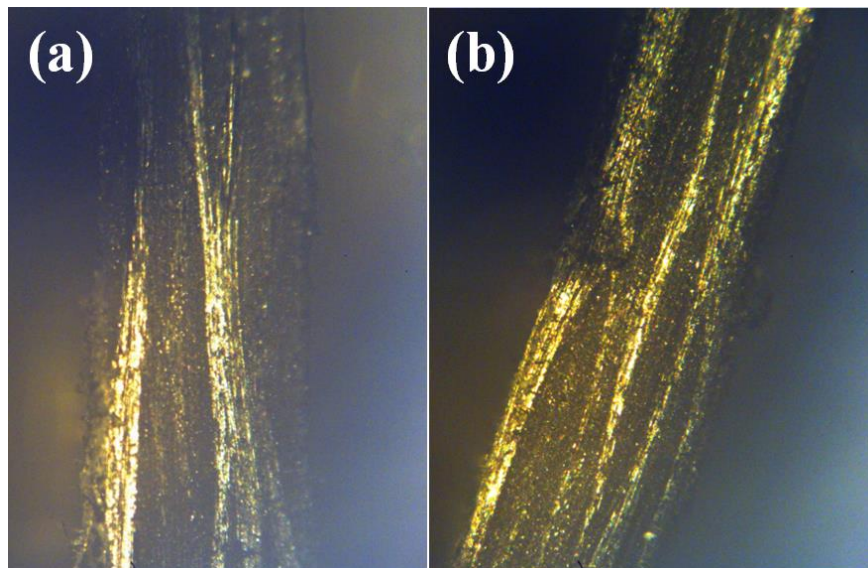


Fig. 17. Imagini de microscopie optică a zonei de rupere a epruvetelor testate la încovoiere în 3 puncte

(a) PA6_{reciclat}/CF, (b) PA6_{reciclat}/CF_{ox}

Aceste aspect au fost observate, de asemenea, în cazul probelor de referință prezentate de studiul anterior [20] și observațiile de mai sus erau de așteptat, deoarece conexiune mai puternică între PA6 reciclate și fibrele oxidate asigură o interfață mai puternică și, prin urmare, un transfer de sarcini mecanice în aceste composite mai eficient.

Miscroscopia electronic de baleiaj

Imaginile SEM ale secțiunea de rupere (Fig. 18 și Fig. 19) ilustrează bună interfață între matricea de poliamidă reciclată și fibre.

Se observă faptul că prin impregnare țesăturii cu matricea dizvolată în solvent și presarea termică a compozitului în intervalul de temperatură ce corespunde topirii polimerului, polimer reciclat a încorporat fibrele ce constituie țesătura, creând un strat polimeric subțire în jurul fiecărei fibre. Acest lucru conduce la o suprafață de contact extinsă între polimer și fibrele ce formează țesătura, care permite un transfer de sarcini mecanice eficient în interiorul compozitului.

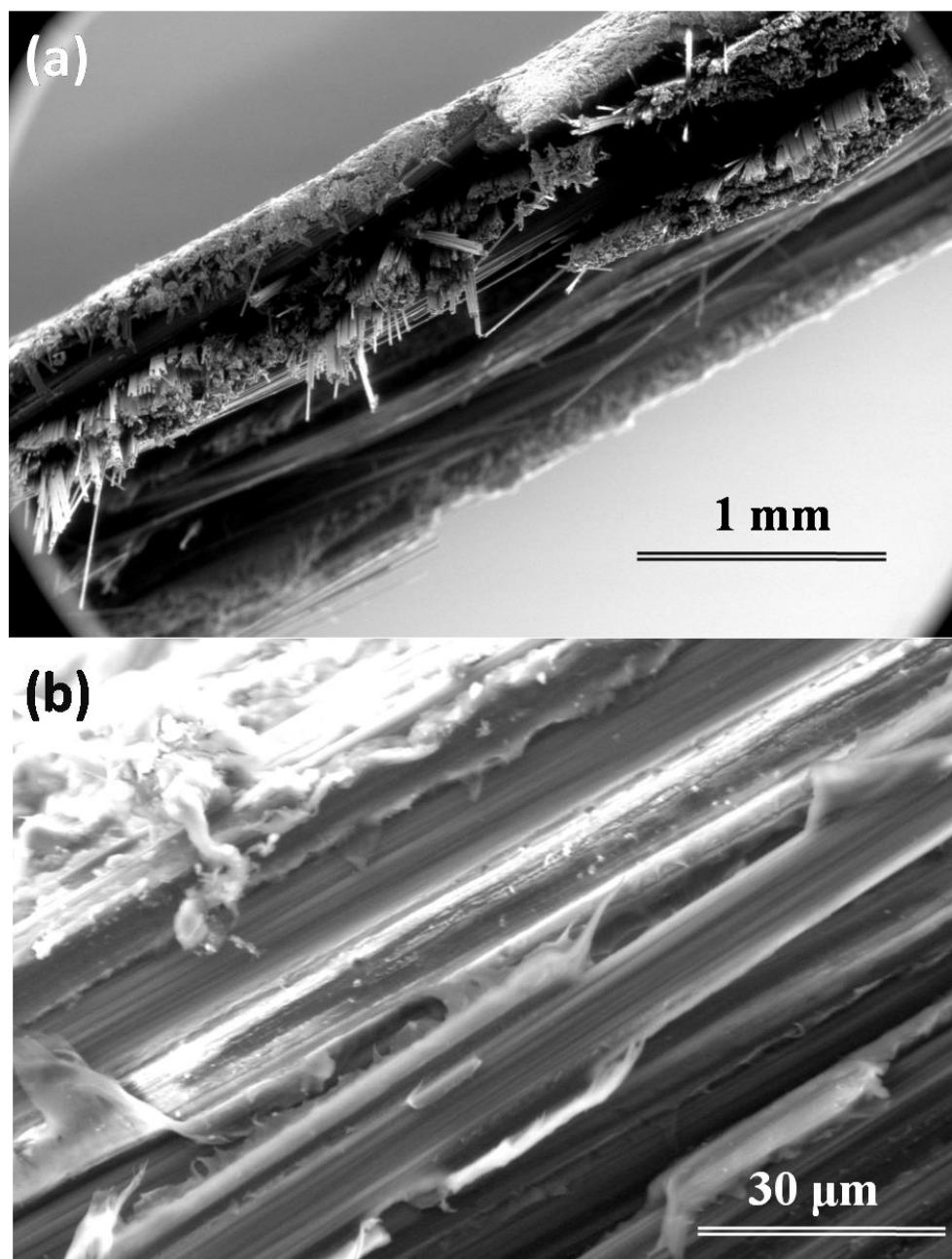


Fig. 18. Imagini SEM ale secțiunii de rupere a (a), (b) PA6_{reciclat}/CF

În cazul PA6_{reciclat}/CF (Fig. 18), se poate observa că există zone în care stratul polimeric subțire s-a desprins partial de fibre, indicând că interconectarea mecanică a cedat în aceste regiuni.

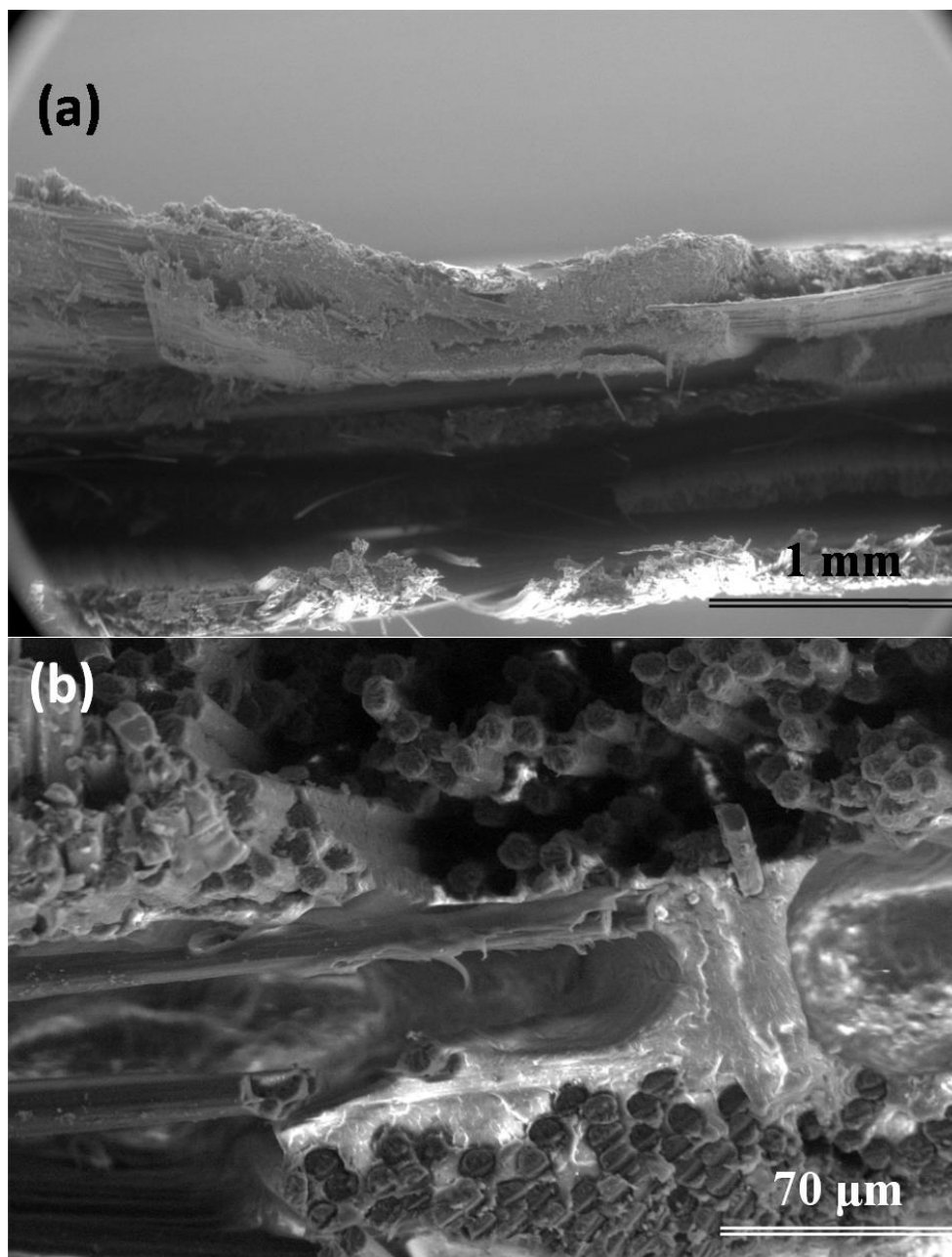


Fig. 19. Imagini SEM ale secțiunii de rupere a (a), (b) PA6_{reciclat}/CF_{ox}

În cazul PA6_{reciclat}/CF_{ox} (Fig. 19), compozitele pe bază PA6 reciclată și fibră de carbon oxidată, strat de polimer este vizibil mai puternic atașat de fibre țesăturii de carbon, sugerând că tensiunile mecanice nu au fost capabile de a-l detașa de fibre, fapt datorat unei conexiuni mai puternice între faze, realizată atât prin interconectarea mecanică cât și prin apariția legăturilor de hidrogen între grupele funcționale ale PA6 reciclată și grupele funcționale generate pe suprafața fibrelor oxidate chimic.

Acest comportament la acțiunea sarcinilor mecanice a fost observat, de asemenea, și în cazul probelor de referință, pe bază de PA6 pură [20].

5. Concluziile studiului experimental

Rezultatele studiului experimental au arătat o similitudine ridicată a performanțelor mecanice, proprietăților fizico-chimice și morfologice, precum și a comportamentului la rupere ale compozitelor pe bază de fibră de carbon (ca-atare și oxidată chimic) și PA6 reciclată și ale probelor de referință pe bază de PA6 pură și cele două variante de fibră carbon. Asemănarea (similaritatea) în toate aspectele ce au fost analizate (performanță mecanică, proprietăți fizico-chimice și morfologice și comportamentul la rupere), între materialele reciclate și cele de referință contribuie la confirmarea faptului că folosind PA6 reciclată ca matrice în compozitele ranforsate cu fibre de carbon nu determină efecte negative în performanțele lor, prin urmare, folosind matrice din PA6 reciclată în aceste compozite poate fi considerată o opțiune viabilă.

Concluzii finale

Raportul acestei faze a proiectului de cercetare intitulat “Valorification of recycled thermoplastic polymers” este structurat în două secțiuni principale. Prima dintre ele prezintă o scurtă sinteză a stadiului actual-al-cunoașterii în literatura de specialitate și un studiu al pieței referitor la opțiunile și direcțiile actuale ale managementului deșeurilor rezultate din produse polimerice, detaliind aspectele legate de produsele pe bază de PA6 ce sunt manufacturate pentru o varietate foarte largă de aplicații și domenii și opțiunile valabile pentru reciclarea acestor produse.

Luând în considerare avantajele poliamidei și produselor pe bază de poliamidă, precum și versatilitatea acestui polimer, studiul experimental s-a axat pe reciclarea poliamidei 6 prelucrate prin extrudare/injecție (același tip și metoda de prelucrare utilizate pentru a produce diferite accesorii, cum ar fi șuruburi, tije sau plăci în diferite aplicații din industria auto și nu numai [16, 17]) pentru a fi utilizate ca matrice în materiale composite ranforsate cu țesătură din fibră de carbon. Studiul experimental a vizat să evidențieze atât capacitatea de reciclare a PA6 în composite ranforsate cu fibre, precum și studiul comparative al caracteristicilor compozite obținute pe bază de PA6 reciclată cu cele ale materialelor de referință, obținute pornind de la PA6 pură.

Materialele de referință, constând în compozite de PA6 ranforsate cu fibră de carbon au fost obținute într-un studiu anterior printr-o tehnică care implică dizolvarea granulelor de PA6 pură într-un solvent, impregnarea țesăturii de fibră de carbon (ca-atare și cu suprafața

oxidată chimic) și presarea termică a structurii stratificate [19]; materialele au prezentat performanțe mecanice ridicate în ceea ce privește rezistența la tracțiune și la încovoiere și rigiditatea [20] asigurată atât de o interconectare mecanică puternică între faze, precum și de realizarea unei conexiuni prin legături chimice între polimer și suprafața oxidată a fibrei carbon din proba respectivă. Scopul studiului a fost compararea performanțelor mecanice ale compozitelor din PA6 ranforsate cu fibra de carbon obținute folosind aceeași tehnica, dar pornind nu de la granule de PA6 pură, ci de la PA6 reciclată din produse prelucrate anterior prin extrudare/injecție.

Analizele fizico-chimice (spectroscopia FTIR) și morfologice (SEM) asupra PA6 reciclată au arătat că expunerea polimerului procesului de extrudare – injecție – tocare – dizolvare – presare termică nu a afectat structura chimică compusului macromolecular și nu a fost observată nici o degradare în morfologia acestuia.

Testarea mecanică a arătat că performanța mecanică la tracțiune și la încovoiere a compozitelor pe bază de PA6 reciclată prezintă modificări nesemnificative în ceea ce privește rezistența și modulul de elasticitate, lipsa unor schimbări semnificative, sugerând păstrarea naturii ductile a PA6 supusă procesului de reciclare. Comportamentul la rupere a fost în conformitate cu rezultatele testării performanțelor mecanice și a prezentat, de asemenea, asemănări cu comportamentul observat în cazul probelor de referință.

Rezultatele au evidențiat similitudinea între compozitele cu matrice din PA6 reciclată și fibră de carbon (ca-atare și oxidată chimic) și compozitele de referință pe bază de PA6 pură și aceleași două variante de fibră de carbon, în ceea ce privește performanță mecanică, proprietățile fizico-chimice și morfologice, precum și comportamentul la rupere. Aceste concluzii contribuie la confirmarea că folosind PA6 reciclată ca matrice în composite ranforsate cu fibră de carbon nu determină efecte negative în ceea ce privește performanțele lor mecanice, și, prin urmare, folosirea PA6 reciclată în aceste compozite poate fi o opțiune viabilă. Așadar, studiul a arătat că produsele din PA6 devenite deșeuri pot fi reutilizate cu succes și valorificate în alte produse pentru aplicații și destinație de utilizare diferite, chiar și pentru cele în care sunt necesare materiale cu performanțe mecanice ridicate.

Diseminarea rezultatelor

Unele dintre rezultatele obținute în cadrul studiului experimental și prezentate în raport sunt diseminate în jurnale științifice:

Cristina-Elisabeta Pelin, Anton Ficai, Ecaterina Andronescu, Adriana Stefan, George Pelin, „Recycling and reusing polyamide 6 extruded waste products to manufacture carbon fiber based composites” trimis pentru recenzare la jurnalul Annals of the Academy of Romanian Scientists series on Physical and Chemical Sciences- ISSN 2559-1061

Bibliografie

1. PlasticsEurope, 2016 - *Plastics – the Facts 2016- An analysis of European plastics production, demand and waste data*, Available online at: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf
2. Andrady A. A., 1994 – *Assessment of Environmental Biodegradation of Synthetic Polymers*, Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews **34-1**, 25-76.
3. Page I. B., 2000 - *Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials*, iSmithers Rapra Publishing, United Kingdom.
4. Pop A. E. Popescu V., Batin M.N. , - *Chemical Recycling Of Polymers*, A XVII-a Conferință Internațională multidisciplinară - “Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești”, Sebeș - Alba.
5. J. Hopewell R. Dvorak and E. Kosior, 2009 – *Plastics recycling: challenges and opportunities*, Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci., **364-1526**, 2115–2126.
6. Lotfi A., 2009 - *Plastic Recycling*, Available online at: <http://www.lotfi.net/recycle/plastic.html>
7. Creative Mechanisms, 2016 - *Everything You Need To Know About Nylon (PA)*, Available online at: <https://www.creativemechanisms.com/blog/3d-printing-injection-molding-cnc-nylon-plastic-pa>
8. Craftech Industries, 2017 - *13 high performance plastics used in the automotive industry*, <http://www.craftechind.com/13-high-performance-plastics-used-in-the-automotive-industry/>
9. Frosch R.A. Gallopoulos N. E., 1989 – *Strategies for manufacturing*, Scientific American **261-3**, 144-152.

10. Ensinger Plastics, 2017 - *Polyamide - TECAMID / TECAST Ensinger Plastics*, Available online at: <https://www.ensingerplastics.com/en-gb/shapes/engineering-plastics/pa-polyamide>
11. Resinex, - *PA (PA 6, PA 6.6, PA 11, PA 12) - Polyamide*, Available online at: <http://www.resinex.co.uk/polymer-types/pa.html>
12. Deopura B. L. Alagirusamy R., Joshi M., Gupta B. (eds.), 2008 - *Polyesters and polyamides*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.
13. Lanxees Energizing Chemistry, 2007 - *Engineering plastics: Part and mold design*, Available online at: https://techcenter.lanxess.com/scp/americas/en/docguard/Part_and_Mold_Design_Guide.pdf?docId=77015
14. Recycling International, 2012 - *Study proves green potential of recycled polyamide*, Available online at: <https://www.recyclinginternational.com/recycling-news/6503/plastic-and-rubber/france/study-proves-green-potential-recycled-polyamide>
15. Recycling International, 2012 - *Car manufacturer leads the way in recycled polyamide*, Available online at: <http://www.infrastructurene.ws/2012/09/05/car-manufacturer-leads-the-way-in-recycled-applications/#>
16. DuPont™, - *DuPont Engineering Polymers- Extrusion Applications*, Available at: <http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/plastics-polymers-and-resins/thermoplastics/documents/General%20Processing%20Principles/Extrusion%20Applications.pdf>
17. NUREL Engineering Polymers, 2015 - *Polyamide 6 for Extrusion* Available online at: <http://promyde.com/pdfs/Extrusion.pdf>
18. Pelin (Ban) C.-E Pelin G., Ștefan A., Andronescu E., Dincă I., Ficăi A., Trușcă R., 2016 – *Mechanical Properties of Polyamide/Carbon Fiber Fabric Composites*, *Materiali in Tehnologije / Materials and Technology*, **50-5**, 59-64.
19. Pelin C.-E Ștefan A., Pelin G., Dincă I., 2015 - *Hybrid Thermoplastic Composite System and Obtaining Methods (Romanian)*, Patent Application No A00620 submitted to OSIM at 28.08.2015, National Institute for Aerospace Research "Elie Carafoli" Bucharest- INCAS, Romania,, Romania
20. Pelin C.-E. Ficăi D., Andronescu E., Pelin G., Ștefan A., Trușcă R., 2016 – *Effect of Carbon Fiber Fabric Oxidation in Polyamide 6 Based Composites*, *Current Nanoscience*, **12-3**, 357-364.

-
21. Pelin C. E. Stefan, A., Dincă I., Fikai A., Pelin G., Andronescu E., Constantinescu D., Voicu G., 2015 – *Polyamide 6/carbon fiber laminated composites* Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, **17-5-6**, 750-756.
 22. Huntingdon Fusion Techniques Limited. Nylon chemical resistance and technical data.
 23. Porubska M. Szöllos O., Kónová A., Janigová I., Jasková M., Jomová K., Chodák I., 2012 – *FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams*, Polymer Degradation and Stability, **97-4**, 523-531.
 24. Murthy N. S. Curran S. A., Aharoni S. M., Minor H., 1991 – *Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6*, Macromolecules, **24-11**, 3215-3220.
 25. Ho J. C. Wei K. H., 2000 – *Induced γ f R Crystal Transformation in Blends of Polyamide 6 and Liquid Crystalline Copolyester*, Macromolecules **33-14**, 5181-5186.
 26. Sarbandi M.R., 2011 - Study of the influence of nanoparticles on the performance and the properties of polyamide 6. Dissertation, Universität Stuttgart.
 27. Liu T. X. Phang I. Y., Shen L., Chow S. Y., Zhang W. D., 2004 – *Morphology and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites*, Macromolecules **37-19**, 7214-7222.
 28. LaMantia F.P. Curto D., Scaffaro R., 2002 – *Recycling of dry and wet polyamide 6*, J Appl Polym Sci, **86-8**, 1899–1903.
 29. Lozano-Gonzalez M.A.J. Rodriguez-Hernandez M.A.T., GonzalezDe los Santos E.A., Villalpando-Olmos J., 2000 – *Physical-mechanical properties and morphological study in nylon-6 recycling by injection molding*, J Appl Polym Sci, **76-6**, 851-858.
 30. MasPOCH M.L. Ferrando H.E., Velasco J.I., 2003 – *Characterisation of filled and recycled PA6*, Macromol Symp, **194-1**, 295–303.
 31. Goitisoló I. Eguiazabal J.I., Nazabal J., 2008 – *Effects of reprocessing on the structure and properties of polyamide 6 nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, **93-10**, 1747–1752.
 32. Hayes B.S. Gammon L.M., 2010 - *Optical Microscopy of Fiber-Reinforced Composites*, ASM International, Ohio.