



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 01053**

(22) Data de depozit: **05/12/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2023** BOPI nr. **11/2023**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SETNESCU RADU, STR.GÂRLENI NR.1,
BL.C 78, SC.1, AP.9, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CARAMITU ALINA RUXANDRA,
ALEEA AVIATOR STĂLPEANU NR. 5, BL. 5,
SC. 4, ET. 4, AP. 40, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **LUNGULESCU MARIUS,
STR.PRELUNGIREA GHENCEA NR.285A,
AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MITREA SORINA, CÂMPIA LIBERTĂȚII
NR.6, BL.PM56, SC.1, ET.8, AP.30,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BARA ADELA, BD.TIMIȘOARA NR.17A,
BL.106A, SC.A, ET.6, AP.23, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STANCU NICOLAE, ALEEA DONEA
DIANA ALEXANDRA NR.4, BL.N 18, SC.3,
ET.3, AP.28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 8164414 B2; US 7573008 B2

(54) **COMPOZIT ELECTROCONDUCTOR CU EFECT
DE AUTO-REGLARE TERMICĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTUIA**



RO 134276 B1

1 Invenția se referă la un material compozit electroconductor cu efect de auto-reglare
termică și procedeu de obținere a acestuia, caracterizat prin aceea că, prezintă con-
3 ductivitate electrică la temperatura ambiantă sau la temperaturi mai joase decât aceasta și
proprietăți electroizolante la temperaturi ridicate din domeniul 50-100°C, adică materiale care
5 prezintă așa-numitul efect PTC (Positive Temperature Coefficient) având în consecință pro-
rietăți de auto-reglare termică (putând funcționa autonom la o anumită temperatură carac-
7 teristică fără a fi necesar un control exterior prin intermediul altor aparate).

 Există un interes tehnic deosebit pentru materialele compozite electroconductoare
9 cu efect de autoreglare termică, în principal pentru aplicații de încălzire (cum ar fi prevenirea
formării gheții pe suprafețe pavate, cabluri electrice sau degivrarea aeronavelor), limitatori
11 de curent sau senzori de temperatură.

 Efectul PTC constă în creșterea treptată cu temperatura a rezistivității unui material
13 care la temperatura camerei prezintă conductivitate electrică, urmată de o creștere bruscă
a rezistivității în apropierea unei temperaturi maxime T_m , specifică materialului respectiv.
15 Ulterior, la răcirea ușoară a materialului, rezistivitatea electrică scade brusc, permițând
trecerea curentului prin material și, implicit, încălzirea acestuia până la temperatura T_m . În
17 acest fel, materialul va rămâne practic la temperatura T_m un timp îndelungat prin această
alternanță a percolației și depercolației electrice. În cazul polimerilor semicristalini, produ-
19 cerea efectelor PTC este legată de topirea (la depercolație) și solidificarea (la percolație)
unor domenii cristaline. Concentrația materialului conductor în faza amorfă a matricei
21 polimerice a compozitului va scădea la topire (producând depercolația) și va crește la
cristalizare (producând percolația electrică).

23 Intensitatea efectului PTC (I_p) este definită astfel (1):

$$25 \qquad I_p = \log \left(\frac{\rho T_m}{\rho T_r} \right) \qquad (1)$$

27 unde ρT_m = rezistivitatea la temperatura maximă atinsă de încălzitor; ρT_r = rezistivitatea la
29 temperatura camerei (**US8164414**).

 Totuși, efecte PTC au fost observate și în cazul altor materiale, necristaline, cum ar
31 fi cauciucuri sau rășini termoreactive, fiind revendicată și în aceste cazuri realizarea de
materiale și dispozitive cu efecte de auto-reglare termică. În aceste cazuri, depercolația și
33 percolația sunt însă induse de o tranziție fizică diferită de cristalizare, anume de tranziția
sticloasă și prezintă dezavantajul unor puteri mai slabe ale încălzitoarelor, comparativ cu cele
35 care implică topirea cristalinității.

 Literatura de specialitate citează numeroase exemple de realizare a compozitelor cu
37 efect de auto-reglare termică. Multitudinea soluțiilor propuse ilustrează nu doar frecvența
fenomenului, posibil cu o gamă largă de matrice polimerice și umpluturi conductoare, dar și
39 necesitatea de îmbunătățire continuă a performanțelor materialelor și dispozitivelor existente.

US 8164414 B2 se referă la un dispozitiv PTC care cuprinde un element polimeric
41 compus dintr-o umplură conductivă electric și un material polimeric și un electrod metalic
dispus pe cel puțin o suprafață a elementului polimeric. Umplutura conductivă electric este
43 dintr-un aliaj Ni-Co care are rezistență la oxidare la temperatură ridicată și în atmosferă
uscată. Materialul polimeric este un polimer termoplast ic cristalin selectat dintre polietilenă,
45 copolimer etilenic, fluorură de poliviniliden și o poliamidă.

US 7573008 B2 se referă la un element PTC care cuprinde un element PTC format
47 dintr-o matrice polimerică și particule conductive, o pereche de electrozi în contact cu ele-
mentul PTC și un strat de protecție compus dintr-o rășină epoxidică care acoperă elementul

RO 134276 B1

PTC. Elementul PTC mai poate conține și o umplutură cu permeabilitate scăzută la oxigen, umplutura fiind un material anorganic (rev. 1, 4 și 5). Ca rășină termoplastică este menționată polietilena de înaltă densitate (col. 4, rd. 65-68). În Exemplul 1 (col. 8, rd. 9-35) este descris procedeul de obținere a elementului Ptc care constă în amestecarea prin plastifiere a polietilenei de densitate scăzută cu particule de Ni prin încălzire la 150°C. Amestecul obținut este presat între două plăci de Ni și apoi încălzit sub presiune într-o presă la cald, apoi este supus iradierii pentru reticularea polietilenei.

O problemă a acestor materiale o constituie îmbătrânirea datorată solicitărilor termice și termooxidative, elementul PTC suferind o deteriorare a proprietăților cu timpul de utilizare, valoarea rezistenței la temperatura ambiantă crescând semnificativ, din cauza proceselor oxidative induse de pătrunderea oxigenului atmosferic în elementul PTC. O valoare crescută a rezistenței la temperatura camerei reduce variația rezistenței între operare și non-operare (saltul de rezistență) împiedicând astfel buna funcționare a elementului PTC (**US 75730008**). Este cunoscută o soluție care constă în încapsularea în rășină epoxidică (întărită cu un agent de întărire tiolic) a unui element PTC format dintr-o matrice de rășină epoxidică și particule conductoare, inclusiv electrozii aferenți (**US 75730008**, **US 4445026**). Rolul încapsulării este de a preveni pătrunderea oxigenului spre elementul PTC propriu-zis și spre electrozi. Această soluție prezintă însă mai multe dezavantaje: rigiditatea mecanică mare a dispozitivului rezultat, și scăderea eficienței încălzitorului (**US 9413158**). Un alt dezavantaj este specific materialelor cu matrice din rășină termoreactivă (sisteme bicomponente rășină/întăritor) și constă în complicarea tehnologiei de obținere, care face dificilă procesarea în regim continuu, în scopul obținerii de obiecte lungi, cum sunt cablurile de încălzire, dar chiar și a celor de dimensiuni mici cum sunt protecțiile la curent, ceea ce afectează însăși eficiența producției (**US 9413158**). În plus, matricele polimerice necristaline, cum sunt rășinile termoreactive și cauciucurile nu pot asigura un salt semnificativ al rezistenței în apropierea punctului de tranziție, deoarece variația de volum la tranziție este mică și, în consecință, distanțele dintre particulele de șarjă conductoare nu se modifică semnificativ (**US 8164414**).

Este cunoscută de asemenea o soluție tehnică de obținere a compozitelor PTC (**US 4445026**, **US 4426633**) în care efectul PTC este asigurat prin intermediul unui singur tip de material conductor (negrul de fum) care prezintă dezavantajul că necesită o concentrație mare de umplutură conductoare, anume 44% (m/m), ceea ce conduce la un material casant, cu flexibilitate slabă neadecvat pentru aplicații cum sunt cablurile de încălzire.

Unele soluții tehnice cunoscute propun utilizarea de particule metalice, cum sunt cele de Ni pentru controlul proprietăților electrice. Aceste soluții prezintă dezavantajul costurilor ridicate (în cazul Ni) sau al destabilizării la oxidare a materialelor organice în cazul cuprului (acesta fiind cunoscut drept un catalizator eficient al oxidării).

Scopul invenției este obținerea unui material compozit electroconductor cu efect de autoreglare termică și elaborarea unui procedeu de obținere a acestuia, caracterizat prin aceea că efectul PTC prezintă stabilitate în condiții de operare prelungită, materialul prezintă rezistență la îmbătrânirea termooxidativă, nu conține umpluturi metalice (având astfel densitate mică), conține un nivel scăzut al concentrației masice de fază conductoare, prezintă efect PTC legat de o tranziție cristalină (topire), și permite procesarea în regim continuu cu utilaje obișnuite prelucrării materialelor plastice. Un alt obiect al invenției a fost de a obține un material compozit electroconductor cu efect de auto-reglare termică eficient din punctul de vedere al costurilor materiilor prime și al tehnologiei de procesare.

Prezenta invenție înlătură problema instabilității la istoria termică prin utilizarea unui polimer termoplastic cu cristalinitate înaltă, greu penetrabil la oxigen, precum și cu ajutorul unui cuplu sinergic de antioxidanți, unul dintre antioxidanți fiind captor de radicali liberi iar

RO 134276 B1

1 celălalt, descompunător de hidroperoxizi. Conservarea proprietăților PTC este asigurată
suplimentar prin reticulare radioindusă, care stabilizează domeniile cristaline ale polimerului.
3 Utilizarea unei faze conductoare bicomponente carbonice asigură atât obținerea unei
densități mici a materialului cât și conservarea în timp a proprietăților de conducție: parti-
5 culele sferice de negru de fum conductor, distribuite uniform în faza amorfă a matricei poli-
merice realizează legătura electrică pe distanțe scurte dintre particulele plane de grafit, care
7 prezintă conductivitate ridicată, dar care, la tranzițiile repetate la temperatura de topire a
polimerului, își pot schimba orientarea una față de alta determinând întreruperi de continui-
9 tate; se realizează astfel un mecanism sinergic al conducției electrice în material, cu efect
și în reducerea concentrației masice de fază conductoare (sub 25% m/m) și implicit
11 ameliorarea prelucrabilității și caracteristicilor mecanice ale materialului.

Materialul compozit electroconductor cu efect de auto-reglare termică este realizat
13 prin amestecarea prin forfecare în topitură a unui polimer termoplastic semicristalin cum este
polietilena de înaltă densitate (HDPE) ca atare sau în amestec cu copolimeri olefinici (EVA,
15 EPR, în proporție de 0-25%) cu o umplutură electroconductoare care constă dintr-un
amestec de materiale carbonice (negru de fum conductor și grafit natural micronic ($d_m < 30$
17 μm) în concentrație totală de 15-25% m/m) raportat la masa compozitului, stabilizarea la
oxidare fiind asigurată de un cuplu de antioxidanți captor de radicali/descompunător de
19 radicali în concentrație totală de 0-2% raportat la masa compozitului; compozitul poate fi
obținut și prin amestecarea fizică a componentelor, urmată direct de formare sau cele două
21 forme de amestecare pot fi practicate succesiv; în ambele cazuri, formarea reperelor se
poate face direct prin extrudare (în cazul cablurilor) sau prin extrudare urmată de calandrare,
23 injecție ori presare la cald în cazul reperelor de mici dimensiuni, în toate cazurile, materialul
format fiind supus ulterior unui tratament de iradiere cu radiații gama sau electroni accelerați,
25 la doze de 100-250 kGy în vederea stabilizării domeniilor cristaline (implicit a efectului PTC)
și stabilizării termo-dimensionale a materialului.

27 Invenția prezintă următoarele avantaje:

- materialul compozit prezintă un salt mare al rezistivității electrice determinat de
29 natura cristalină a tranziției care determină percolarea/ depercolarea; tranziția cristalină și
conținutul mare de fază cristalină al matricei polimerice (HDPE) asigură o variație de volum
31 la topire, considerabil mai mare decât în cazul materialelor bazate pe tranziții de ordinul II
(cum ar fi rășinile epoxidice, poliesterice, sau cauciucurile);

- materialul compozit conform invenției prezintă rezistență ridicată la îmbătrânirea
33 termooxidativă, asigurată printr-un complex de mecanisme, anume cristalinitatea mare a
matricei polimerice, care limitează penetrarea oxigenului doar în zona amorfă, utilizarea unui
35 cuplu de antioxidanți cu acțiune sinergică în neutralizarea speciilor active ale oxidării (unul
este captor de radicali liberi, iar celălalt este descompunător de hidroperoxizi) și șarja car-
37 bonică, neutră la oxidare, dispersată în zona amorfă protejează matricea polimerică prin
diferite mecanisme, cum ar fi terminarea radicalilor liberi la interfața polimer/șarjă inertă;

- deoarece materialul compozit nu necesită înglobarea/încapsularea în rășină protec-
41 toare, etanșă la oxigen, rezultă reducerea dimensiunilor și rigidității reperelor (elemente de
încălzire, limitatoare de curent) care încorporează compozitul conform invenției, ceea ce
43 contribuie la creșterea eficienței acestora, precum și la simplificarea tehnologiei și reducerea
costurilor de fabricație;

- materialul compozit prezintă o concentrație scăzută a conținutului de șarjă con-
45 ductoare (sub 25%), ceea ce contribuie la ameliorarea flexibilității în condițiile utilizării unei
matrice polimerice cu cristalinitate mare;
47

RO 134276 B1

- materialul compozit este compatibil cu reticularea prin iradiere, sistemul de anti-oxidanți conform invenției asigurând și stabilizarea la radiooxidare; 1
- procedeul de obținere este simplu și implică costuri reduse ale materiilor prime și procesării, materialul compozit conform invenției putând fi prelucrat cu aparate obișnuite, extruder, granulator, presă cu încălzire, mașină de injecție; iradierea se poate realiza cu iradiatoare de laborator sau industriale - surse gama sau acceleratoare de electroni; 3 5
- procesarea prin iradiere se poate aplica în orice moment ulterior formării reperului, materialul putând fi păstrat în starea de formare până la iradiere pentru durate de timp practic infinite; 7 9
- față de procesele chimice, iradierea prezintă avantajul distribuției omogene a centrelor de reticulare și, prin aceasta un control facil al procesului (practic doza totală este singurul parametru tehnologic care trebuie monitorizat). 11
- Se dau în continuare patru exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...8, care prezintă: 13
- fig. 1, schema procesului tehnologic de obținere a compozitului conform invenției; 15
- fig. 2 (a), distribuția particulelor conductoare în materialul compozit electroconductor cu efect de auto-reglare termică la temperatura ambiantă; cu gri sunt marcate canalele de curent (care traversează materialul asigurând conducția electrică), particule conductoare în contact; (b) distribuția particulelor conductoare în materialul compozit aflat la o temperatură ridicată, aproape de punctul de topire; canalele conductoare sunt figurate în continuare, dar se observă că acestea sunt întrerupte în mai multe locuri din cauza migrării particulelor (vezi mai jos). 17 19 21
- În ambele figuri (a și b), cu linii negre sunt figurate particulele de grafit (de formă plană, cu dimensiuni de circa 30 μm) iar cu cercuri umplute cu negru sunt figurate particulele de negru de fum conductor (de formă sferică, cu mărimea particulelor individuale de 50-60 nm). În figura (b), cu cercuri albe sunt figurate particulele de negru de fum care s-au deplasat, întrerupând continuitatea electrică a canalului conductor; cu linii gri sunt figurate două particule de grafit care și-au schimbat orientarea, întrerupând continuitatea electrică a canalului conductor; 23 25 27 29
- fig. 3, profilul de temperatură de-a lungul extruderului (HZ = zone de încălzire) pentru obținerea compozitului electroconductor cu efect de auto-reglare termică conform invenției; 31
- fig. 4, montajul experimental utilizat pentru probarea funcționalității compozitului electroconductor cu efect de auto-reglare termică realizat conform invenției: 1 - transformator cu ieșire de tensiune reglabilă (0-250 V); 2 - proba de material compozit; 3, 3' - electrozi din folie de aluminiu (≠ 0,1 mm; lățimea 10 mm) înfășurați ferm pe probă; 4 - bandă electroizolantă autoadezivă (scotch) pentru fixarea electrozilor și prevenirea unor scurtcircuite; 6 - placă din material electro și termoizolant (polistiren expandat, ≠ circa 20 mm); 7 - placă din material electroizolant (ABS, ≠ 5 mm); 7' - placă din material electroizolant (PS, ≠ 3 mm); 8 - vârful termometrului de contact; 8 - șuruburi de fixarea ansamblului în vederea asigurării unui contact ferm între electrozii 3/5 și 3'/5' precum și între vârful termometrului (9) și probă; 9 - vârful termometrului de contact (termocuplu); 10 - aparat de măsură etalonat direct în temperatură (FennelFTI 300-2); 33 35 37 39 41 43
- fig. 5, pregătirea probei de compozit electroconductor cu efect de auto-reglare termică realizat conform invenției: (a) modalitatea de confecționare a epruvetei (probei); (b) aplicarea electrozilor prin înfășurare într-un singur strat; 45
- fig. 6, dependența temperaturii pe suprafața probei de timp și de tensiunea aplicată pentru compozit electroconductor cu efect de auto-reglare termică realizat conform cu exemplele 1 și 2: 1125 V, 186 kGy; 2-100 V, 186 kGy; 3-100 V, neiradiat (0 kGy); 47 49

RO 134276 B1

1 - fig. 7, dependența temperaturii pe suprafața probei de timp și de tensiunea aplicată
2 pentru compozit electroconductor cu efect de auto-reglare termică realizat conform cu
3 exemplele 1 și 3: 1125 V, 186 kGy; 2-100 V, 186 kGy;

4 - fig. 8, dependența temperaturii pe suprafața probei de timp pentru compozit
5 electroconductor cu efect de auto-reglare termică realizat conform cu exemplele 1 și 3: 1-25
6 V, 186 kGy, prima utilizare; 2-25 V, 186 kGy, reutilizare după aducere la temperatura
7 camerei și repaus 12 h.

Exemplul 1

8 Procesul de obținere a compozitului este descris în legătură cu fig. 1 și 2. Com-
9 ponentele compozitului, materialul polimeric (matricea polimerică), șarja carbonică bicompo-
10 nentă și stabilizatorul bicomponent sunt dozate prin cântărire și sunt, fie pre-amestecate în
11 stare solidă, fie sunt introduse direct în sistemul de alimentare al unui extruder - cupa pentru
12 polimer și compartimentul pentru aditivi. În cazul aparatului utilizat la realizarea prezentei
13 invenții, s-a realizat pre-amestecarea în fază solidă în scopul dispersării cât mai uniforme a
14 șarjei carbonice.

15 Materialul amestecat prin forfecare în topitură, este apoi trimis la granulator
16 (extruderul și granulatorul fiind legate direct), iar granulele (peleții) obținute sunt transformate
17 în repere cu forma dorită prin injecție sau presare la cald sau, în cazul cablurilor prin co-
18 extrudare cu conductori metalici care joacă rol de electrozi, obținându-se spre exemplu un
19 conductor bifilar cu conductori paraleli.

20 Procesarea prin iradiere are rolul de a crea o rețea tridimensională (reticulare),
21 stabilizând astfel domeniile cristaline ale polimerului și asigurând reproductibilitatea pe
22 termen lung a efectului PTC prin stabilizarea traseelor conductoare (particulele conductoare
23 efectuează mișcări reversibile de apropiere-depărtare, după cum materialul se răcește
24 respectiv se încălzește, modificându-și astfel rezistivitatea în mod reversibil). În plus,
25 reticularea asigură stabilitatea termică a reperului, prevenind curgerea sau deformarea la
26 temperaturi ridicate, în apropierea temperaturii de topire a matricei polimerice. Tratamentul
27 de iradiere se aplică produselor deja formate, folosind o instalație de iradiere cu radiații γ^{60}
28 Co de laborator sau de uz industrial, în funcție de dimensiunile reperului, sau un accelerator
29 industrial. Parametrul principal al acestui proces este doza integrală, care trebuie să fie
30 cuprinsă între 150-250 kGy, pentru a genera o rețea tridimensională capabilă să asigure
31 funcționalitatea materialului. Doze mai mari conduc la rigidizarea puternică a rețelei, precum
32 și la degradarea radioindusă a matricei polimerice, în timp ce, la doze mai mici, rețeaua
33 tridimensională nu este suficient dezvoltată (fracția de gel este prea mică), materialul având
34 în consecință tendința de a se deforma la temperaturi ridicate.

35 Efectul temperaturii și iradierii poate fi înțeles dacă se ține seama de vâscozitatea
36 materialului topit: inițial (la temperatura ambiantă), particulele conductoare de negru de fum
37 asigură contactul electric între particulele micronice de grafit, materialul având o rezistivitate
38 mică; la încălzire rezistivitatea tinde să scadă ușor cu creșterea temperaturii ca efect al
39 dilatării matricei, iar în apropierea punctului de topire se produce o creștere importantă a
40 volumului accesibil particulelor conductoare, prin topirea unei părți a fazei cristaline, deter-
41 minând îndepărtarea particulelor de negru de fum și, parțial reorientarea particulelor de grafit,
42 ceea ce conduce la creșterea rezistenței și întreruperea practic a curentului care traversează
43 proba. În consecință, materialul începe să se răcească, distanța dintre particule scade
44 scăzând și rezistența. Dacă vâscozitatea matricei este mare, difuzia particulelor în faza
45 amorfă lichidă pe distanțe mari este împiedicată, astfel că, la scăderea temperaturii acestea
46 vor reveni practic în aceeași poziție în care se aflau anterior, refăcând rezistivitatea originală
47 a materialului. Dacă vâscozitatea este mică, difuzia particulelor conductoare va juca un rol

RO 134276 B1

însemnat, la răcire acestea nu vor mai putea reveni în pozițiile inițiale, rezistivitatea modificându-se necontrolat la fiecare ciclu de încălzire răcire în jurul temperaturii de funcționare. Rolul creării rețelei tridimensionale este tocmai de a induce o creștere puternică a vâscozității polimerului în apropierea punctului de topire al fazei cristaline, îndepărtarea particulelor prin difuzie este astfel limitată, iar procesul de întrerupere și reluare a conducției în jurul temperaturii de topire a matricei polimerice va fi unul reversibil. Un grad de reticulare prea înalt va induce însă o rigidizare puternică a matricei, limitând drastic îndepărtarea una de cealaltă a particulelor conductoare, în consecință, materialul va rămâne conductor pe întreg domeniul de temperaturi până la topire, fără a prezenta un efect PTC semnificativ (utilizabil în practică).

Exemplul 2

Folosind procedura descrisă la exemplul 1, în legătură cu fig. 1...6, se obține un material compozit cu efect de autoreglare termică, având matrice polimerică din HDPE. În acest scop, se dozează următoarele componente (tabelul 1):

Tabelul 1

Component	Cantitatea (g)	Concentrația (% , masă)
HDPE (ELTEX A3180PN1852, Ineos)	500,0	79,10
Negru de fum conductor (FEF)	100,0	15,82
Grafit natural (CR-10)	30,0	4,75
Antioxidant captor de radicali (Irganox 1010)	1,04	0,16
Antioxidant descompunător de hidroperoxizi (Hostanox SE-1)	1,07	0,17
Total	632,11	100,0

Componentele sunt amestecate în stare uscată, într-un vas cu volumul de 2 L, până la obținerea unui amestec cu aparență omogenă. Apoi, amestecul se introduce cu viteză constantă (circa 100 ml/min) în pâlnia de alimentare cu aditivi a unui extruder Extruder KETSE Brabender cu două șnecuri, cu mișcare în contra rotație și raportul L/D 40.

Parametrii extruderului au fost reglați la următoarele valori:

- viteza șnecului pâlniei de alimentare, 700 rot/min;
- viteza șnecurilor extruderului, 45 rot/min;
- temperaturile pe zonele de încălzire ale extruderului, sunt date în figura 3.

Materialul omogenizat prin forfecare în topitură, este colectat sub formă de fir cu diametrul de circa 4 mm la duza de ieșire, trecut printr-un jgheab cu apă pentru răcire și apoi tocat într-un granulator.

Amestecul obținut are compoziția în procente de masă arătată în tabelul 1, conținutul total de șarjă conductoare fiind de 20,57%.

Pentru o cât mai bună omogenizare a componentelor, procedura de extrudare/granulare a fost efectuată de două ori, a doua oară, peleții de material compozit fiind introduși prin pâlnia de alimentare cu peleți, așa cum se procedează în mod normal.

Ulterior, peleții obținuți după cea de a doua trecere pe extruder au fost prelucrați prin injecție, folosind o mașină tip Dr. Boy 35A, cu care s-au obținut discuri și cu grosimea de 2 mm și diametrul de 30 mm, precum și bare paralelipipedice cu lungimea de 100 mm și secțiunea de 2 x 10 mm². Profilul de temperatură utilizat a fost cuprins între 140-180°C,

RO 134276 B1

1 distribuit pe cinci zone de încălzire, specific prelucrării polimerilor termoplastici de tip poli-
2 etilenă cu umpluturi convenționale. Ambele categorii de repere au rezultat fără complicații
3 sau dificultăți tehnologice și fără defecte, dovedind prelucrabilitatea bună a materialului
compozit.

5 De asemenea, au fost obținute folii cu grosimea de 0,7-1 mm prin presare la cald,
6 folosind o presă hidraulică (la presiunea de 150 kgf/cm²) și o matriță cu încălzire; tempe-
7 ratura 150°C, timpul de menținere la 150°C și 150 kgf/cm² a fost de 2 min. Foliile obținute nu
8 au prezentat defecte. Este de menționat că aceste condiții de lucru sunt cele normale folosite
9 curent în laborator pentru obținerea filmelor și foliilor din materiale pe bază de polietilenă, ca
atare sau cu umpluturi.

11 Prin urmare, rezultă că materialul obținut are o bună prelucrabilitate cu aparatele și
utilajele folosite curent în prelucrarea maselor plastice.

13 Pentru testarea funcțională a materialului compozit conform invenției au fost obținute
14 prin presare folii (discuri) cu diametrul de 50 mm și grosimea de 0,7 mm, în condițiile des-
15 crise mai sus. Acestea au fost învelite în foiță de aluminiu și expuse iradierii în aer, cu radiații
16 $\gamma^{137}\text{Cs}$ folosind un iradiator de tip Gammator M-38-2, cu activitatea de 22 TBq, la o doză
17 totală de 186 kGy. Probele de material în stare neiradiată și iradiată au fost apoi supuse unui
tratament termic la 80°C (timp de 6 h) pentru dezactivarea radicalilor liberi radioinduși.

19 La testarea funcțională, s-a urmărit existența efectului de autoreglare termică,
20 valoarea temperaturii (T_m) la care se produce acest efect, precum și constanța în timp a tem-
21 peraturii (T_m). Au fost măsurate comparativ probe iradiate și probe neiradiate folosind mon-
22 tajul descris schematic în fig. 4 și probe de material compozit confecționate după cum se
23 arată în fig. 5. Temperatura și umiditatea atmosferei din camera de testare au fost păstrate
constante, 25°C și 55%, respectiv.

25 Rezultatele obținute sunt arătate în fig. 6. Se observă că efectul PTC produs în
26 probele iradiate este considerabil mai intens (dacă se compară temperatura palierului) decât
27 în cazul probei de material neiradiat. De asemenea, se observă că mărimea efectului
28 depinde semnificativ de tensiunea aplicată la electrozi, iar valoarea temperaturii pe palier
29 (T_m) este considerabil diferită de temperatura de topire a polimerului, chiar și la tensiuni mari.
30 Chiar dacă se are în vedere faptul că temperatura pe suprafață ar putea fi ceva mai mare
31 (fiind posibile pierderi de căldură prin însuși sistemul de măsurare a temperaturii), această
32 comportare sugerează că starea de conducție realizată este una premergătoare percolației
33 electrice propriu-zise, adică concentrația șarjei conductoare sau raportul dintre cele două
34 tipuri de materiale conductoare pot fi încă optimizate. Totuși, funcționalitatea materialului
35 compozit cu efect de autoreglare termică este dovedită.

Exemplul 3

37 Folosind procedura descrisă la exemplul 1, în legătură cu fig. 1...7, se obține un
38 material compozit cu efect de autoreglare termică, având matrice polimerică din compound
39 HDPE/copolimer EVA (etilenă-vinil acetat). În acest scop, se dozează următoarele compo-
nente (tabelul 2):

Tabelul 2

Component	Cantitatea (g)	Concentrația (% , masă)
HDPE (ELTEX A3180PN1852, Ineos)	400,0	59,51
Copolimer EVA UL 00328 (Exxon), cu 27 % acetat de vinil	100,0	14,88
Negru de fum conductor (FEF)	100,0	14,88

Tabelul 2 (continuare)

Component	Cantitatea (g)	Concentrația (% , masă)
Grafit natural (CR-10)	30,0	4,46
Ulei hidraulic	40,0	5,95
Antioxidant captor de radicali (Irganox 1010)	1,03	0,15
Antioxidant descompunător de hidroperoxizi (Hostanox SE-1)	1,12	0,17
Total	672,15	100,0

Pre-amestecarea componentelor dozate a fost efectuată astfel:

- aproximativ jumătate din cantitatea dozată de negru de fum și cea de grafit și întreaga cantitate de antioxidanți au fost amestecate cu pudra de HDPE la fel cum s-a descris la exemplul 1;

- peleții de copolimer EVA s-au amestecat la temperatura ambiantă cu uleiul hidraulic, apoi fiind adăugate cantitățile rămase de negru de fum și de grafit, încercând să se obțină o acoperire cât mai uniformă a peleților de EVA;

- amestecul de EVA și șarjă conductoare s-a introdus în pâlnia de alimentare a extruderului, iar cel de HDPE și aditivii menționați a fost introdus prin pâlnia de alimentare cu aditivi, procedând la fel ca la exemplul 2.

Parametrii extruderului au fost cei de la exemplul 2.

Compoziția în procente de masă a compozitului obținut este cea prezentată în tabelul 3, conținutul total de șarjă conductoare fiind de 19,34%.

Formarea reperelor s-a făcut la fel ca în exemplul 2, fără a fi observate defecte de fabricație sau dificultăți tehnologice.

Iradieră s-a efectuat în aceleași condiții ca și la exemplul 2

Pregătirea probelor și testele funcționale au fost efectuate la fel ca la exemplul 2, rezultatele obținute fiind arătate în fig. 7. Se observă că efectul produs (temperatura de autoreglare termică, T_m) este similar cu cel obținut pentru materialul cu matrice de HDPE, dar temperatura T_m este mai puțin stabilă, prezentând variații în timp de $\pm 1^\circ\text{C}$. Această comportare poate fi pusă pe seama unei vâscozități mai mici a matricei polimerice, care permite o dispersare mai bună a particulelor carbonice, dar și o migrare în limite ceva mai largi a acestor particule. De notat că proba neiradiată a prezentat un efect foarte slab, cu valori T_m de circa 32°C la tensiunea de 100 V.

Utilizarea unor compounduri cu copolimeri etilenici prezintă avantajul unei îmbunătățiri vizibile a flexibilității materialului.

Exemplul 4

În legătură cu fig. 1, 4, 5 și 8, se obține un material compozit cu efect de autoreglare termică, având matrice polimerică din compound HDPE prin amestecarea fizică a componentelor și formare prin presare la cald. În acest scop, se dozează următoarele componente (tabelul 3):

Tabelul 3

Component	Cantitatea (g)	Concentrația (% , masă)
HDPE (ELTEX A3180PN1852, Ineos)	500,0	75,55
Negru de rum conductor (FEF)	120,0	18,11
Grafit natural (CR-10)	40,0	6,04

Tabelul 3 (continuare)

Component	Cantitatea (g)	Concentrația (% masă)
Antioxidant captor de radicali (Irganox 1010)	1,0	0,15
Antioxidant descompunător de hidroperoxizi (Hostanox SE-1)	1,0	0,15
Total	662,0	100,0

Pre-amestecarea în stare uscată a componentelor s-a efectuat conform cu exemplul 1.

Compoziția în procente de masă a compozitului obținut este cea prezentată în tabelul 3, conținutul total de șarjă conductoare fiind de 24,1%.

Formarea prin presare și iradierea s-au efectuat conform cu exemplul 1, rară a fi observate defecte de fabricație sau dificultăți tehnologice.

Pregătirea probelor și testele funcționale au fost efectuate la fel ca la exemplul 2, rezultatele obținute fiind arătate în fig. 8. Se observă că efectul produs (temperatura de autoreglare termică, T_m) este considerabil mai mare decât cel obținut pentru materialul din exemplul 2, deși conținutul de șarjă conductoare a crescut cu doar 4 procente. De asemenea, se observă că tensiunea la care se produce efectul este de numai 25 V, iar stabilitatea valorilor T_m este remarcabilă. Valorile T_m măsurate în aceste condiții au depășit 80°C atât pentru probele iradiate cât și pentru cele neiradiate, care s-au deformat la temperatura de testare, deci au atins temperaturi reale din domeniul temperaturii de înmuiere a polimerului (peste 100°C).

Variația efectului de autoreglare termică cu creșterea tensiunii aplicate este mai mică, ceea ce înseamnă că s-au realizat condițiile efective de percolație electrică. Într-adevăr, măsurătorile de rezistență electrică pe suprafață au arătat valori de 300-500 Ω la temperatura ambiantă, în timp ce la 100°C, acestea au depășit valoarea de 2 M Ω . Adică, rezistența electrică efectuează un salt de circa 4 ordine de mărime pentru probele expuse în prealabil la iradiere.

Din fig. 8 se remarcă de asemenea stabilitatea semnalului la exploatare îndelungată, îndeosebi la repetarea cu aceeași probă a solicitării (curba 2). Conservarea un timp îndelungat a valorii T_m în timp, inclusiv la repetarea solicitării (după aducere la temperatura ambiantă) dovedește stabilitatea ridicată la îmbătrânirea fizică și la cea termooxidativă a materialului compozit cu efect de autoreglare termică.

RO 134276 B1

Revendicări

1
3 1. Material compozit cu efect de autoreglare termică format din matrice polimerică
5 stabilizată și umplutură conductoare, **caracterizat prin aceea că**, matricea polimerică este
7 alcătuită dintr-un polimer termoplastic înalt cristalin adăugat în proporție de 73...85%
9 raportată la masa materialului compozit, umplutura conductoare constă dintr-un amestec
11 binar de particule carbonice conductoare dintre care un component este format din
nanoparticule particule sferice, aspect *ratio mic*, iar celălalt este format din particule cu
aspect *ratio mare* și este adăugată într-o concentrație totală de 15...25% raportată la masa
materialului compozit, iar cuplul de stabilizatori, antioxidanți, este adăugat într-o concentrație
totală de 0...2% raportată la masa materialului compozit.

13 2. Material compozit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, matricea
15 polimerică poate fi constituită din polietilenă de înaltă densitate, HDPE, singură sau în
amestec cu polimeri olefinici, cum ar fi copolimerul etilenă-acetat de vinil, EVA, sau cauciucul
17 etilen-propilenic, EPR, într-o proporție de 0...30%, raportat la masa întregului material
compozit.

19 3. Material compozit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, particulele
21 conductoare cu aspect *ratio mic* pot fi particule de negru de fum FEF în concentrație de
8...24% raportată la masa materialului compozit iar particulele cu aspect *ratio mare* pot fi fulgi
de grafit cu dimensiuni < 30 μm, într-o concentrație de 1...7% raportată la masa materialului
compozit.

23 4. Material compozit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuplul de
25 stabilizatori poate fi alcătuit dintr-un antioxidant întrerupător de lanț, de exemplu, fenol
împiedicat steric și un antioxidant care descompune hidroperoxizi, cum ar fi dialuroiltio-
dipropionat, disteariltiodipropionat sau dodecil disulfură, antioxidantul întrerupător de lanț
fiind în proporție 25...75% raportat la masa amestecului de stabilizatori.

27 5. Procedeu de obținere a unui material compozit conform revendicării 1,
29 **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: dozarea materiilor prime sub formă
de pulberi, preamestecarea în fază solidă, uscată, a componentelor, amestecarea cu forfe-
care înaltă în topitură, granularea, formarea, iradierea cu radiații ionizante și tratamentul
31 termic post-iradiere.

33 6. Procedeu de obținere a unui material compozit conform revendicării 5,
35 **caracterizat prin aceea că**, iradierea cu radiații ionizante se poate efectua cu radiații gama,
⁶⁰Co, sau ¹³⁷Cs, sub atmosferă inertă de azot sau argon, la doze de 150...250 kGy, urmată
de un tratament termic la 80...130°C, în scopul eliminării speciilor reactive radioinduse.

37 7. Procedeu de obținere a unui material compozit conform revendicării 5,
39 **caracterizat prin aceea că**, iradierea cu radiații ionizante se poate efectua cu electroni
accelerați, cu energia de 0,8...5 MeV și puterea de 50...500 kW, la doze de 150...250 kGy,
urmată de un tratament termic la 80...130°C, în scopul eliminării speciilor reactive
radioinduse.

(51) Int.Cl.

H01C 7/02 (2006.01);

H02H 3/08 (2006.01);

H05B 3/14 (2006.01)

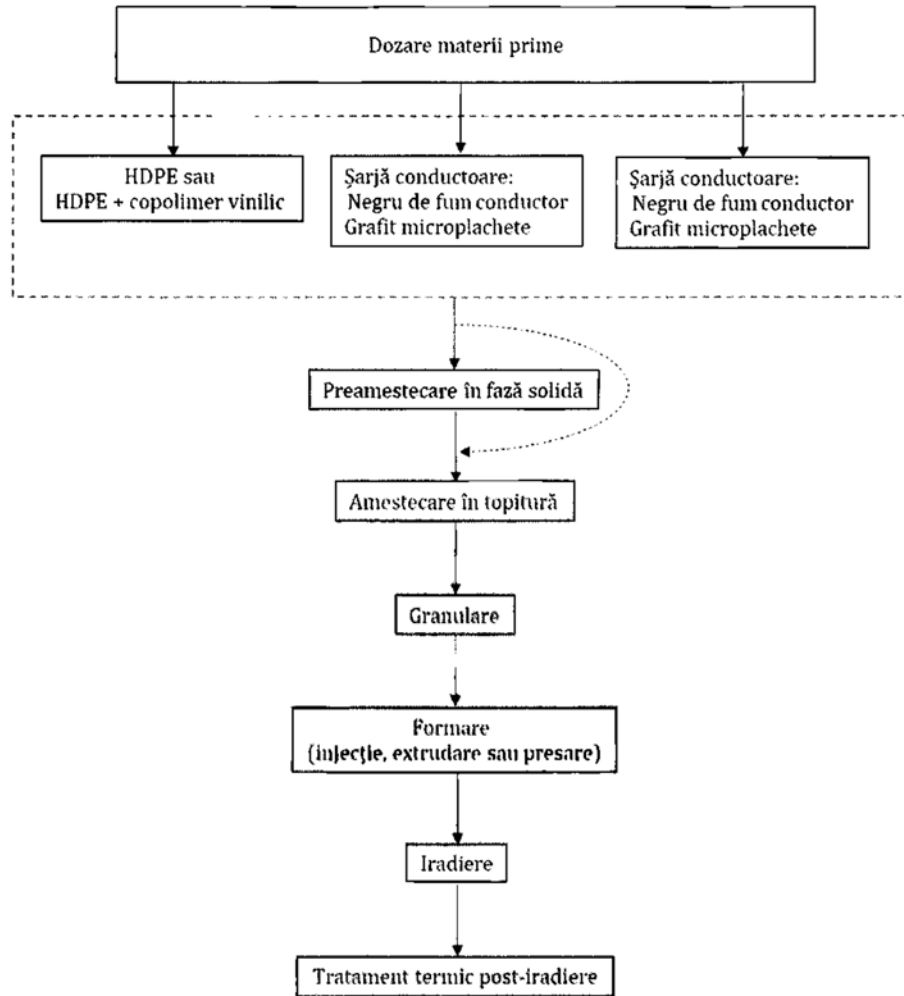


Fig. 1

(51) Int.Cl.

H01C 7/02 (2006.01);

H02H 3/08 (2006.01);

H05B 3/14 (2006.01)

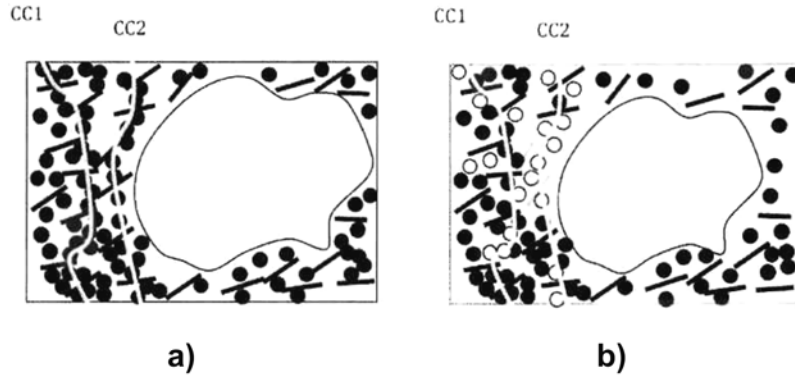


Fig. 2

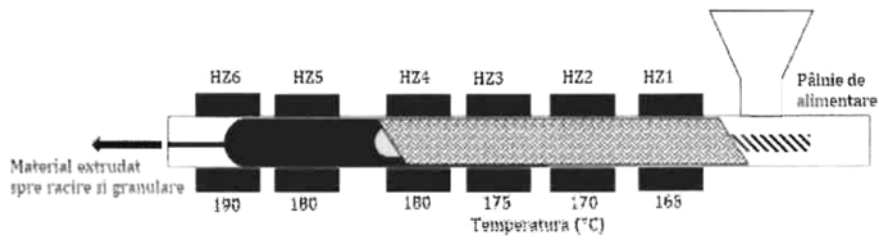


Fig. 3

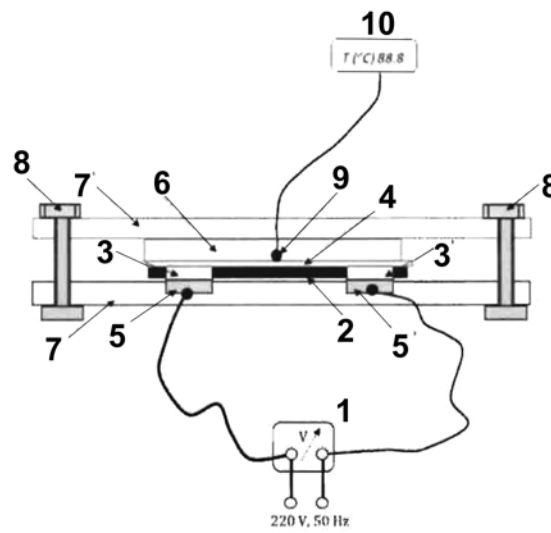


Fig. 4

(51) Int.Cl.

H01C 7/02 (2006.01);

H02H 3/08 (2006.01);

H05B 3/14 (2006.01)

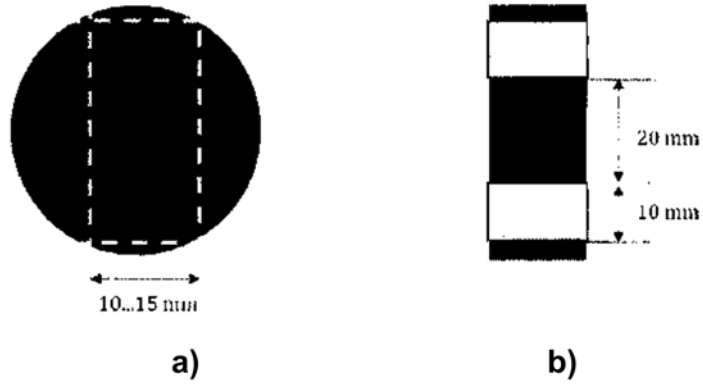


Fig. 5

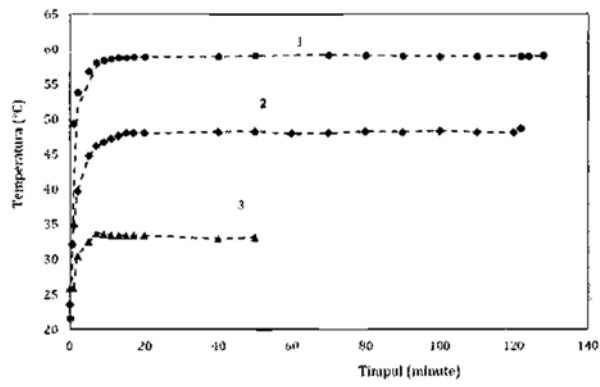


Fig. 6

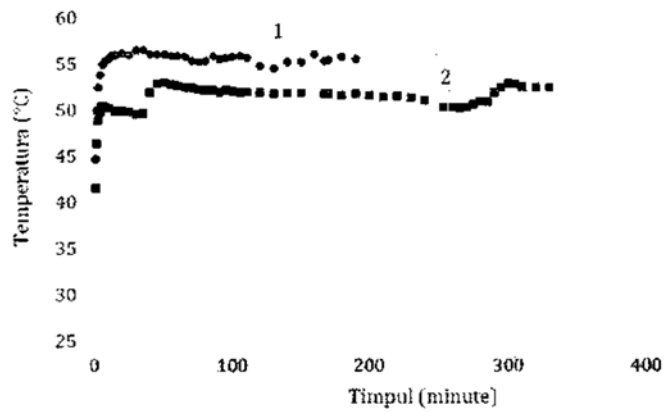


Fig. 7

(51) Int.Cl.

H01C 7/02 (2006.01);

H02H 3/08 (2006.01);

H05B 3/14 (2006.01)

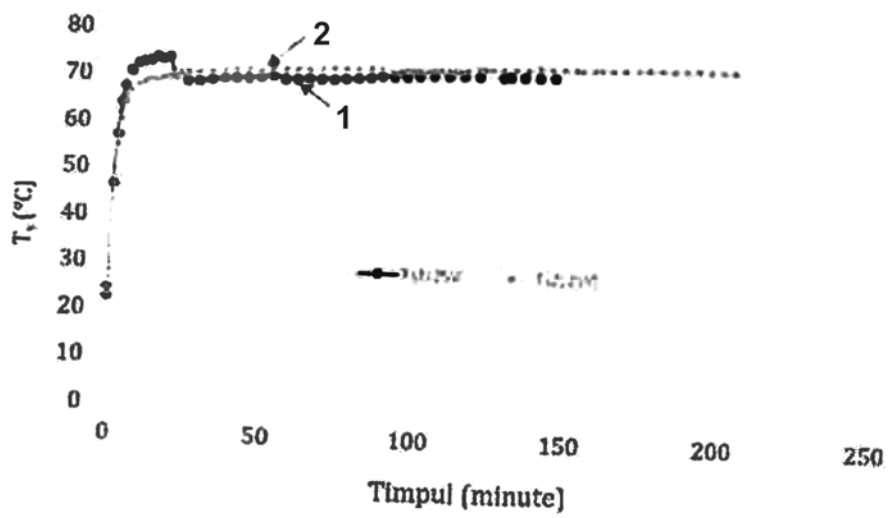


Fig. 8



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 460/2023