



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00503**

(22) Data de depozit: **18.08.2022**

(41) Data publicării cererii:
28.02.2024 BOPI nr. **2/2024**

(71) Solicitant:
• **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;**

• **LUNGULESCU EDUARD-MARIUS,
STR.PRELUNGIREA GHENCEA NR.285A,
AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NICULA NICOLETA- OANA,
STR.POȘTALIONULUI, NR.30, BL.1, ET.3,
AP.24, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂRA ADELA, BD. TIMIȘOARA NR. 17A,
BL. 106A, SC. A, ET. 6, AP. 23, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CARAMITU ALINA- RUXANDRA,
ALEEA AV.STĂLPEANU, NR.5, BL.5, SC.4,
ET.8, AP.30, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **MATERIAL PTC ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA
UNUI CABLU DE ÎNCĂLZIRE CU EFECT DE AUTOREGLARE
TERMICĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit cu efect de autoreglare termică și la un cablu din acest material, pentru utilizare în aplicații de încălzire. Materialul, conform invenției, cuprinde un amestec de polimeri pudră, un amestec de antioxidanți, materiale carbonice conductoare, care se dozează, se amestecă în stare uscată pentru obținerea unui amestec omogen, se topesc, se peletizează și se usucă, obținându-se peleți

de compozit, care sunt supuși unei procesări repetate. Cablul, conform invenției, constă din materialul compozit inventiv extrudat sub presiune și format la cald, presat la cald, răcit, iradiat și condiționat.

Revendicări: 4
Figuri: 9



MATERIAL PTC ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA UNUI CABLU DE ÎNCĂLZIRE CU EFECT DE AUTOREGLARE TERMICĂ

Prezenta invenție se referă la un cablu de încălzire cu efect de autoreglare termică și la un procedeu de obținere a acestuia, caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii proprietăților de conducție electrică și efectului PTC (*Positive Temperature Coefficient of electrical resistivity*), utilizează un material compozit cu matrice polimerică mixtă (binară) sub formă de granule și un tratament termic și de presiune aplicat cablului obținut prin extrudare sau un amestec de pulberi polimer + material carbonic) și extrudarea sub presiune.

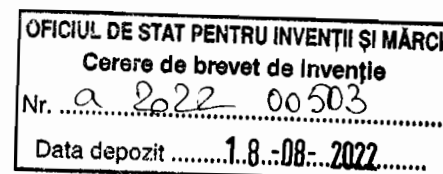
Cablurile cu efect de autoreglare termică, a căror putere de ieșire se autoreglează ca efect al încorporării unui material cu coeficient de temperatură pozitiv (PTC), se utilizează în diferite aplicații de încălzire, putând fi incluse în pardoseli sau pavaje (pentru degivrare sau în scopul prevenirii formării poleiului) pentru prevenirea creșterii vâscozității lichidelor în conducte sau pentru încălzirea unor elemente ale mijloacelor de transport sau de infrastructură. În alte forme, de exemplu, benzi, panouri sau țesături, materialele cu efect de autoreglare termică pot fi utilizate pentru aplicații de încălzire a unor incinte destinate păstrării la temperatură constantă a alimentelor, medicamentelor sau a unor componente electronice ori ca protecție la supracurent a unor elemente de circuit. În toate aceste aplicații, se valorifică efectul PTC al unui material compozit polimeric, manifestat în câmpul electric creat între doi electrozi metalici, aflați în contact ferm cu materialul compozit respectiv.

Cablurile cu efect de autoreglare termică reprezintă o alternativă viabilă la cablurile de încălzire cu putere constantă, prezentând față de acestea o seamă de avantaje, cum ar fi: (i) menținerea constantă, precisă și reproductibilă, a temperaturii, fără a necesita instrumente de control; (ii) posibilitatea debitării la fața locului (în șantier) a cablurilor, în funcție de lungimea necesară, fără a necesita adaptarea/ ajustarea puterii, așa cum este cazul cablurilor cu putere constantă; (iii) consum energetic considerabil mai mic, comparativ cu cablurile cu putere constantă; (iv) datorită specificității efectului PTC, cablurile cu autoreglare termică nu prezintă pericol de supraîncălzire, deoarece, principial, nu se poate depăși temperatura corespunzătoare tranziției implicate în efectul PTC (devine astfel ne-necesară utilizarea unei protecții termice).

În general, există un interes mare pentru crearea și utilizarea unor dispozitive de încălzire „inteligente”, capabile să funcționeze în mod autonom, fără a presupune un nivel ridicat de control, în diferite aplicații pe termen lung, îndeosebi în condiții exterioare clădirilor.

Efectul PTC, care constă în creșterea bruscă a rezistivității unui material compozit conductor în apropierea unui punct de tranziție al matricei polimerice (topire, tranziție sticloasă), proces însoțit de depercolarea conducției electrice, apoi, la răcirea materialului, se produce repercolarea, materialul redevine conductor și începe din nou să se încălzească [1]. Procesul fiind reversibil, temperatura materialului expus câmpului electric dintre doi electrozi poate rămâne practic constantă pentru o perioadă infinită de timp. Încorporarea unui astfel de compozit într-un cablu permite realizarea unui dispozitiv de încălzire - cablu cu autoreglare termică.

Dacă în privința efectului PTC și a obținerii materialelor cu efect PTC există o literatură bogată, fiind propusă o varietate de compoziții polimerice, multe din ele bazate pe polimeri cu cristalinitate înaltă (cum ar fi HDPE), în privința producerii cablurilor cu efect de autoreglare termică, informația tehnică precisă este mai rară. În esență, se cunoaște că extrudarea este



procesul principal implicat în realizarea acestor cabluri, fie în formă bifilară, fie (mai rar) coaxial. Cablurile bifilare conțin doi conductori paraleli (fire bus) peste care este extrudat elementul polimeric PTC. Puterea electrică se aplică elementului polimeric prin intermediul conductorilor menționați, cablul fiind echivalent unui ansamblu de rezistențe electrice legate în paralel. În elementele polimerice PTC cu matrice semicristaline, conducția electrică se realizează prin intermediul unor canale (trasee) conductoare formate de particule ale șarjei conductoare aflate în contact unele cu celelalte, la marginile domeniilor cristaline, fiecare traseu conductor putând fi considerat o rezistență electrică. Pe măsură ce temperatura elementului PTC crește prin efectul Joule produs de trecerea curentului electric, materialul se dilată, determinând îndepărtarea reciprocă a particulelor conductoare, întreruperea unor trasee conductoare și, în consecință, creșterea rezistenței electrice a materialului, care începe să se răcească. Deoarece răcirea determină contracția dimensională a matricei, particulele conductoare se apropie, materialul începe să conducă din nou curentul electric, încălzindu-se. Astfel de procese reversibile se petrec de-a lungul întregului cablu, fiind ușor decalate în timp, astfel că temperatura rămâne practic constantă (cablul își autolimitează puterea de ieșire), fără a fi nevoie de un control exterior (autoreglare a temperaturii) [2-5].

Fukuda și colab. [6] au descris un rezistor utilizabil pentru aplicații de încălzire în scaunele auto ($T = 40 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$) realizat dintr-un material cu o compoziție foarte complexă. În esență, acesta constă dintr-un amestec de două componente polimerice A și B, în care A conține un amestec de (i) copolimer etilenă-acrilat de metil (p.t. $67 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 de părți), (ii) copolimer etilenă-acid metacrilic (p.t. $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 părți) și (iii) rășină ionomerică rezistentă la lichide (p.t. $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 40 părți) reticulată. Compoziția finală A conține amestecul (i + ii + iii) în proporție de 35 %, 25 % negru de fum, 18 % grafit și 18 % ignifugant (esteri ai acidului fosforic). Componenta B conține (i) elastomer stirenic termoplastice (40 %) (ii) negru de fum (45 %), (iii) carbură de wolfram (13 %) și (iv) un amestec de copolimeri (metacrilat/alchil acrilat)-tetrafluoretilenă (2 %). Amestecul A+B este apoi frământat cu 2 % ulei silionic modificat (agent demulant) și 2 % copolimer acrilic pentru creșterea fluidității. Amestecul este prelucrabil cu un extruder cuplat cu un dispersor (T-die). Obținerea și prelucrarea unor astfel de materiale cu compoziție complexă ridică numeroase probleme legate de reproductibilitatea compoziției, procesare, exploatare și reciclare.

Scopul invenției este elaborarea unui procedeu nou, îmbunătățit, pentru obținerea cablurilor cu autoreglare termică (autolimitante), caracterizat prin aceea că efectul PTC se poate obține la concentrații mai scăzute ale fazei carbonice comparativ cu procesele cunoscute, iar cablul obținut prezintă stabilitate în condiții de operare prelungită. Un alt scop al invenției este obținerea unui material adecvat pentru realizarea cablurilor autolimitante caracterizat printr-un conținut scăzut al fazei conductoare (mai mic de 20 %), care prezintă efect PTC legat de o tranziție cristalină (topire), rezistență la îmbătrânirea termooxidativă, permite procesarea în regim continuu cu utilaje obișnuite prelucrării materialelor plastice și nu conține umpluturi metalice (având astfel densitate mică). Un al treilea obiectiv al invenției constă în faptul că atât materialul compozit cu efect PTC, cât și cablul cu autoreglare termică să fie eficiente din punctul de vedere al costurilor materiilor prime și al tehnologiei de procesare.

Se observă în practică faptul că simpla extrudare din topitura granulelor de compozit nu conduce în mod direct la obținerea unor cabluri cu efect de autoreglare termică, materialul extrudat neavând proprietăți de conducție electrică, deși testele preliminare pe plăci, obținute

prin presare sau laminare la cald, au demonstrat existența proprietăților de conducție, cât și efectul PTC [7]. Aplicarea suplimentară a unui tratament termic, constând în aducerea cablului la o temperatură peste temperatura de topire și eventual aplicarea unei presiuni, induce proprietăți electrice și efect PTC (referința), dar complică procesul, în mod evident. În plus, etapa de pre-amestecare în topitură induce acoperirea particulelor fazei conductoare cu material polimeric, ceea ce conduce la diminuarea temporară a proprietăților de conducție electrică și necesită un timp îndelungat de recuperare (parțială) a conducției electrice, prin difuzia particulelor conductoare; încercările de accelerare termică a acestui proces nu au dus la rezultate favorabile în timp rezonabil, în special la concentrații scăzute ale șarjei conductoare (sub 20 %), condiții în care, este posibil chiar să nu se realizeze percolația electrică. De asemenea, utilizarea polimerilor cu cristalinitate înaltă, cum este HDPE (polietilenă de înaltă densitate) singuri sau în amestec cu alți polimeri/copolimeri, conduce adesea la materiale cu flexibilitate slabă, care prezintă tendința de a crăpa, îndeosebi la concentrații mari ale șarjei conductoare, necesare asigurării unor proprietăți electrice convenabile.

Prezenta invenție înlătură problema lipsei conductivității electrice (depercolării) care se manifestă la extrudarea clasică din peleți, printr-unul dintre procedeele de mai jos:

(i) aplicarea unui tratament termic și de presiune unui cablu obținut prin extrudare normală din peleți (granule) de material compozit, urmată eventual de iradierea reperului în vederea reticulării matricei polimerice;

(ii) utilizarea unui amestec sub formă de pudră (compoziție), care conține:

(a) polimerul (sau un amestec de polimeri compatibili care conține polimerul cu cristalinitate înaltă HDPE și un polimer/copolimer etilenic cu cristalinitate medie sau mică în proporție de 0 - 100 %) pentru realizarea matricei polimerice;

(b) un material de umplură carbonic, format dintr-un amestec de particule, din care cel puțin unele prezintă valori mari ale parametrului aspect ratio (de forma unor plachete sau a unor fire), în concentrație totală de 5 - 20 %;

(c) un sistem de stabilizatori la oxidarea termo și/sau radioindusă format dintr-un antioxidant sau un amestec binar de antioxidanți, în proporție totală de min. 1 % (raportat la masa întregii compoziții), compoziția sus-menționată fiind supusă formării directe cald, într-o singură etapă, prin presare (1 - 10 bar) sau extrudare sub presiune din pudră (folosind un ram-extruder), urmată eventual, de iradierea reperului în vederea reticulării matricei polimerice.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- utilizarea tratamentului termic și de presiune aplicat cablului obținut prin extrudare normală din peleți permite inducerea proprietăților de electroconducție și autolimitare termică necesare funcționării cablurilor de încălzire cu efect de autoreglare termică;

- utilizarea amestecului sub formă de pudră permite simplificarea tehnologiei de producție prin eliminarea etapei de pre-amestecare în topitură (și granulare), procese care determină diminuarea proprietăților de conducție electrică, după cum s-a arătat mai sus. În consecință, efectul de percolare se va obține la valori mai mici decât în cazul materialelor preparate prin pre-amestecare în topitură, cu efecte benefice asupra proprietăților mecanice ale compozitului cât și economicității procesului;

- utilizarea formării din pudră sub presiune permite compactarea materialului, cu efect favorabil asupra formării și stabilității traseelor conductoare, prevenind astfel efectele de depercolare a conducției electrice care se manifestă la formarea prin extrudare;

- utilizarea unei umpluturi conductoare pe bază de materiale carbonice comune (cum ar fi negrul de fum și grafitul), la concentrație scăzută (< 20 % m/m) conduce la valori mici ale densității materialului compozit (apropiate de densitatea matricei polimerice pure), precum și la eficiența costurilor, în condițiile obținerii unor proprietăți electrice semnificativ mai înalte decât în cazul materialelor compozite similare realizate prin pre-amestecare în topitură și granulare. În afara conductibilității electrice mari, particulele cu aspect ratio mare (cele de grafit) facilitează formarea traseelor conductoare la concentrații reduse ale fazei conductoare.

Se dau în continuare șase exemple de realizare a invenției, în legătură și cu figurile 1 - 9, care prezintă:

Figura 1 - Schema tehnologică a obținerii cablurilor cu auto-reglare termică prin extrudare cu extruderul de cabluri;

Figura 2a - Placă obținută prin presare (1), cablu de tip bandă cu distanța între electrozi (bus) de 8 mm (2) și fragment (cip) dintr-un cablu-bandă cu distanța între electrozi de 25 mm;

Figura 2b - Proprietățile de auto-reglare termică ale unui eșantion de cablu tip bandă cu distanța dintre electrozi de 25 mm (cip);

Figura 2c - Proprietățile de autoreglare termică și variația temperaturii maxime pe suprafața eșantionului de cablu tip bandă cu distanța dintre electrozi de 25 mm (cip) în funcție de tensiunea aplicată;

Figura 3a - Matriță (fixă) pentru tratarea termică și la presiune a cablurilor extrudate, precum și pentru obținerea direct din pudră a cablurilor cu autoreglare termică;

Figura 3b - Anexa matriței pentru fixarea conductorilor metalici la tratarea cablurilor extrudate precum și la obținerea cablurilor prin presare din pudră;

Figura 4 - Cabluri obținute prin utilizarea matriței statice;

Figura 5 - Dependența rezistenței electrice de temperatura de presare a cablurilor extrudate supuse procesării post-extrudare în matriță fixă;

Figura 6 - Dependența rezistenței electrice de presiunea de presare a cablurilor extrudate supuse procesării post-extrudare în matriță fixă;

Fig. 7a - Schema modulului tratament termic al cablurilor cu compozit carbonic obținute prin extrudate: 1 - rola de cablu extrudat; 2 - rolă de cablu post-procesat; 3 - cablu; 4 - zonă de preîncălzire; 5 - zona de tratament termic și presiune; 6 - role libere, fără antrenare mecanică; 7 - role antrenate mecanic; 8 - motor electric; 9 - lanț și pinioane de antrenare; 10 - întinzător; 11 - elementul de încălzire al zonei de preîncălzire; 12 - elemente de încălzire în zona de tratament; 13 - monitorizarea și controlul temperaturii în zona de preîncălzire și în zona de tratament; 14 - monitorizarea temperaturii în zona de răcire cu aer; 15 - controlul tahimetric al turației rolor și corelarea cu viteza de tragere a cablului;

Figura 7b - Schema mecanismului de control a apăsării rolor superioare: 1, 1' tije-suport pentru axul rolor; 2 - șurub de reglaj; 3 - resort; 4 - suportul inferior al resortului; 5, 5' - role; 6 - șurub de fixare; 7 - pereții tunelului de tratament;

Figura 7c - Conformația rolor pentru post-tratamentul termic și de presiune al cablurilor extrudate. Rs = rola superioară; Ri = rola inferioară

Fig. 8 - Exoterma de cristalizare a amestecului de polimeri conform cu Exemplul 1;

Fig. 9 – Comportarea de autoreglare termică și de autolimitare a curentului pentru un eșantion de cablu conform invenției, realizat prin presarea amestecului pudră, conform tabelului 3

Exemplul 1

Acest exemplu arată inducerea proprietăților de conducție electrică ale compozitului la formarea prin presare la temperatură ridicată, inclusiv pornind de la materialul prelevat din cablurile extrudate care nu prezintă proprietăți de conducție electrică corespunzătoare.

Compozitul sub formă de granule (peleți) se obține conform celor arătate în fig. 1, materialele sub formă de pudră (v. cantitățile utilizate în tabelul 1), fiind amestecate în stare solidă în două etape:

- în prima etapă aproximativ jumătate din cantitatea de HDPE este amestecată în stare uscată cu antioxidanții și negrul de fum (amestecul 1), iar cealaltă jumătate se amestecă cu grafit (amestecul 2);

- în cea de a doua etapă, s-au amestecat, tot în stare uscată, cele două amestecuri (1 și 2) menționate mai sus

Amestecarea în topitură și granulara ulterioară s-au efectuat pe un amestecător cu doi melci (KETSE Brabender), la turația maximă de 30-35 rot/ min și temperatura de-a lungul șnecului de 140 - 180 °C, distribuită pe 5 zone de încălzire, cuplat cu un granulator. Peleții rezultați au fost uscați la etuvă timp de 24 h, la temperatura de 55 °C, în strat de 3 - 5 cm.

Pentru mai buna încorporare a șarjei conductoare în peleții de EVA, s-a efectuat o a doua procesare pe extruderul-granulator, în final, peleții rezultați fiind condiționați în același mod ca și mai înainte.

În mod deliberat, concentrația de șarjă conductoare a fost aleasă mai mare de 20 % (m/m), pentru a asigura un nivel înalt al conducției electrice și a ilustra astfel efectele conform invenției.

Pentru testarea în laborator a proprietăților electrice și electro-termice (evidențierea și măsurarea efectului de auto-reglare termică) ale compozitului, din peleții obținuți, s-au realizat plăci ($120 \times 190 \times 0,8 \text{ mm}^3$), prin presare la temperatura de 170 °C și presiuni cuprinse între 0 și 10 MPa (pe platanul preseii), iar din aceste plăci s-au decupat benzi cu lățimea de cca. 30 mm și lungimea de 120 mm, pe care au fost aplicați electrozi din pastă de argint, deasupra cărora fiind aplicate benzi de cupru, pe care s-au sudat contacte electrice (fig. 2a), fiind astfel obținute cabluri de tip bandă. Rezistența electrică medie a acestor eșantioane a fost de ~ 240 Ω pentru cablul tip bandă cu distanța dintre electrozi de 8 mm și respectiv ~600 Ω pentru eșantionul cip, cu distanța dintre electrozi de 25 mm (fig. 2a), iar rezistivitatea de volum a plăcilor (măsurată cu un electrometru Keithley pe epruvete standard de $100 \times 100 \text{ mm}^2$) a fost de $3,12 \cdot \text{k}\Omega \cdot \text{m}$, confirmând existența proprietăților de conducție electrică. Alimentarea cu energie electrică a cablurilor bandă astfel confecționate a confirmat existența proprietăților de autoreglare termică (fig. 2b, c), atât în curent continuu cât și alternativ. În plus, diagrama din figura 2c arată că temperatura de autolimitare este dependentă de tensiunea aplicată, pentru un domeniu relativ larg de tensiuni, în care efectul de autolimitare este posibil determinat de expansiunea polimerului în stare cristalină (topirea sau modificarea unor cristalite). Peste o anumită valoare

de prag a tensiunii aplicate, specifică fiecărui material, temperatura de autolimitare va deveni egală cu temperatura de topire a matricei polimerice). Acest comportament permite lărgirea gamei de aplicații ale dispozitivelor bazate pe materialele PTC conform invenției, pentru diferite aplicații în care valoarea temperaturii maxime produse de încălzitor este limitată prin normative specifice (valorile de temperatură de 40 - 45 °C menționate de Fukuda și colab. 2013 [6] sunt realizate cu cablul conform invenției, la o tensiune aplicată de 30 V.

Într-un proces continuu, cablurile de tip bandă pot fi obținute prin calandrarea materialului compozit, iar electrozii (bus) pot fi aplicați pe suprafața benzii de compozit printr-un proces serigrafic.

Cu extruderul de cabluri, a fost realizat un cablu bifilar, folosind peleții obținuți conform celor de mai sus. Temperatura de extrudare a fost modificată în intervalul 180 - 210 °C, de asemenea viteza de rotație a șneului și viteza de tragere a cablului au fost variate în limitele tehnic rezonabile.

În final, din cablul răcit, au fost extrase eșantioane, corespunzătoare diferitelor condiții de lucru, care au fost măsurate cu ajutorul unui teraohmmetru portabil. În toate cazurile, valoarea rezistenței a depășit domeniul de măsură al instrumentului. Ulterior, pentru măsurători curente de monitorizare a stării materialului (presupunând că este posibilă o creștere în timp a conducției), s-a folosit un instrument cu domeniul de măsură a rezistenței de max. 200 MΩ. Se menționează ca valorile practice, de interes ale rezistenței se încadrează în domeniul aproximativ de 1 Ω - 100 kΩ [8]. În aceste condiții, pentru nici unul dintre eșantioanele de cablu obținut prin extrudare nu s-au observat valori ale rezistenței de interes practic.

Din cablul extrudat, a fost colectat materialul compozit dintre firele bus și s-a realizat prin presare o placă, iar apoi un cablu tip bandă, procedând similar ca mai sus. Rezistența electrică a cablului bandă astfel obținut a fost de ~ 240 Ω, confirmând astfel rolul tratamentului termic post-extrudare.

Tabelul 1 - Compoziția amestecului de materiale utilizat pentru realizarea peleților de material compozit cu efect PTC

Component	Masa (g)	% (m/m)
HDPE (ELTEX A3180PN1852, Ineos)	400	57,3
EVA granule (UL 00328 (Exxon), cu 27 % acetat de vinil)	100	14,3
ulei hidraulic	36*	5,2
Irganox 1010 (antioxidant captor de radicali)	1,03	0,15
Hostanox SE-1 (antioxidant descompunător de hidroperoxizi)	1,13	0,16
grafit CR10	40	5,73
negru de fum conductor (FEF)	120	17,19
Total	698,16	100

* măsurat ca volum (40 ml)

Exemplul 2

Acest exemplu arată efectul tratamentului termic și presiunii asupra caracteristicilor electrice ale unui cablu bifilar obținut prin extrudare.

Eșantioane de cablu obținut prin extrudare au fost plasate într-o matriță statică (fig. 3a și 3b) și au fost supuse la temperaturi de 140 - 170 °C și presiuni de 0 - 10 MPa (între platanele preseii; presiunea de zero MPa corespunde matriței aflată în contact cu platanele încălzite, fără apăsare). Și în acest caz, cablul astfel post-procesat (fig. 4) a prezentat proprietăți bune de conducție electrică. În intervalul 0 - 10 MPa, presiunea are un efect mai curând redus, dar efectul temperaturii tratamentului este important, după cum se observă în figurile 5 și 6. Prin urmare, la obținerea cablurilor cu efect de auto-reglare termică prin extrudare este necesară adăugarea unui modul care să asigure temperatura și presiunea necesare tratamentului termic și de presiune, după cum se arată schematic în Exemplul 4.

Exemplul 3

Acest exemplu arată influența alegerii conductorilor bus asupra rezistenței electrice finale a cablurilor cu autoreglare termică obținute conform invenției, fiind cunoscut că proprietățile cablului sunt influențate în mod decisiv de calitatea contactului compozit/conductor metallic și că un conductor multifilar asigură în principiu o suprafață de contact mai mare și o aderență mai bună a compozitului.

Cu materialul de la Exemplul 1, au fost extrudate două cabluri având conductori bus diferiți, astfel: unul a fost realizat cu un conductor monofilar cu diametrul de 0,8 mm, iar celălalt, cu conductor multifilar cu diametru similar. Din ambele cabluri, au fost prelevate eșantioane care au fost supuse post-tratamentului termic și de presiune în matriță, similar Exemplului 2, presiunea aplicată fiind 5 MPa, iar temperatura 160 °C. După răcire, s-au măsurat rezistențele electrice ale ambelor tipuri de cabluri (Tabelul 2).

Tabelul 2 - Valorile rezistenței electrice măsurate între electrozii bus pentru cablurile tratate post-extrudare conform invenției, în funcție de tipul conductorului bus

Tipul materialului compozit	Tipul conductorului bus	Rezistența electrică a cablului (Ω)
Conform exemplului 1, prelevat din cablu extrudat	Monofilar, $d = 0,8$ mm	248
	Multifilar, $d = 0,8$ mm	229
Conform exemplului 5, preparat din fâșii de placă	Monofilar, $d = 0,8$ mm	190
	Multifilar, $d = 0,8$ mm	190

Se observă că valorile rezistențelor sunt practic aceleași pentru ambele tipuri de conductori, în condițiile unor valori similare ale diametrelor exterioare.

Din cele prezentate, rezultă că extrudarea pe un extruder obișnuit de cabluri nu conduce la obținerea unor cabluri cu proprietăți de conducție electrică utilizabile practic, chiar dacă materialul supus presării prezintă astfel de proprietăți. Cu alte cuvinte, materialul extrudat nu prezintă trasee conductoare, posibil din cauza unor procese care dezvoltă goluri în volumul materialului și a acoperirii particulelor conductoare cu polimer la procesarea cu forfecare în topitură. Tratamentul termic ulterior și presarea moderată, conduc la o densificare a materialului, cu efect în realizarea unor trasee conductoare continue și apariția efectului PTC sau a autoreglării temperaturii.

Exemplul 4

Acest exemplu arată cum se poate realiza în mod simplu un modul de presare și tratare termică post-extrudare. După răcire, cablul este trecut printr-un modul care constă dintr-un „tunel”, un cuptor tubular, în care temperatura este păstrată constantă (temperatura pe suprafața cablului trebuie să fie cu 20 - 50 °C peste temperatura de topire a matricei polimerice). În acest scop, cuptorul este izolat termic față de mediul exterior și, încălzit cu o rezistență electrică controlată de un termostat. În interiorul tunelului, se află trei perechi de role cu suprafață demulantă și cu coeficient de frecare redus, de exemplu, din teflon. Aceste role se pot roti cu ușurință în jurul unui ax și apasă cu o forță controlată prin intermediul unor șuruburi micrometrice asupra cablului aflat la temperatură ridicată. Unele perechi de role, de preferință prima și penultima, sunt antrenate de motoare, controlate tahimetric, astfel ca viteza periferică de rotire a rotelor să fie egală cu viteza de tragere a cablului. La ieșirea din „tunel” cablul este lăsat să se răcească natural până la temperatura de solidificare a matricei, apoi se poate răci forțat într-un jgheab cu apă. Trebuie menționat că, o viteză mică de răcire favorizează dezvoltarea fazei cristaline a matricei polimerice și, implicit, inducerea unor proprietăți PTC puternice, de aceea viteza de tragere va fi cât mai mică, astfel încât timpul de staționare în cuptor să fie cât mai lung, iar distanța necesară răcirii naturale până la solidificarea matricei să fie rezonabil de scurtă.

Pentru un cuptor cu lungimea de 1,2 m și o viteză de tragere de 0,1 m/min., durata șederii în cuptor este de 12 minute, suficient pentru tratamentul conform invenției. În acest caz, se folosește un sistem cu 6 perechi de role, după cum se arată în figura 7a.

Fiecare rolă se fixează pe un ax, care este atașat de peretele superior sau inferior al cuptorului tubular. Rolele inferioare sunt atașate printr-un sistem fix în care centrele tuturor axelor inferioare se găsesc pe o aceeași dreaptă. Rolele superioare sunt fixate printr-un sistem reglabil de resorturi, care permit crearea unei presiuni pe suprafața cablului, prin intermediul unor șuruburi micrometrice, determinând compactarea materialului compozit.

În figura 7b se arată schema mecanismului de control a apăsării rotelor superioare, cu ajutorul unor șuruburi de reglaj și a unor resorturi

Conformația rotelor este arătată în fig. 7c: pe suprafața acestora, se practică un canal circular cu lățimea egală cu lățimea cablului (l) + un rost ($d = 0,2$ mm, în condițiile dimensiunilor cablului). Înălțimea spațiului rezultat prin suprapunerea celor două role (h) trebuie să fie egală cu grosimea cablului măsurată la mijlocul distanței dintre firele bus (h_x) din care se scade o distanță de ($\delta = 0,2$ mm) pentru a sigura eficiența compresiei. Canalul circular mai dispune de două adâncituri pentru preluarea excesului de material în zona firelor bus.

Rolele 2 și 6 sunt antrenate de motoare electrice a căror viteză de rotație (ω_L) este controlată tahimetric și se corelează cu viteza de tragere a cablului (v_x) prin relația $v_x = v_L = \omega_L r$, unde v_L este viteza liniară periferică a rolei, iar r este raza acesteia. Păstrarea unei întinderi constante a lanțului la deplasarea axului în plan vertical, se asigură printr-un întinzător.

Temperatura de topire a matricei polimerice se determină ca valoarea de maxim a picului endoterm de topire a compozitului, printr-o metodă de analiză termică, de exemplu DSC și este utilă pentru alegerea temperaturii de prelucrare. În cazul amestecurilor cu HDPE, această temperatură este de 130 - 132 °C. Temperatura de solidificare se poate determina de asemenea dintr-o curbă de răcire DSC ca fiind temperatura de offset a picului de răcire. Din punct de

vedere practic, pentru acest procedeu, se poate considera că solidificarea este suficientă și că se poate trece la răcirea cu apă, dacă temperatura cablului este mai mică sau egală cu $T_m - 20$ °C.

În figura 8, se vede că temperatura de solidificare a amestecului polimeric care conține conform cu Exemplul 1 (tabelul 1) este de 119 °C și că, la temperatura $T-15$ °C, conținutul de fază cristalină depusă este de peste 90 %, judecând pe baza suprafeței exotermei de cristalizare, astfel că valoarea T_m-20 °C este pe deplin asigurătoare.

Exemplul 5

Acest exemplu, care corespunde soluției II, prezintă o modalitate și mai directă de obținere a cablurilor cu efect de autoreglare termică.

Componentele sub formă de pudră arătate în tabelul 3 au fost amestecate în stare uscată, într-un mod asemănător celui descris la Exemplul 1. Amestecul obținut este introdus direct în matrița statică arătată în figura 3a, folosind unul sau toate cele trei cuiburi ale matriței. Cantitatea de amestec sub formă de pudră necesară pentru umplerea unui cuib se calculează ținând seama de volumul cuibului (v. dimensiunile în fig. 3a), care este de 5,51 cm³. Considerând o valoare a densității compozitului compactat de 1,16 g/cm³ și un exces de 10 % pentru facilitarea presării, rezultă că, pentru fiecare cuib sunt necesare 7,0 g de amestec sub formă de pudră.

Tabelul 3 – Componentele pentru obținerea directă cablurilor cu efect de autoreglare termică

	Component	Masa (g)	%
1	Negru de fum FEF	8,11	16,2
2	LLDPE	5,68	27,6
	Amestecare I (mojarare)		
3	GF	1,62	3,20
4	LLDPE	8,11	(v. total la 2)
	Amestecare II (mojarare)		
5	HDPE	26,49	53,0
	Amestecare III (mojarare)		
	Total	50,0	100,0

Cablurile realizate prin presare direct din pudră se prezintă similar celor din fig. 4, dar spre deosebire de cele obținute prin tratamentul de procesare aplicat cablurilor extrudate au prezentat valori considerabil mai mici ale rezistenței electrice. Astfel, pentru cablurile realizate cu receptura din tabelul 3, s-a obținut o valoare medie a rezistenței măsurate între firele bus de cca. 35 ohm, comparativ cu cele tratate post-extrudare pentru care rezistența a fost de peste 400 ohm (v. Exemplul 3, cablul multifilar), deși receptura respectivă a avut un conținut mai mare de fază carbonică.

Comportarea de autoreglare termică și de autolimitare a curentului pentru un eșantion de cablu conform invenției este arătată în fig. 9. Se observă că, la tensiunea de 55 V, temperatura pe suprafața cablului rămâne constantă $96,5 \pm 0,2$ °C, pentru un timp practic infinit, așa cum au dovedit testele de durabilitate. Datele privind puterea absorbită de eșantionul de cablu sunt prezentate în tabelul 4. Comparativ cu stadiul tehnicii, soluțiile propuse pentru material și

procesul de formare permit obținerea efectelor de autoreglare termică la un nivel înalt, în condiții de simplitate, atât a recepturii, cât și a procedurii propus.

Tabelul 4 - Date privind puterea absorbită de elementul de încălzire (cablu cu autoreglare termică); $U = 55 \text{ V}$; lungimea cablului 280 mm

Condiții de lucru	Intensitatea curentului (mA)	Puterea (W)	Puterea normalizată (W/m)
la 0 °C	192	11,0	38
inițial	160	8,8	31
la echilibru	72	4,1	15

Exemplul 6

Acest exemplu ilustrează eficiența mai mare a formării cablului direct din pudră, comparativ cu procesele de formare prin amestecare în topitură. Folosind o receptură sub formă de pudră cu compoziția din tabelul 3, s-au realizat cabluri presate în matrița arătată în figurile 3a și 3b prin două metode, astfel:

I. presare direct din pudră, conform celor arătate la Exemplul 5

II. formarea prin presare a unei plăci din pudră, mărunțirea plăcii sub forma de fragmente de cca. 5 x 5 mm, urmată de formarea cablului prin presarea acestor fragmente. Pentru ambele experimente, conductorii bus au fost multifilari (același tip de conductor).

Măsurătorile de rezistență electrică între conductorii bus au arătat că rezistența cablurilor obținute prin metoda I (35 ohm) a fost semnificativ mai mică decât în cazul cablurilor obținute prin metoda II (190 ohm), demonstrând faptul că fiecare etapă de solicitare termomecanică în topitură poate induce o diminuare a conținutului de material polimeric „activ” pentru conductibilitate electrică, o parte a acestuia fiind acoperit de materialul electroizolant al matricei.

Importanța rezultatelor de la exemplele 5 și 6 este că permite obținerea unor efecte PCT puternice la concentrații mai mici ale fazei carbonice, permițând ameliorarea proprietăților mecanice ale materialului.

Trebuie remarcat că matricea statică din exemplele 5 și 6 corespunde unui ram-extruder, un utilaj care permite prelucrarea polimerilor direct din pudră. În acest caz, capul extruderului va fi similar secțiunii transversale a matricei statice, iar poansonul va trebui să permită trecerea și antrenarea conductorilor bus.

BIBLIOGRAFIE

1. K. Makuuchi, S. Cheng: „Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications.” John Wiley & Sons 2012, Ch 6, pp 166 – 176
2. J.M. Walker: Electrical Devices Comprising PTC Conductive Polymer elements. US Patent 4445026 (24 Apr 1984)
3. Yamashita și colab.: PTC element. US Patent 75730008 (11 Aug. 2009)
4. A. Tanaka, K. Nomura: Polymeric PTC element. US Patent 8164414 (24 Apr. 2012)
5. H. Koyama: PTC Device. US Patent 9413158 B2 (9 Aug. 2016)
6. H. Fukuda, K. Uno, T. Ishii, K. Nakajima, A. Umeda: PTC Resistor, US 2013/0277359 (Oct. 24, 2013)
7. US 4426633/1984: J.M. Taylor: Devices Containing PTC Conductive Polymer Compositions (17 June 1984)

REVENDICĂRI

1. Procedeu de tratare termică și la presiune a cablurilor cu efect de autoreglare termică obținute prin extrudare pe un extruder obișnuit (cu șneac) care implică un modul de tratare la cald (la $T > T_m$; unde T_m = temperatura de topire a polimerului) prevăzut cu un sistem de role de compresiune, profilate la secțiunea cablului bifilar (cu înălțimea egală cu grosimea cablului - 0,2 mm și lățimea egală cu lățimea cablului + 0,2 mm).

2. Material compozit cu efect de autoreglare termică (material PTC), caracterizat prin aceea că în scopul asigurării unui efect PTC semnificativ utilizează o matrice polimerică înalt cristalină, reticulată prin iradiere, precum și un material de umplură carbonic, format dintr-un amestec de particule, din care cel puțin unele prezintă valori mari ale parametrului *aspect ratio* (de forma unor plachete sau a unor fulgi), în concentrație totală de 8 - 20 % (m/m).

3. Material PTC conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că temperatura maximă de autolimitare prezintă un domeniu în care depinde de tensiunea de alimentare, permițând utilizarea în diferite aplicații specifice, unde se impun valori maxime pentru temperatura de autolimitare.

4. Procedeu de formare sub presiune, a cablurilor cu efect de autoreglare termică, caracterizat prin aceea că utilizează un extruder sub presiune (ram-extruder) și un amestec sub formă de pudră de material compozit cu un conținut de șarjă carbonică de 8 - 20 % (m/m).

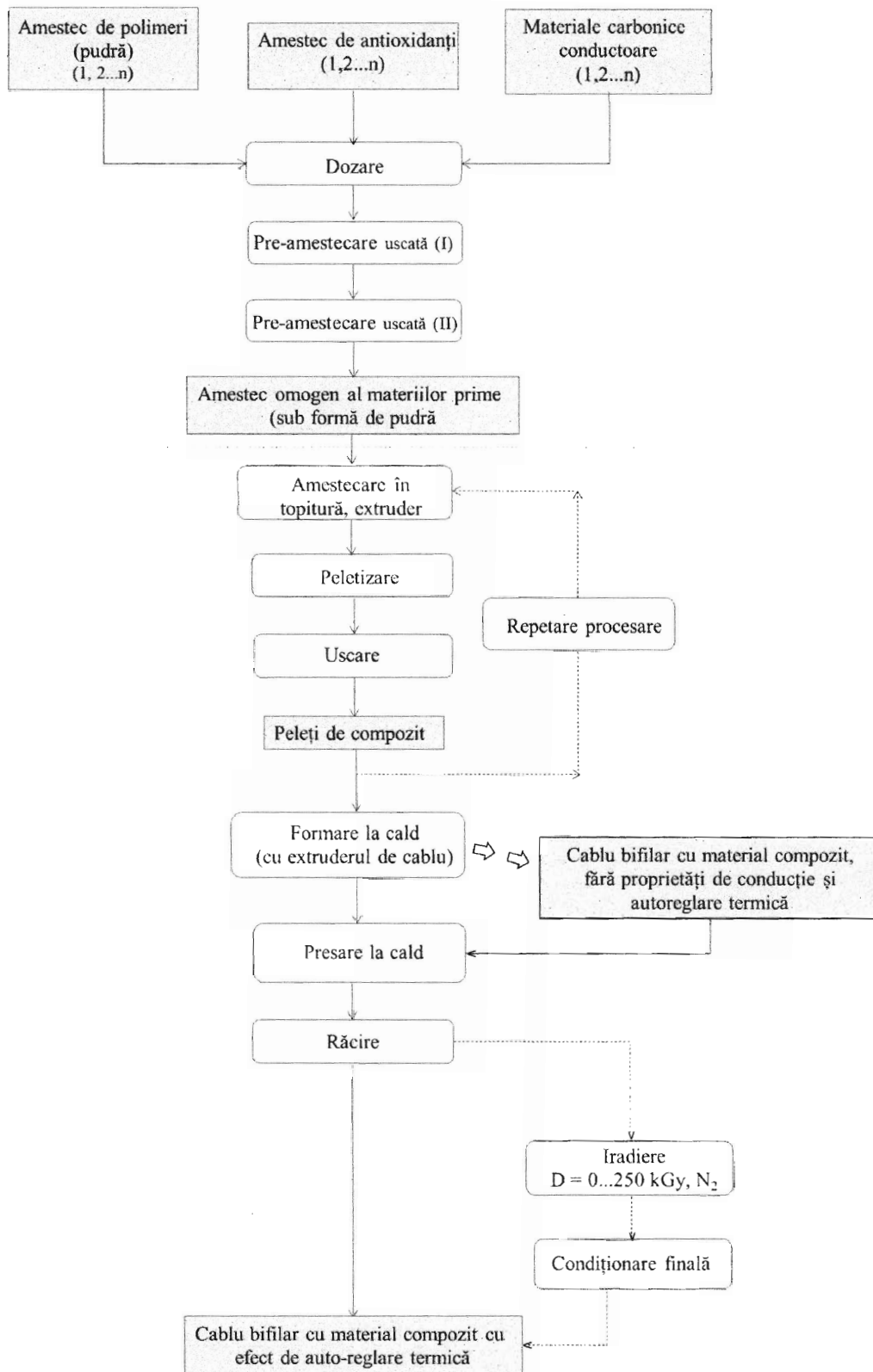


Figura 1

45

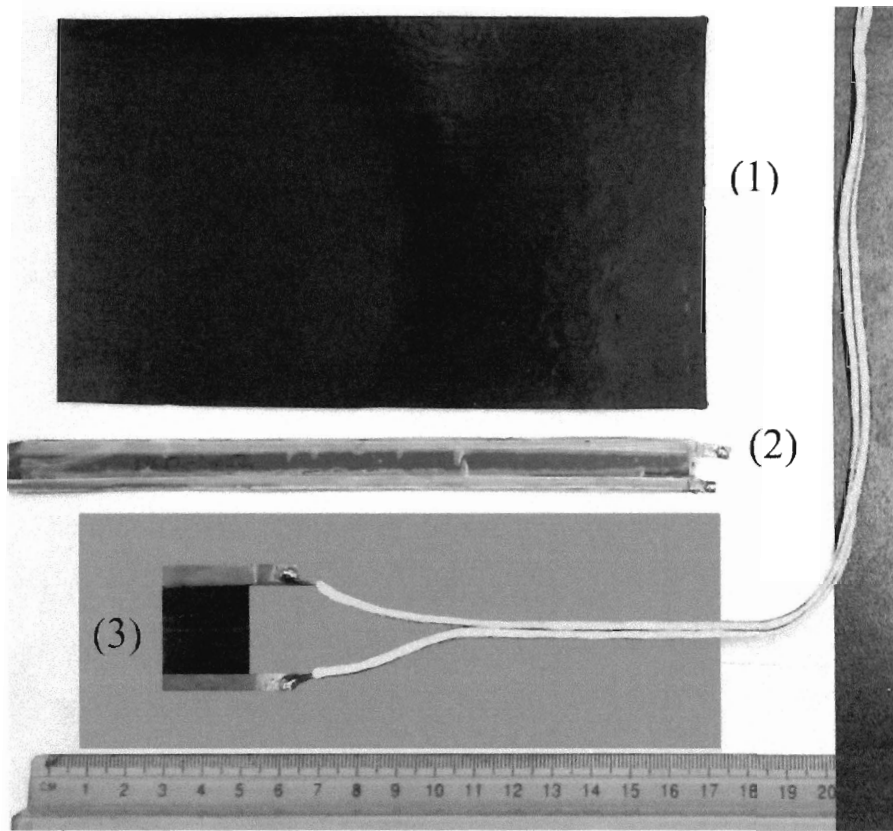


Figura 2a

Sh3 T vs t: eșantion cip din placă peleti

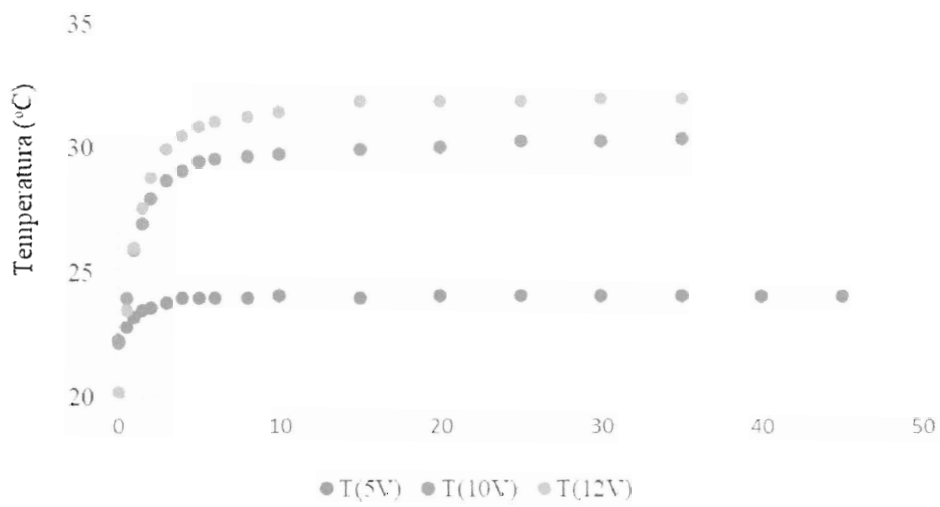


Figura 2b

Sh3 T vs t: eșantion cip din placă/peleti

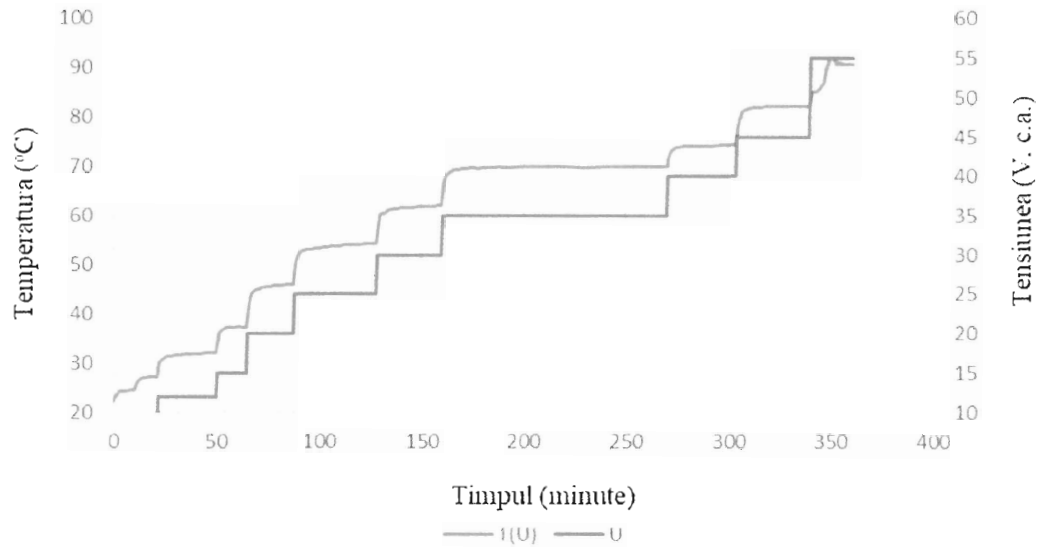


Figura 2c

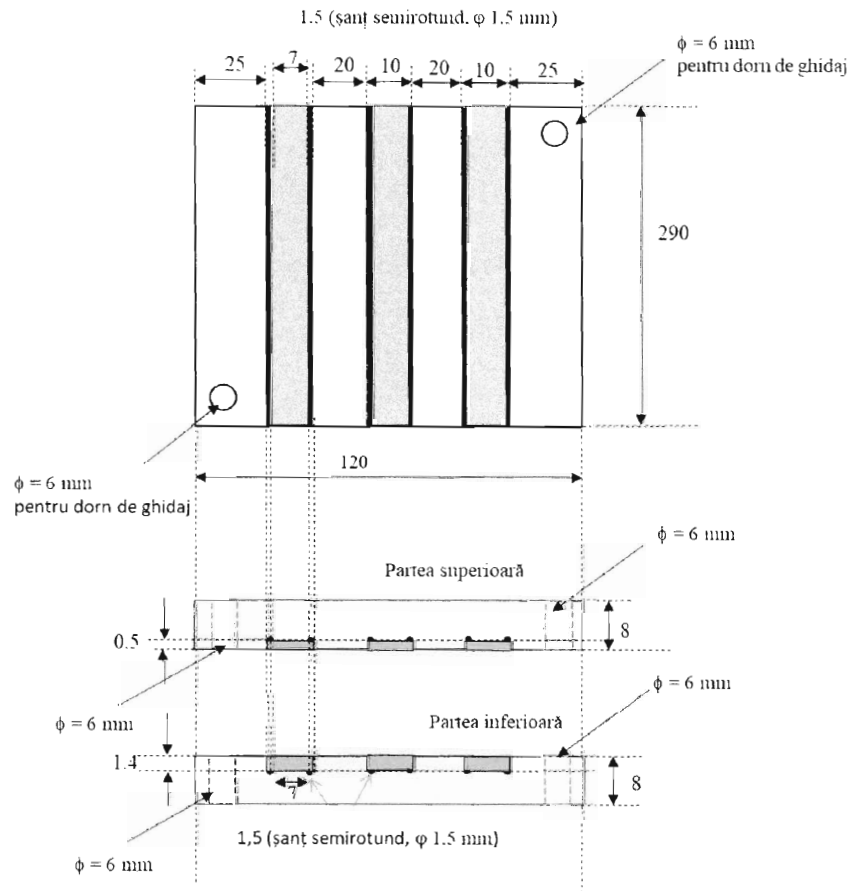
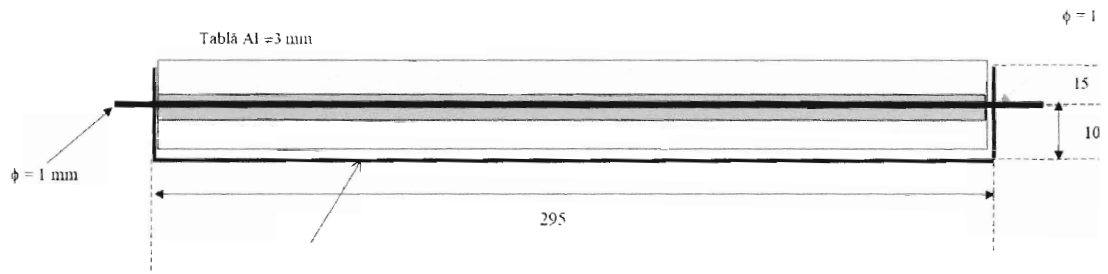
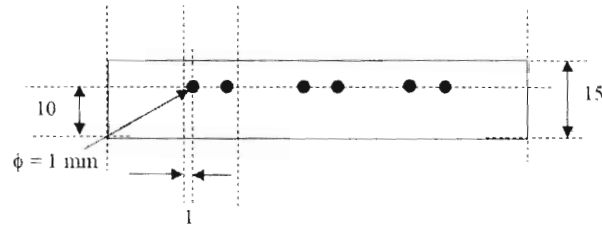


Figura 3a

43



vedere din lateral



vedere din față

Figura 3b

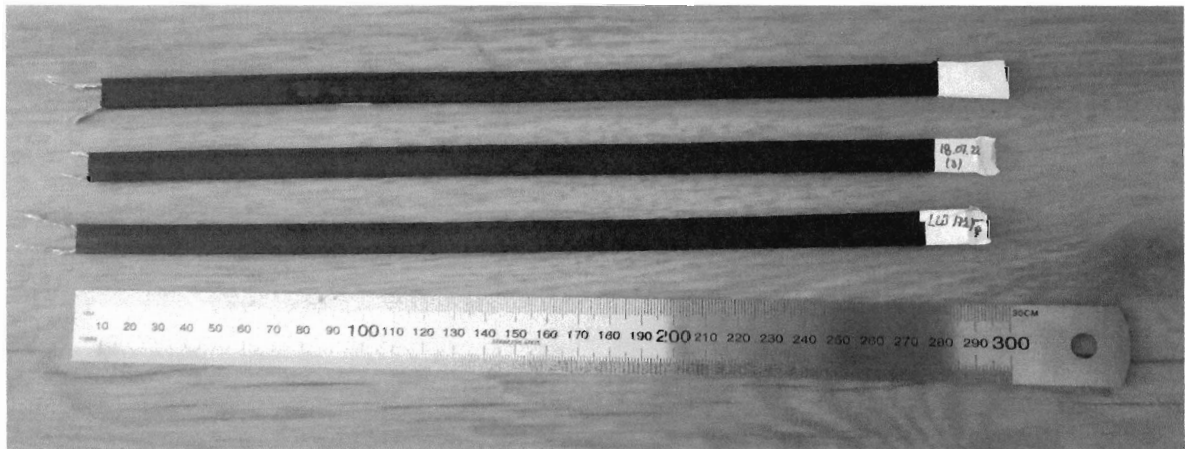


Figura 4

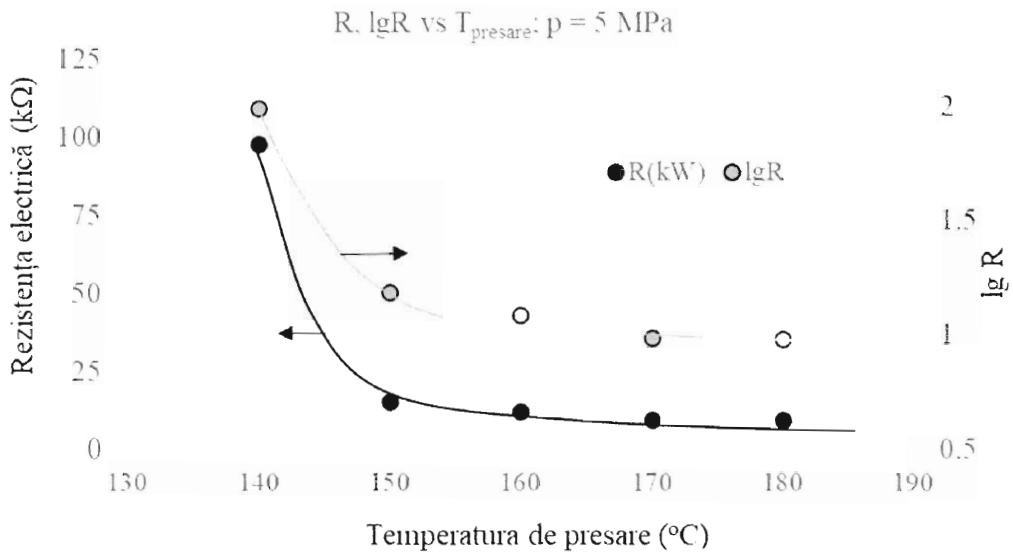


Figura 5

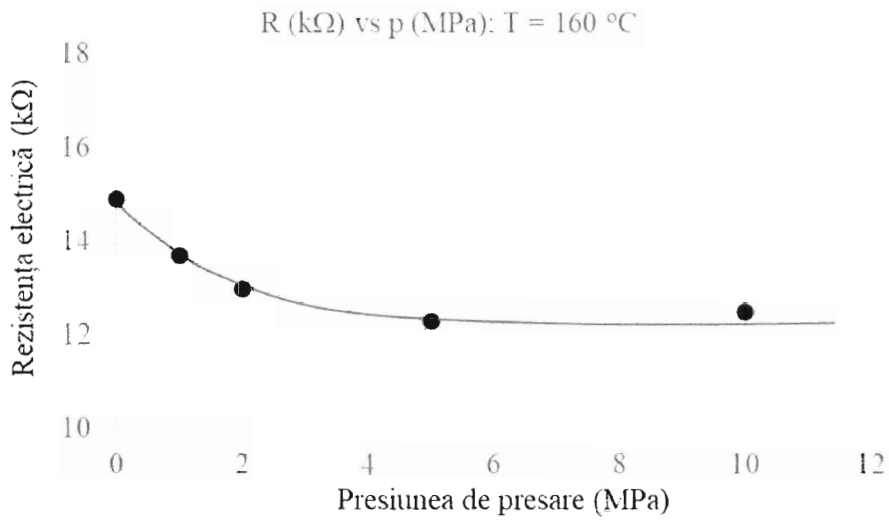


Figura 6

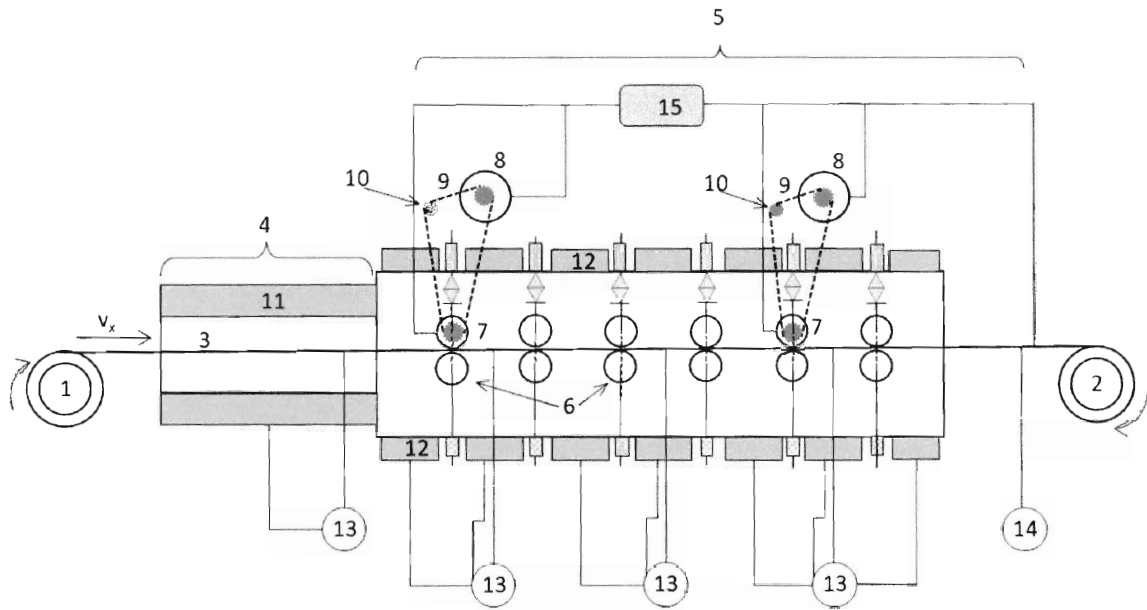


Figura 7a

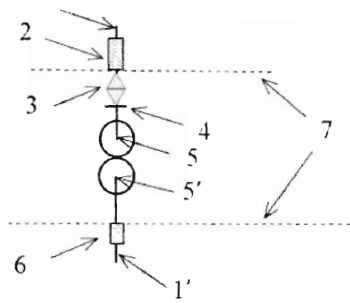


Figura 7b

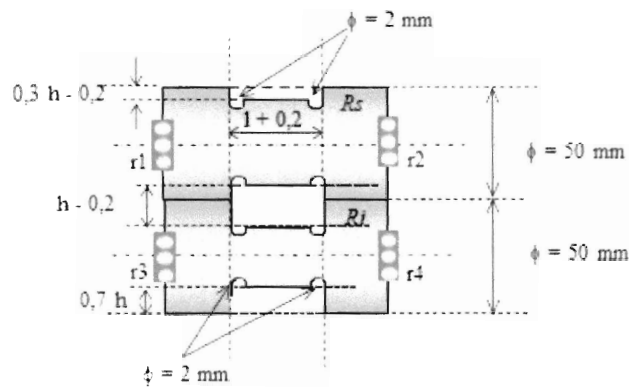


Figura 7c

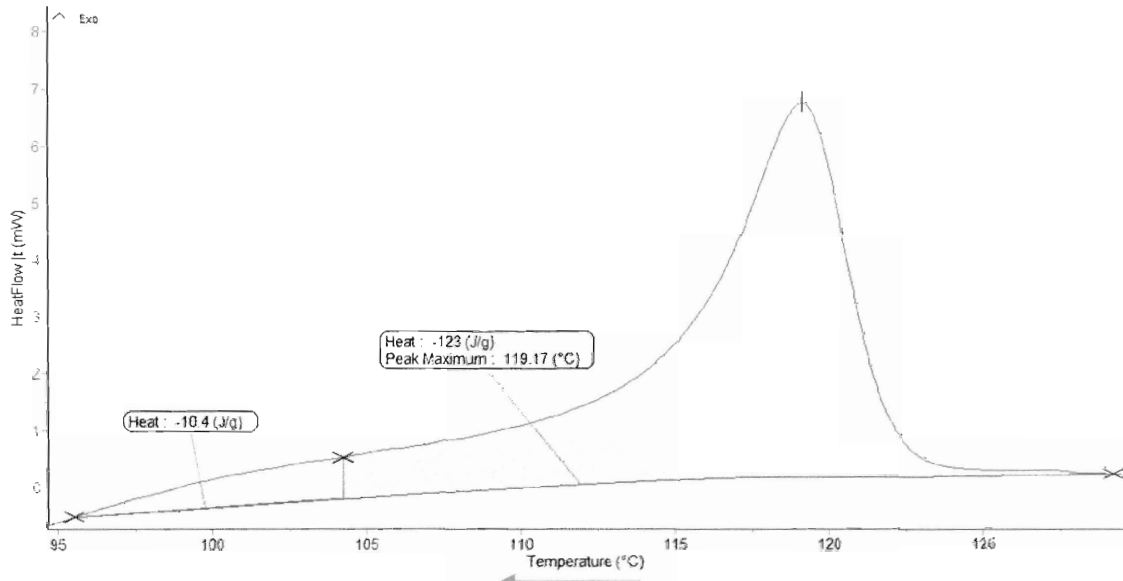


Figura 8

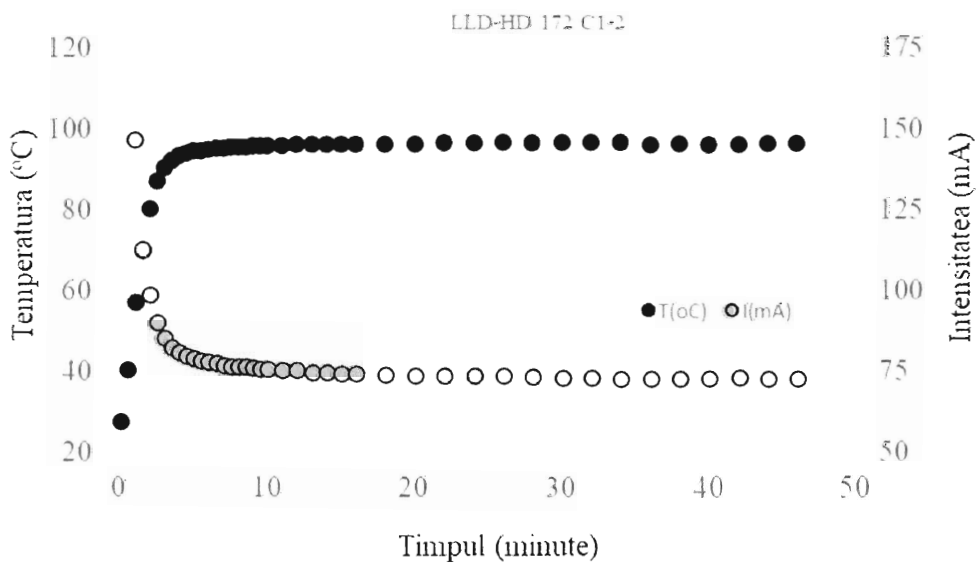


Figura 9