



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00926

(22) Data de depozit: 21/11/2018

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. 6/2020

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS"
DIN GALAȚI, STR. DOMNEASCĂ NR. 47,
GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• BRIA VASILE,
STR.GENERAL EREMIA GRIGORESCU,
NR.2, B.L.L1, SC.2, ET.4, AP.36, GALAȚI,
GL, RO;
• CÎRCIUMARIU ADRIAN, STR.LOZOVIȚA,
NR.8, BRANIȘTEA, GL, RO;
• BÎRSAN IULIAN GABRIEL,
STR.FOLTANUL, NR.66, VÎNĂTORI, GL, RO

(54) COMPOZIT POLIMERIC CU CONDUCTIVITATE ELECTRICĂ
RIDICATĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polimeric cu conductivitate electrică ridicată, utilizat ca matrice pentru materiale compozite armate. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de încălzire a rășinii epoxidice constituite din 25...50% bisfenol-A-(epiclorhidrină), respectiv bisfenol-F-(epiclorhidrină) și 10...25% 1,6-bis-(2,3-epoxipropoxi) hexan, viscozitate la 25°C de 380 mPa s, la temperatura de 60°C, adăugarea carbonului activ sub formă de pulbere, în raport masic de 5:1, omogenizarea amestecului timp de 5 min la 1400 rot/min, adăugarea

întăritorului uzual cu menținerea omogenizării timp de 3 min, după care amestecul a fost turnat în tuburi de polipropilenă pentru polimerizare, rezultând un compozit solid, având un modul de elasticitate la încovoiere de 3,97 GPa, respectiv, la compresiune, de 2,54 GPa, și o conductivitate electrică superioară polimerului, de 1,05E-04 S/m.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Descrierea invenției

COMPOZIT POLIMERIC CU CONDUCTIVITATE ELECTRICĂ RIDICATĂ

Este cunoscut faptul că unul dintre cele mai mari inconveniente ale materialelor compozite cu matrice polimerice este valoarea redusă a conductivității electrice, valoare determinată de prezența polimerului însuși. Acest inconvenient, de natură oarecum teoretică, este dublat de un inconvenient de natură practică: materialele izolatoare (cum sunt polimerii și majoritatea compozitelor acestora) se electrizează conducând la valori ale sarcinii electrice acumulate foarte mari ceea ce poate conduce la descărcării electrice incontroleabile și cu efecte uneori distructive ale materialului însuși. Acesta este unul dintre motivele principale pentru care aplicabilitatea compozitelor polimerice este oarecum limitată.

Există multe cercetări referitoare la soluții pentru creșterea valorii conductivității electrice a polimerilor dar cele mai atractive, mai ales din perspectiva polimerilor termorigizi, se referă la adăugarea în matricea polimerului a unui agent (de cele mai multe ori pulverulent). Acesta este un demers foarte simplu atâta vreme cât singura dificultate este legată de dispersarea uniformă a pulberii în masa lichidă a pre-polimerului. Există multe studii, mai ales teoretice, referitoare la utilizarea nano-tuburilor de carbon pentru creșterea conductivității electrice a polimerilor însă aceste studii pleacă de la ipoteza unei relative ordonări a nano-tuburilor de carbon știut fiind faptul că proprietățile electrice ale acestora au un caracter anizotrop (conductivitatea în lungul generatoarei este mai mare decât conductivitatea în direcție radială).

Plasarea nano-tuburilor în matrice polimerice nu poate fi realizată, în acest moment, decât prin dispersarea acestora în faza lichidă a polimerului. Acest demers prezintă dificultăți majore atât în cazul polimerilor termoplastici (caz în care faza lichidă este topitura polimerului) cât și în cazul polimerilor termorigizi deoarece nano-tuburile de carbon formează agregate de dimensiuni mari care afectează integritatea materialului (mai ales din punct de vedere mecanic). O altă dificultate este legată de faptul că nano-tuburile de carbon absorb cantități mari de lichid ceea ce, în cazul polimerilor termoplastici – care se obțin în urma mixării a două lichide, au efecte asupra proporțiilor de amestec ale celor două componente lichide ale pre-polimerului.

Materialul propus este un compozit în care faza dispersată este carbonul activ iar matricea este o anumită rășină epoxidică (au fost efectuate teste pe alte două rășini epoxidice fără a avea, însă, aceleași rezultate). Carbonul activ sau carbonul activat este un produs utilizat pe scară largă (în diverse forme) la filtrarea apelor datorită capacității mari de absorbție. Proprietățile generale ale celor două componente ale compozitului adică rășina epoxidică și carbonul activ sunt date în tabelele 1 și 2. Trebuie menționat faptul că cercetarea este pur empirică deoarece niciun producător de rășini epoxidice nu pune la dispoziția utilizatorilor rețeta exactă a produsului comercializat.

O altă problemă legată de demersul dispersării unor pulberi în fazele lichide ale polimerilor sau ale pre-polimerilor este legat de imposibilitatea obținerii unor concentrații mari ale agenților utilizați, concentrații care să fie semnificative din perspectiva aplicării legii amestecurilor.

Materialul propus este un compozit cu matrice epoxidică Epoxy Resin HT2 produsă de R&G GmbH Waldenbuch și carbon activ utilizat în industria alimentară într-un raport 5:1 (proporție masică). Cantitatea de rășină epoxidică este cantitatea totală de amestec pre-polimeric adică amestecul dintre rășină și întăritor (egală cu masa polimerului solid având în vedere faptul că



polimerizarea are loc fără emisii gazoase). Sistemul epoxidic utilizat – Epoxy Resin HT2 – este un sistem epoxidic relativ rapid (cu timp de gel de aproximativ 10 minute). Încercări efectuate cu alte două sisteme epoxidice nu au condus la aceleași rezultate.

Cantitatea necesară de rășină (componenta de bază a sistemului epoxidic) a fost încălzită (pe baie de termostatare) la temperatura de 60°C pentru a reduce vâscozitatea. A fost adăugată cantitatea necesară de carbon activ și amestecul a fost omogenizat tip de 5 minute cu un mixer electric la o viteză de rotație a paletei de 1400rot/min. După omogenizare a fost adăugată cantitatea necesară de întăritor și a continuat omogenizarea (în aceleași condiții) timp de 3 minute. Amestecul obținut a fost turnat în tuburi de polipropilenă ($\varphi=8\text{mm}$, $l=200\text{mm}$) pentru polimerizare și obținerea materialelor solide. După 24 de ore toate probele au fost supuse unui tratament termic de opt ore la temperatura de 80°C care să permită consolidarea materialului format.

Compozitul fig. 1b a fost testat din punct de vedere mecanic (încovoire în trei puncte, compresiune), termic (căldură specifică), termomecanic (coeficient de dilatare liniară) și electric (determinarea rezistenței electrice prin metoda rezistenței de izolație) comparativ cu materialul de bază adică rășina epoxidică fig. 1a. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Analiza datelor prezentate confirmă superioritatea compozitului cu carbon activ față de polimerul de bază din aproape toate punctele de vedere. Modulele de elasticitate la încovoire și compresiune au valori superioare ceea ce înseamnă că materialul poate fi folosit la încărcări mai mari decât polimerul. Coeficientul de dilatare liniară este mai mic ceea ce înseamnă o stabilitate dimensională mai bună a compozitului raportat la polimerul de bază. Doar în cazul căldurii specifice se constată o reducere a valorii parametrului ceea ce înseamnă că încălzirea compozitului este mai rapidă decât cea a polimerului de bază. În acest context însă trebuie precizat faptul că, probabil, conductivitatea termică a compozitului este superioară celei a polimerului. Cel mai spectaculos rezultat se obține în cazul conductivității electrice (este vorba de cinci ordine de mărime). Toate rezultatele prezentate sunt mediate pe câte zece seturi de măsurători.

Tabelul 1a. Proprietăți fizice și chimice ale rășinii HT2.

compoziția chimică	bisfenol-A-(epiclorhidrină) 25 - 50% bisfenol-F-(epiclorhidrină) 25 - 50% 1,6-Bis (2,3-epoxipropoxi) hexan 10 - 25%
stare fizică	lichid
culoare	galben deschis
miros	caracteristic
pH	nedeterminat
punct de topire	nedeterminat
punct de fierbere	200 °C
punct de aprindere	300 °C
solubilitate în apă	insolubil
vâscozitatea la 25 °C	380 mPa s
densitatea	1,137 g/cm ³



16

Tabelul 1b. Proprietăți fizice și chimice ale întăritorului HT2.

compoziția chimică	3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamină 25 - 50% alcool benzilic 25 - 50% fenol, styrenated 2,5 - 10%
stare fizică	lichid
culoare	galben deschis
miros	aracteristic aminelor
pH	nedeterminat
punct de topire	nedeterminat
punct de fierbere	>200 °C
punct de aprindere	>100 °C
solubilitate în apă	insolubil
vâscozitatea la 25 °C	202 mPa s
densitatea	0,997 g/cm ³

Tabelul 2. Caracterizarea pulberii de carbon activ.

solubilitatea în apă	0,2 %
solubilitatea în acid	1,0 %
solubilitatea în etanol	0,2 %
pierdere prin uscare	8 %
cenușă sulfatată	0,5 %
fier (Fe)	0,02 %
metale grele (ca Pb)	0,005 %
zinc (Zn)	0,02 %
clorură	0,01 %
sulfat	0,01 %
titrare cu albastru de metilen	minim 10
punctul de aprindere	200 – 500 °C
conductivitatea termică	0,17 – 0,28 W/m K
căldura specifică	1,062 J/g K
conductivitatea electrică	3,484 Ωm

Tabelul 3. Proprietăți ale rășinii epoxidice și ale materialului compozit (comparativ)

	Rășină epoxidică	Compozit
Modul de elasticitate la încovoiere [GPa]	2.93	3.97
Modul de elasticitate la compresiune [GPa]	1.93	2.54
Coefficient de dilatare liniară [μm/m°C]	0.0673	0.0621
Căldură specifică [J/gK]	2.346	2.269
Conductivitate electrică [S/m]	6.18E-09	1.05E-04



Revendicări

1. Compozit cu conductivitate electrică ridicată este un material realizat pe baza unui sistem epoxidic relativ rapid – Epoxy Resin HT2 cu carbon activ utilizat în industria alimentară. Poate fi folosit atât în forma prezentată cât mai ales ca matrice pentru materiale compozite armate realizate prin procedee specifice compozitelor cu matrice termorigide (în special lay-up) pentru ca, în secvențe proiectabile ale straturilor de armătură, să asigure o conductivitate electrică ridicată alături de alte proprietăți pentru care materialele compozite sunt atât de apreciate – densitate mică, rezistență mare la tracțiune, încovoiere sau șoc. Odată cu o conductivitate electrică ridicată – efect al prezenței electronilor liberi din carbon – este posibilă o conductivitate termică ridicată (în raport, evident, cu alte compozite armate la care matricele sunt constituite din polimerul de bază).





Figuri



Fig. 1. Epruvete de rășină epoxidică (stânga) și compozit cu carbon activ (dreapta)

