

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00832

(22) Data de depozit: 02/12/2019

(41) Data publicării cererii:  
29/05/2020 BOPI nr. 5/2020

(71) Solicitant:  
• OPRAN CONSTANTIN GHEORGHE,  
BVD.ALEXANDRU OBREGIA, NR.20BIS,  
BL.20BIS, SC.A, ET.5, AP.22, BUCUREȘTI,  
B, RO;  
• ȘERBAN DANIEL,  
STR. CRIZANTEMELOR,  
COMUNA MOGOȘOAIA, IF, RO

(72) Inventatori:  
• OPRAN CONSTANTIN GHEORGHE,  
BVD.ALEXANDRU OBREGIA, NR.20BIS,  
BL.20BIS, SC.A, ET.5, AP.22, BUCUREȘTI,  
B, RO;  
• ȘERBAN DANIEL,  
STR. CRIZANTEMELOR,  
COMUNA MOGOȘOAIA, IF, RO

(54) SISTEM TEHNOLOGIC HIBRID DE REALIZARE  
A PRODUSELOR COMPOZITE POLIMERICE HIBRIDE  
CONDUCTIVE ELECTRIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit polimeric hibrid, la un echipament de pregătire a amestecului format din particule de polimeri și pulbere de grafit care urmează a fi injectat în matrită și la un procedeu de injectare în matrită a plăcilor polimerice hibride grafitice utilizate ca plăci bipolare pentru realizarea celulelor de combustie din componența pilelor de combustie cu hidrogen. Materialul conform invenției este alcătuit dintr-o matrice polimerică de polietilenă de joasă densitate (PE - LD) cu indicele de curgere MFI = 70 g/10 min, particule de carbon negru (CB) și de grafit expandat (EG) cu granulația cuprinsă între 60...70 nm, conținutul procentual de carbon fiind cuprins între 48,5...55%. Echipamentul conform invenției este constituit dintr-un melc (1) de alimentare particule PE - LD - CB, o pâlnie (2) pentru alimentare cu particule PE - LD - CB, un melc (3) de alimentare cu amestec particule - pulbere PE - LD - CB - EG, o pâlnie (4) pentru alimentare cu pulbere EG, un sistem (5) vibrator de alimentare cu pulbere EG și melcul (6) al unității de injectare a produselor polimerice. Procedeu conform invenției constă în amestecarea și dozarea uniformă a amestecului granular în cei trei melci (1, 3 și 6), topirea amestecului granular și injectarea topiturii în

matrita de injectie a produselor polimerice, evitându-se astfel stivuirea pulberii de EG în zona superioară a amestecului ca urmare a diferențelor de densitate.

Revendicări: 3  
Figuri: 6

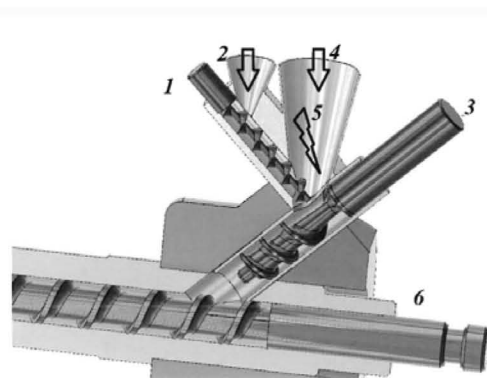


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



10

**SISTEM TEHNOLOGIC HIBRID DE REALIZARE A PRODUSELOR  
COMPOZITE POLIMERICE HIBRIDE CONDUCTIVE ELECTRIC**

**DESCRIERE**

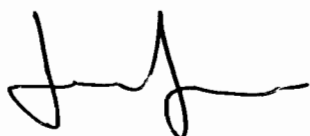
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2019 00832
Data depozit 12-12-2019

Invenția se referă la „ **SISTEM TEHNOLOGIC HIBRID DE REALIZARE A PRODUSELOR COMPOZITE POLIMERICE HIBRIDE CONDUCTIVE ELECTRIC**”, material- echipament – tehnologie, integrat, pentru realizarea unei plăci compozite polimerice hibrid grafitice cu o conductivitate electrică de minim 60.00 S/cm având drept utilizare placă bipolară pentru celulă de combustie cu membrană de schimb de protoni (PEMFC), respectiv pilele de combustie cu hidrogen.

În mod tradițional, plăcile bipolare sunt realizate din grafit prin frezare sau din oțel prin ambutisare/formare și ambele soluții necesitând tratamente suplimentare. Au fost efectuate cercetări pentru dezvoltarea unor tehnologii bazate pe compozite polimerice conductive ca materiale alternative, pentru reducerea costurilor. Pentru fabricarea micro-profilurilor plăcilor active ale matritelor de injecție plăci compozite polimerice hibrid grafitice se folosesc următoarele tehnologii de prelucrare: gravura chimică, frezarea de mare viteză, prelucrarea prin electroeroziune, micro-prelucrarea hibridă și secvențială. Conform “International Academy for Production Engineering - CIRP”, un proces hibrid este definit după cum urmează: „Procesul de fabricație hibrid se bazează pe interacțiunea simultană și controlată a mecanismelor procesului și/sau a surselor de energie/sculelor care au un efect semnificativ asupra performanței procesului”. “Un proces secvențial de micro-prelucrare este strategia prin care două sau mai multe tehnologii sunt implementate în secvență pe mașini-unelte identice sau diferite.”

Cererea tot mai mare a componentelor conductive ale ansamblelor celulelor de combustie a contribuit la cercetarea și dezvoltarea produselor compozite și a tehnologiilor de fabricație corespunzătoare. Cercetările au fost îndreptate spre studiul plăcilor bipolare din compozite polimerice termorigide și termoplastice fabricate cu costuri reduse prin compresie și prin injecție. Pentru producția produselor compozitelor termoplastice conductive în scopul amestecării componentelor sunt utilizate metode precum extrudarea cu melc dublu sau amestecare cu sisteme tip Banbury.

Plăcile bipolare reprezintă aproximativ 80% din masa totală și 30% până la 40% din costul total al celulelor de combustie. Materiale precum grafit, negru de fum, fibre de carbon sau nanotuburi de carbon pot fi adăugate în matricea polimerică pentru a crește conductivitatea electrică și rezistența la încovoiere.



Compozite cu matrice de polipropilenă având element de ranforsare grafit au fost obținute printr-un mixer de mare viteză, special conceput pentru a prelucra în perioade scurte. Aceeași metodă a fost utilizată pentru compozite din polipropilenă reciclată cu fibră de carbon, pentru care s-a constatat ameliorarea rezistenței la tracțiune și a rezistenței la încovoiere cu până la 20%.

Compozite polimerice cu matrice de polipropilenă cu grafit (87%) și compuși hibridi: grafit (82%) cu umplere secundară de negru de fum (5%) sau nanotuburi de carbon (5%) în polipropilenă au fost produse într-un amestecător de laborator. Experimentele pe un disc cu diametrul de 30 mm și grosimea de 2 mm au evidențiat influența nanotuburilor de carbon la îmbunătățirea conductivității electrice și la punțile conductoare suplimentare create de nanotuburile de carbon și de către negrul de fum prin matricea polimerică izolatoare.

S-a observat că în cazul amestecurilor granule de polimer – pulberi, chiar bine amestecate în buncăr, din cauza densității diferite, granulele polimerice ajung primele la zona de alimentare a unității de injecție a mașinii de injecție produse polimerice. Probleme de alimentare omogena apar atunci când sunt utilizate două forme diferite de materiale și în special pentru pulberi polimerice.

#### A. Materialul compozit polimeric hibrid

Materialul de tip compozit polimeric hibrid este alcătuit din matrice polimerică, carbon negru particole și grafit expandat.

Caracteristicile compozitului polimeric cu matrice polietilenă de joasă densitate având elemente de ranforsare carbon negru particole 50% din greutate, obținut prin amestecare cu amestecatoare sistem tip Banbury, sunt arătate în Tabelul 1.

Elemente componente	Material	Proprietăți
Matrice	PE-LD (polietilenă joasă densitate)	MFI=70 gr/10 min (indice de curgere)
Element ranforsare	Carbon Negru	Mărime particole= 60-70 nm
Continut procentual particole anorganice Carbon	-	48.5%-55%

**Tabel 1. Compozit polimeric Polietilena joasa densitate Carbon Negru (PE-LD-CB)**

Caracteristicile grafitului expandat pulbere (EG), adaugat compozitului polimeric cu matrice polietilenă de joasă densitate (PE-LD-CB) sunt date în Tabelul 2. Grafitul expandat are conductivitate electrică ridicată cu aplicații specifice.

Caracteristici	Units	Grafit expandat (EG)
Dimensiune particole D50 (ISO13320)	μm	600
Densitate pulbere (DIN51938)	g/l	100
Conținutul de carbon (DIN51903)	%	>95
Conținutul de umiditate (DIN51901)	%	<5

**Tabel 2 Cracteristici grafit expandat**

Particulele de PE-LD-CB (conform Tabel 1) au fost amestecate cu pulbere Grafit expandat (EG) într-un sistem constand din: 1- melc alimentare particole PE-LD-CB; 2- pâlnia cu particole PE-LD-CB; 3-melc alimentare amestec particole –pulbere PE-LD-CB-EG; 4-pâlnia cu pulbere de EG; 5-sistem vibrator de alimentare pulbere; 6 – melcul unității de injecție de la mașina de injecție produse polimerice conform Figura 2. Caracteristicile compozitului polimeric hibrid obtinut în diferite variante sunt arătate in Tabel 3 și dimensiunile comparative vizual ale componentelor sunt prezentate in Figura 1.

Compozit PE-LD-CB-EG	Matrice polimerică (PE-LD) (greutate procentuala%)	Carbon negru particole (CB) (greutate procentuala%)	Grafit expandat – (EG) (greutate procentuala%)
Compozit 1- C1	50%	50%	-
Compozit 1- C2	41.7%	41.7%	16.7%
Compozit 1- C3	32.2%	32.2%	35.6%
Compozit 1- C4	25%	25%	50%

**Tabel 3. Caracteristicile compozitului polimeric hibrid PE-LD-CB-EG**

## B. Echipamentul în sistem hibrid

Echipamentul în sistem hibrid inventat, realizat și testat conform Figura 2 constă din:

1. melc alimentare particole PE-LD-CB;
2. pâlnia cu particole PE-LD-CB
3. melc alimentare amestec particole –pulbere PE-LD-CB-EG;
4. pâlnia cu pulbere EG;
5. sistem vibrator de alimentare pulbere EG;
6. melcul unității de injecție de la mașina de injecție produse polimerice;

Controlul de tip volumetric al acestor componente ale echipamentului, se realizează prin variația turației motoarelor de acționare ale melcilor.

Amestecul particole de polimeri -pulbere de grafit este condus către zona de alimentare a unității de injecție de la mașina de injecție produse polimerice (6).

## C. Tehnologia de injecție în matriță placi compozite polimerice hibrid grafitice

Placa compozită polimerică hibrid grafitică pentru determinări experimentale a fost proiectată cu o rețea de micro canale duble având o secțiune de  $0.13 \text{ mm}^2$ , suprafață activă de  $676 \text{ mm}^2$  și o suprafață totală de  $900 \text{ mm}^2$  având o grosime de  $2.25 \text{ mm}$  conform Figura 3.

Placa proiectată și realizată prin injecție în matriță este arată comparativ în Figura 4.

Detali privind geometria cavității zonei active obținută prin frezare la matrița de injecție și detalii privind geometria zonei active a plăcii compozite polimerice injectate în matriță sunt arătate comparativ în Figura 5.

Tehnologia de injecție în matriță placi compozite polimerice hibrid grafitice pentru produsul experimental prezentat în figurile 3,4,5 folosind o mașina de injecție produse polimerice prevede rotația celor 3 melci din figura 2 cu scopul de amestecare și dozare uniformă cu injecție în matriță produs compozit polimeric.

Prin rotația melcului 1 particolele de PE-LD-CB sunt amestecate cu grafitul expandat EG, apoi transportate în zona de dozare a melcului 3. Topitura rezultată a fost injectată în matriță cu parametrii conform Tabel 4 corespunzător tipologiei compozitelor din tabel 3. Prin rotația melcilor 2 și 3 se face o omogenizare mai bună a structurii particolelor PE-LD-CB cu evitarea stivuirii pulberii de EG în zona superioară a amestecului ca urmare a densității diferite. Se menționează că poziționarea tehnologică a canalelor plăcii compozite polimerice injectate în matriță conform

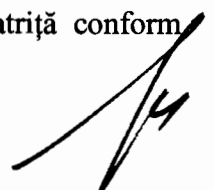


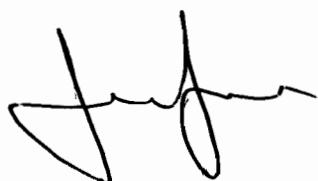
figura 3,4,5 au fost cu lungimea pe directia fluxului de curgere a materialului injectat. Parametrii tehnologici de injecție sunt arătați în Tabel 4.

Compozit PE-LD-CB-EG	Temperatura matriței	Temperatura maximă în cilindru de injecție	Presiunea de injecție	Viteza de injecție
C1	30 °C	230°C	65 MPa	75 mm/s
C2	50 °C	260°C	75 MPa	80 mm/s
C3	70 °C	270 °C	90 MPa	85 mm/s
C4	75 °C	275°C	95 MPa	90 mm/s

**Table 4. Parametrii tehnologici de injecție a compozitului PE-LD-CB-EG. O viteza de injecție de 100 mm/s corespunde la un volum de injecție de 82 cm<sup>3</sup>/s injectat în atmosfera.**

#### **D. Matrița de injecție**

Matrița de injecție experimentală arătată în Figura 6 a fost realizată din aliaj de aluminiu EN 7075 folosind plăci de bază normalizate 100 mm x 130 mm. Cavitata activă a fost prelucrată cu o strategie de buzunar folosind la degrosare o freză deget de diametru 1 mm și finisare pe contur cu o freză deget de diametru 0.5 mm la o turație de 24000 rotatii/minut, viteza de avans 150 mm/min și adancime de așchiere 0.02 mm folosind un centru de prelucrare vertical cu controler și sistem de măsurare directa. Retragerea minimă a sculei și profilurile netede de accelerare/decelerare au fost luate în considerare pentru optimizarea prelucrării folosind prelucrarea cu comandă numerică.



5

## REVENDICĂRI

Invenția “SISTEM TEHNOLOGIC HIBRID DE REALIZARE A PRODUSELOR COMPOZITE POLIMERICE HIBRIDE CONDUCTIVE ELECTRIC” are următoarele revendicări:

### **A. Materialul compozit polimeric hibrid**

Materialul de tip compozit polimeric hibrid este alcătuit din matrice polimerică polietilenă de joasă densitate (PE-LD), carbon negru particole (CB) și grafit expandat (EG) . Particulele de PE-LD-CB au fost amestecate cu cu pulbere Grafit expandat (EG) într-un sistem constand din: melc alimentare particole; pâlnia cu particole; melc alimentare amestec particole –pulbere; sistem vibrator de alimentare pulbere; melcul unității de injecție de la mașina de injecție produse polimerice

### **B. Echipamentul în sistem hibrid**

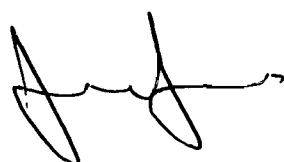
Echipamentul în sistem hibrid inventat, realizat și testat constă din: melc alimentare particole PE-LD-CB - polietilenă de joasă densitate (PE-LD), carbon negru particole (CB); pâlnia cu particole PE-LD-CB; melc alimentare amestec particole –pulbere PE-LD-CB-EG; pâlnia cu pulbere Grafit expandat (EG); sistem vibrator de alimentare pulbere EG; melcul unității de injecție de la mașina de injecție produse polimerice.

Controlul de tip volumetric al acestor componente ale echipamentului, se realizează prin variația turației motoarelor de acționare ale melcilor.

Amestecul particole de polimeri -pulbere de grafit este condus către zona de alimentare a unității de injecție de la mașina de injecție produse polimerice.

### **C. Tehnologia de injecție in matrita placi compozite polimerice hibrid grafitice**

Tehnologia de injecție în matriță placi compozite polimerice hibrid grafitice folosind o mașina de injecție produse polimerice prevede rotația am trei melci: melc alimentare particole PE-LD-CB; melc alimentare amestec particole –pulbere; melcul unității de injecție de la mașina de injecție produse polimerice cu scopul de amestecare și dozare uniformă cu injecție în matriță produs compozit polimeric. Prin rotația melcului de alimentare particole PE-LD-CB, particolele de PE-LD-CB sunt amestecate cu grafitul expandat EG, apoi transportate în zona de dozare a melcului de alimentare amestec particole –pulbere PE-LD-CB-EG. Topitura rezultată este injectată în matrița de injecție produse polimerice. Prin rotația celor 3 melci se face o omogenizare mai buna a structurii particolelor PE-LD-CB cu evitarea stivuirii pulberii de EG in zona superioara a amestecului ca urmare a densității diferite.

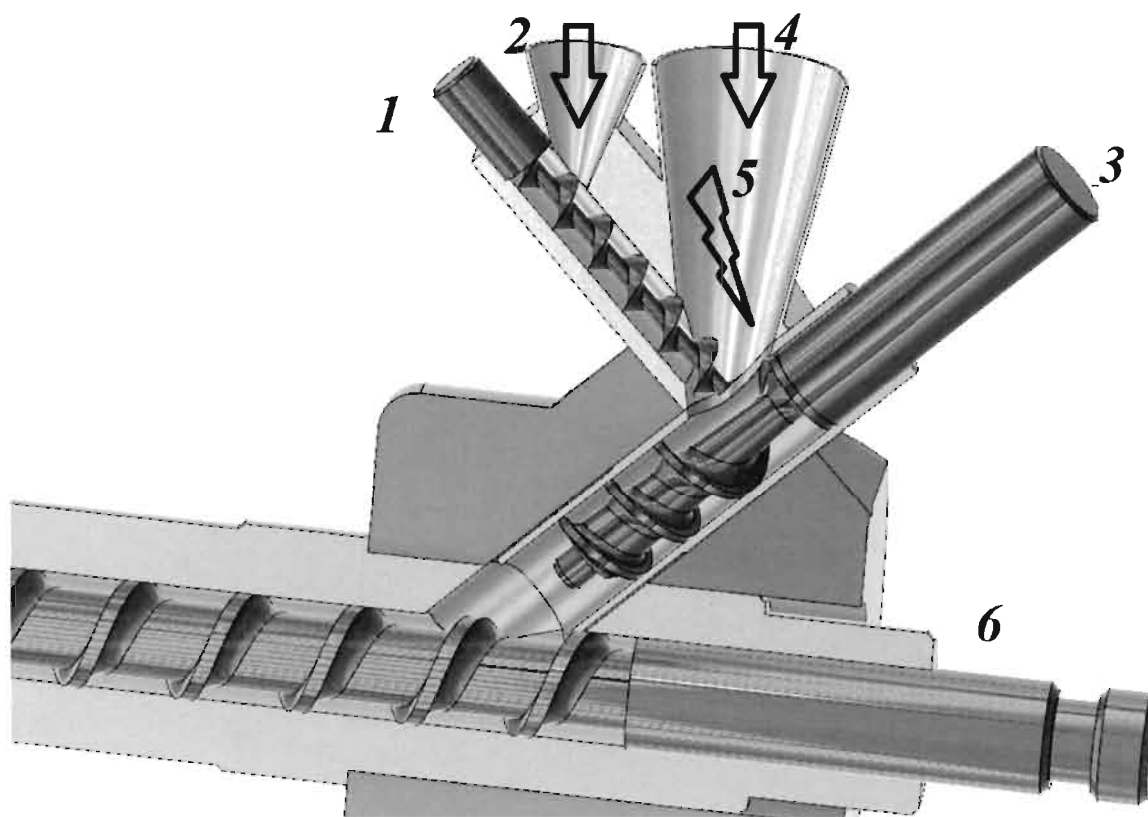


DESENE

a) cinci grame particole PE-LD-CB

b) cinci grame grafit expandat EG.

**Fig. 1. Caracteristici vizuale comparative; a) cinci grame particole PE-LD-CB si b) cinci grame grafit expandat EG.**



**Figura 2. Echipament în sistem hibrid de injecție în matriță plăci compozite polimerice hibrid grafitice: 1) melc alimentare particole PE-LD-CB; 2) pâlnia cu particole PE-LD-CB; 3) melc alimentare amestec particole –pulbere PE-LD-CB-EG; 4) pâlnia cu pulbere EG; 5) sistem vibrator de alimentare pulbere EG; 6) melcul unitatii de injecție de la masina de de injecție produse polimerice.**



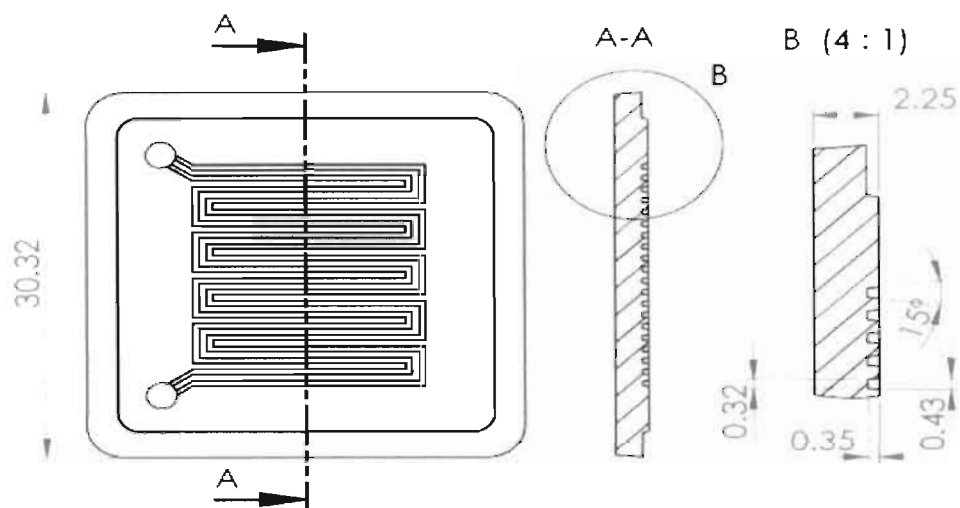


Figura 3. Placă compozită polimerică hibrid grafitică pentru determinări experimentale-proiectată în sistem 2D (dimensiuni mm).

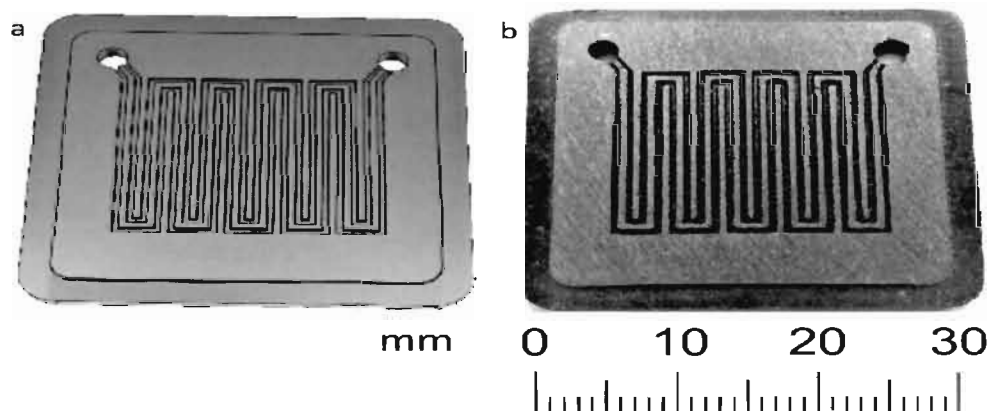


Fig. 4 a) Placă proiectată în sistem 3D b) Placă realizată prin injecție în matriță

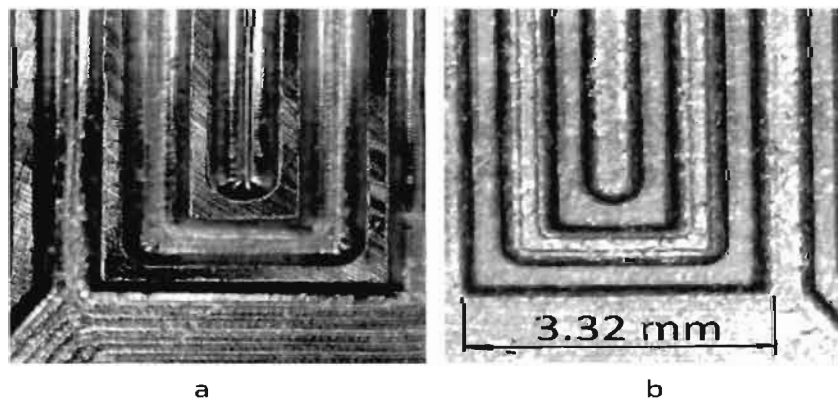
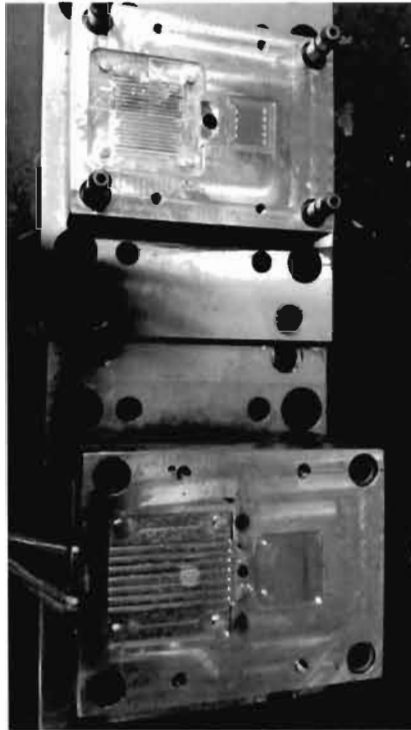


Figura 5. a) Detaliu cavitate prin micro-frezare zona activă matriță de injecție b) Detaliu zona activă a plăcii compozite polimerice injectate în matriță.



**Figura 6. Matrița de injecție folosită la determinări experimentale**

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*