

IOSUD - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala Doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



TEZĂ DE DOCTORAT

- Rezumat -

CERCETĂRI TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE CU PRIVIRE LA DETERMINAREA COMPORTAMENTULUI ELECTRIC AL NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE

Doctorand,
ing. Răzvan-Tudor Roșculeț

Președinte,	Prof. dr. ing. Elena Scutelnicu	Universitatea „Dunărea de Jos” Galați
Conducător științific,	Prof. dr. ing. Cătălin Fetecău	Universitatea „Dunărea de Jos” Galați
Referenți științifici:	Prof. dr. ing. Maria-Carmen Loghin Prof. dr. ing. Nicolae Bâlc Prof. dr. ing. fiz. Antoaneta Ene	Universitatea Tehnică ”Gh. Asachi” din Iași Universitatea Tehnică din Cluj Napoca Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Seria I 4: Inginerie industrială Nr. 57
GALAȚI
2019

Cuprins

Cuprins.....	3
Introducere	5
Capitolul 1 – Stadiul actual al cercetărilor cu privire la comportamentul electric al nanocompozitelor polimerice.....	7
1.1. Scurtă prezentare a nocompozitelor polimerice	7
1.2. Avantajele și dezavantajele utilizării nanocompozitelor polimerice.....	7
1.3. Determinarea experimentală a proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice	8
1.3.1. Metode standardizate pentru determinarea conductivității materialelor	8
1.4. Influența concentrației nanotuburilor de carbon asupra proprietăților electrice a nanocompozitelor polimerice	9
1.5. Influența proceselor termice și reologice aplicate materialelor aflate în fază lichidă asupra morfologiei nanocompozitelor polimerice	10
1.6. Comportamentul piezorezistiv al nanocompozitelor polimerice.....	11
1.8. Concluzii generale despre stadiul actual cu privire la determinarea comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice	12
1.9. Scopul, obiectivele și direcțiile de cercetare pentru teza de doctorat.....	12
Capitolul 2 – Metodologia cercetării comportamentului electric al unor nanocompozite polimerice	13
Capitolul 3 – Materiale și echipamente utilizate în cercetare	15
3.1. Materialele utilizate în cadrul cercetărilor.....	15
3.1.1. Materiale polimerice utilizate pentru matrice.....	15
3.1.2. Nanotuburile de carbon utilizate ca material de umplură.....	15
3.2. Echipamente utilizate pentru cercetare.....	15
3.2.1. Echipamente pentru determinarea proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice	15
3.2.2. Sistemul pentru determinarea sensibilității electrice a nanocompozitelor polimerice	17
3.3. Concluzii	17
Capitolul 4 - Planificarea experimentelor	19
4.1. Planificarea experimentelor folosind metoda Taguchi.....	19
4.2. Planuri de experimente pentru injectarea epruvetelor halteră.....	19
4.4. Planuri de experimente pentru determinarea comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice.....	20
4.6. Concluzii	20
Capitolul 5 – Metode pentru măsurarea conductivității nanocompozitelor polimerice.....	21
5.1. Sistemele pentru măsurarea rezistenței electrice a nanocompozitelor polimerice	21
5.1.1. Măsurarea rezistenței electrice a probelor confecționate din nanocompozite polimerice.	22
5.1.2. Determinarea rezistivității și a conductivității nanocompozitelor polimerice.....	22
5.1.3. Testarea sistemelor pentru măsurarea conductivității nanocompozitelor polimerice.....	23
5.2. Metode specifice utilizate în determinarea proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice.....	24
5.2.1. Metode pentru anularea efectului curenților de scurgere din izolația circuitului de măsură.....	24
5.2.1.1. Metoda pentru compensarea rezistenței de izolației a circuitului de măsură.....	24
5.2.1.2. Metoda pentru anularea curenților de scurgere din izolația circuitului de măsură	24
5.2.2. Metode specifice pentru reducerea rezistenței de contact	25
5.2.2.1. Metode de pregătire ale probelor	25
5.2.2.2. Influența grafitării suprafețelor de contact.....	26
5.2.3. Metode pentru compensarea tensiunii electromotoare prezente în probele de material....	27
5.2.3.1. Metoda de măsurare în curenți reversibili.....	27
5.2.3.2. Aplicarea ciclică a metodei de măsurare în curenți reversibili	28

5.2.3.3. Influența numărului de cicluri la măsurarea rezistenței electrice prin metoda curenților reversibili.....	29
5.3. Determinarea anizotropiei electrice a nanocompozitelor polimerice injectate în matriță.....	30
5.4. Influența tensiunii de măsurare aplicate pe probe asupra conductivității	32
5.5. Concluzii	32
Capitolul 6 - Cercetări experimentale privind influența condițiilor de prelucrare ale nanocompozitelor polimerice asupra conductivității	33
6.1. Comportamentul electric al nanocompozitelor EVA/MWCNT injectate în matriță.....	33
6.2. Comportamentul electric al nanocompozitelor TPU/MWCNT injectate în matriță	35
6.3. Comportamentul electric al nanocompozitelor PP/MWCNT injectate în matriță	37
6.4. Comportamentul electric al nanocompozitelor LDPE/MWCNT injectate în matriță.....	38
6.5. Concluzii	40
Capitolul 7 – Studiul sensibilității electrice a unor nanocompozite polimerice	41
7.1. Condițiile de experiment pentru determinarea sensibilității electrice.....	41
7.2. Determinarea proprietăților mecanice ale nanocompozitelor polimerice	42
7.3. Piezorezistivitatea nanocompozitelor polimerice în regimuri de tracțiune relaxare	42
7.4. Concluzii	44
Capitolul 8 – Concluzii generale, direcții viitoare de cercetare și contribuții originale	45
8.1. Concluzii generale.....	45
8.2. Direcții viitoare de cercetare	45
8.3. Contribuții personale	45
8.4. Lista de lucrări științifice publicate	46
Bibliografie selectivă	47

Introducere

Contextul cercetării

Descoperirea grafenelor și a derivatelor din acestea: fullerenele și nanotuburile de carbon, împreună cu proprietățile lor mecanice și electrice, deosebite de a altor materiale cunoscute, a incitat o mare parte dintre cercetătorii planetei. În acest context, inginerii și cercetătorii deopotrivă au oferit omenirii diverse utilități ale acestor noi materiale. Cu ajutorul noilor nanomateriale au fost ranforșați diferiți polimeri din care s-a obținut o nouă categorie de materiale compozite, ale căror proprietăți mecanice și electrice deschid noi orizonturi de aplicabilitate.

Dintre toate proprietățile materialelor compozite obținute cu ajutorul grafenelor, un mare interes l-a prezentat studiul variației conductivității nanocompozitelor obținute prin ranforșarea polimerilor cu nanotuburi de carbon. Aplicațiile electrice ale acestor compozite sunt destul de diverse, în primul rând, datorită faptului că acestea pot avea conductivități electrice într-o gamă deosebit de largă, de la 10^4 (electroconductoare), până la 10^{-14} S/cm (electroizolante).

Acest domeniu de aplicabilitate poartă o relevanță deosebită în contextul în care umanitatea trece printr-o serioasă criză generată, pe de o parte, de epuizarea resurselor naturale, iar pe de altă parte, de nivelul îngrijorător al poluării produse în special prin industrializare. Astfel, reciclarea materialelor reprezintă o soluție a acestei crize, deoarece permite reindustrializarea materialelor aflate sub formă de deșeuri.

Obiectivele cercetării

Tema tezei de doctorat mi-am ales-o, ținând cont de faptul că până în prezent, nu s-a efectuat o cercetare sistematică cu privire la comportamentul electric, studiat pe durata întregului ciclu de viață al compozitelor obținute din polimeri termoplastici ranforșați cu nanotuburi de carbon.

Obiectivul general al cercetării din cadrul tezei îl reprezintă *studierea comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice¹ în funcție de compoziția acestor materiale, condițiile de prelucrare sau de exploatare, precum și influența proceselor de reciclare a acestor materiale asupra proprietăților electrice.*

Obiectivele specifice tezei de doctorat

Domeniul extrem de larg pe care îl cuprinde rezistivitatea, respectiv conductivitatea electrică a acestor tipuri de materiale, a stabilit ca prim obiectiv specific, *alegerea, crearea și verificarea unor metode specifice pentru măsurarea acestor proprietăți electrice, astfel încât erorile de măsurare să fie minime pe întregul domeniu de măsură studiat.*

Al doilea obiectiv specific este legat direct de obiectivul general și se referă la *determinarea conductivității nanocompozitelor polimerice în funcție de compoziția acestor materiale, condițiile de prelucrare, de exploatare ale acestor materiale, precum și influența proceselor de reciclare a acestor materiale asupra proprietăților electrice.*

Prezentarea succintă a capitolelor elaborate din cadrul tezei de doctorat

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat sunt prezentate în opt capitole, după cum urmează:

Capitolul 1: *Stadiul actual al cercetărilor cu privire la comportamentul electric al nanocompozitelor polimerice* a reprezentat atât o sursă de inspirație cât și baza pe care au fost fundamentate cercetările cuprinse în această teză.

În acest capitol am studiat, pe de o parte, metodele standardizate sau nestandardizate utilizate de cercetători pentru măsurarea mărimilor electrice

Capitolul 2: *Metodologia cercetării comportamentului electric al unor nanocompozite polimerice*, descrie pe scurt succesiunea etapelor parcurse în programul de cercetare din cadrul acestei teze.

¹ În cuprinsul acestei teze, *nanocompozitele polimerice* sunt definite în mod specific ca fiind *compozitele obținute din polimeri termoplastici ranforșați cu nanotuburi de carbon.*

Capitolul 3: Materiale și echipamente pentru utilizate în cercetare, descrie materialele și echipamentele utilizate în cadrul cercetărilor experimentale.

Capitolul 4: Planificarea experimentelor, din cadrul programului de cercetare, s-a efectuat prin stabilirea factorilor principali de influență asupra conductivității electrice și realizarea cu ajutorul acestora a unor planuri experimentale Taguchi.

Capitolul 5: Metode pentru măsurarea conductivității nanocompozitelor polimerice

În cadrul acestui capitol, am prezentat metodele de măsurare aplicate, pentru care am utilizat atât echipamente verificate metrologic, fabricate de producători de prestigiu, cât și echipamente și dispozitive confecționate de mine. Cum aceste sisteme în ansamblul lor nu au fost supuse unor verificări metrologice, am dorit să aflu primul rând dacă măsurătorile experimentale efectuate cu acestea sunt demne de încredere. Pentru asta, am comparat măsurătorile efectuate cu ajutorul celor două sisteme de măsură echivalente. Prin obținerea de măsurători electrice aproape identice cu ajutorul ambelor sisteme de măsură, am asigurat reproductibilitatea experimentelor și validarea rezultatelor pe toate loturile de experimente efectuate pe parcursul cercetărilor.

În cadrul aceluiași capitol, am efectuat experimente de măsurare ale conductivității prin diferite metode de pregătire a suprafețelor de contact ale probelor. Scopul acestor experimente a fost acela de a determina metoda cea mai bună de pregătire a probelor, în vederea reducerii pe cât posibil a erorilor de măsurare determinate de prezența rezistențelor de contact.

Printr-o altă serie de experimente am pus în evidență anizotropia conductivității pe două, respectiv trei direcții relative la direcția de deplasare a frontului de topitură la injectarea în matriță a nanocompozitului polimeric.

În finalul acestui capitol, am urmărit să stabilesc care sunt tensiunile de măsurare cele mai indicate pentru efectuarea corectă a experimentelor.

Capitolul 6: Cercetări experimentale privind influența condițiilor de prelucrare ale nanocompozitelor polimerice asupra conductivității

În cadrul acestui capitol, am inclus majoritatea experimentelor efectuate asupra nanocompozitelor polimerice avute în studiu, în care am urmărit influența asupra conductivității diferiți parametri de proces în prelucrarea acestor materiale prin: injectarea în matriță sau extrudare, comparativ cu influența a concentrației nanotuburilor de carbon din nanocompozit. De asemenea a fost urmărit comportamentul electric al acestor materiale în condiții de încercare la oboseală, îmbătrânire artificială și de reciclare.

Cu ajutorul datelor experimentale obținute, am stabilit ecuațiile modelelor matematice care exprimă legile de variație ale conductivității funcție de factorii de influență enumerați mai sus.

Capitolul 7: Studiul sensibilității electrice a unor nanocompozite polimerice

În acest capitol, am studiat o altă proprietate a acestor tipuri de materiale și anume piezorezistivitatea electrică. Această proprietate este specifică nanocompozitelor polimerice, iar aceasta reprezintă caracteristica unui material de a-și modifica rezistența electrică în condițiile aplicării unei tensiuni mecanice care produce deformarea acestuia.

Acest studiu a fost efectuat în condițiile aplicării asupra materialelor studiate a unor deformări în domeniul visco-elastic prin tracțiuni în trepte cu regimuri de relaxare.

Capitolul 8: Concluzii generale, direcții viitoare de cercetare și contribuții originale

În acest capitol, am stabilit concluziile finale rezultate în urma activităților de cercetare pentru această teză, am stabilit direcțiile viitoare de cercetare.

La sfârșitul capitolului am pus în evidență propriile contribuții împreună cu lista de lucrări științifice la care sunt coautor și care susțin această teza.

Capitolul 1 – Stadiul actual al cercetărilor cu privire la comportamentul electric al nanocompozitelor polimerice

1.1. Scurtă prezentare a nanocompozitelor polimerice

Nanocompozitele polimerice, sunt obținute prin armarea materialelor polimerice cu diferite nanoparticule metalice, oxizi, săruri, sau grafene². Dintre aceste materiale de armare, nanotuburile de carbon reprezintă o categorie distinctă.

Din punct de vedere electric, aceste materiale pot avea rezistivități începând de la 10^{-4} , până la $10^{14} \Omega \cdot cm$. De aceea, utilizarea industrială a acestor tipuri de materiale se poate face pornind de la clasificarea electrică a nanocompozitelor polimerice, precum cea din Figura 1.1 [1].

O caracteristică a majorității materialelor polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon, al căror conținut are circa 1% CNT, este aceea că se încadrează în categoria materialelor anti-stactice, deoarece au rezistivități cuprinse în domeniul ($10^6 \div 10^{10}$) $\Omega \cdot cm$. Din aceste motive, astfel de compozitele nanostructurate pot fi utilizate pentru fabricarea componentelor sistemelor de protecție antistatică (ESD – Electrostatic Discharge) destinate spațiilor de producție, exploatare și mentenanță a echipamentelor IT și de telecomunicații, sau pentru confecționarea rezervoarelor de combustibil.

O proprietate importantă a nanocompozitelor polimerice este aceea ca au proprietăți piezorezistive.

Rezistivitate [$\Omega \cdot cm$]		Aplicații
10^{14}	Izolator	Izolatoare electrice
10^{12}		
10^{10}	Disipator electrostatic	Materiale anti-stactice: Rezervoare de combustibil, instalații de exploatare minieră, containere anti-stactice pentru depozitare, componente vopsite electrostatic, etc.
10^8		
10^6	Conducător de electricitate	Senzori și ecrane electromagnetice: senzori de forță, dispozitive de protecție la supracurent, elemente de încălzire electrică, etc.
10^4		
10^2	Înalt conducător de electricitate	Conductori electrice: înlocuirea conductorilor metalici, adezivi și acoperiri electroconductoare, rezistențe, materiale termoelectrice, etc.
10		
10^{-2}		
10^{-4}		

Figura 1.1. Clasificarea electrică a nanocompozitelor polimerice ³.

1.2. Avantajele și dezavantajele utilizării nanocompozitelor polimerice

Față de polimerii puri utilizați pentru matrice, nanocompozitele polimerice prezintă următoarele avantaje:

- au de regulă proprietăți mecanice superioare polimerilor care le constituie, iar densitatea lor este la fel de scăzută, motiv pentru care se pot fabrica din acestea piese la fel de ușoare dar cu o rezistență mecanică mai bună;

² în categoria grafenelor, alături de grafenele tradiționale au fost adăugate fulerenele și nanotuburile de carbon

³ imagine adaptată din [1]

- au proprietăți mecanice și electrice într-un domeniu foarte larg. Funcție de matricea polimerică a nanocompozitului și raportul de masă în compozit al nanotuburilor de carbon, pot avea fie duritate mare, fie elasticitate foarte bună. De asemenea, prin modificarea concentrației nanotuburilor de carbon, se pot obține materiale electroconductoare, disipative electrostatic sau izolatoare;
- proprietățile lor electrice variază semnificativ cu starea de deformății sau cu temperatura. Motiv pentru care, aceste proprietăți le fac utile pentru construirea de senzori;
- majoritatea nanocompozitelor cu matrice polimerică termoplastică pot fi reciclate;
- în comparație cu metalele și aliajele pe care le pot substitui, nanocompozitele polimerice sunt mai ușor de prelucrat prin diferite procedee tehnologice: extrudare, injectare în matriță.

Nanocompozitele polimerice prezintă următoarele dezavantaje:

- numărul redus de producători de astfel de materiale fac ca prețul acestora să fie în continuare ridicat;
- au proprietăți reologice mai slabe decât ale polimerilor utilizați pentru matrice, motiv pentru care prelucrarea prin injectare în matriță a acestor materiale este mai dificilă decât a polimerilor de bază;
- nanocompozitele cu matrice polimerică termorigidă nu pot fi reciclate.

1.3. Determinarea experimentală a proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice

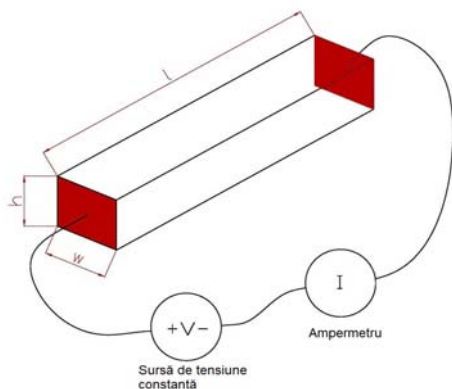
Datorită existenței unei mari diversități de materiale cu comportament electric distinct pentru fiecare categorie (electroconductoare, semiconductoare, electroizolante), stadiul actual conține un număr deosebit de mare de metode pentru măsurarea rezistivității electrice a respectivelor materiale [2, 3, 4, 5]. Rezistivitățile electrice ale materialelor cunoscute pot avea valori într-un domeniu extrem de larg de $(10^{-6} \div 10^{18}) \Omega \cdot cm$ [6].

1.3.1. Metode standardizate pentru determinarea conductivității materialelor

Pentru determinarea conductivității materialelor, cea mai frecventă metodă utilizată este cea în curent continuu. Tabelul 1.1 prezintă pe scurt cele mai cunoscute metodele reglementate prin standardele americane *D257* și *D4496* pentru măsurarea în curent continuu a rezistivității și conductivității de volum și de suprafață.

Tabelul 1.1.

Metoda de măsurare în două puncte a rezistivității și a conductivității de volum



$$R = \frac{V_s}{I_m};$$

$$\rho = R \frac{wh}{l};$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{wh},$$

R – rezistența electrică a probei (Ω);
 V_s – tensiunea sursei (V);
 I_m – curentul măsurat (A).
 ρ – rezistivitatea de volum a materialului probei ($\Omega \cdot cm$);
 w – lățimea probei (cm);
 h – grosimea probei (cm);
 l – lungimea probei (cm);
 σ – conductivitatea electrică de volum a materialului (S/cm) [7, 8];

Figura 1.2. Metoda de măsurarea în două puncte a proprietăților electrice în volum.

În conformitate cu aceste standarde, pentru măsurarea conductivității în curent continuu ale unui material, se realizează un dispozitiv preparat dintr-o probă de material cu o formă geometrică regulată, fie paralelipipedică, fie cilindrică, pe care se aplica 2, 3 sau 4 contacte electrice (electrozi) care permit măsurarea rezistenței electrice cu ajutorul unei surse de alimentare, unui voltmetru și a unui ampermetru. După măsurarea rezistenței electrice se poate calcula conductivitatea sau rezistivitatea de volum sau de suprafață conform formulelor din Tabelul 1.1.

1.4. Influența concentrației nanotuburilor de carbon asupra proprietăților electrice a nanocompozitelor polimerice

Pornind de la modelul creat de Kirkpatrick în 1973 [9], utilizat ulterior de mai mulți cercetători [10, 11], Efros și Shklovskii 1976 [12] stabilesc cu ajutorul exponenților critici, prin care se poate determina valoarea conductivității unui compozit funcție de concentrația filler-ului ϕ .

Așa cum este prezentată în Figura 1.3, curba de variație a conductivității funcție de concentrația filler-ului, are o caracteristică în forma literei "S". Pentru stabilirea modelului matematic, A.I. Efros a împărțit curba în două segmente. Astfel, pentru primul segment de curbă (curba 1), rețeaua electrică nefiind complet conectată, deci neexistând o cale de curent electric care să traverseze materialul de la stânga la dreapta (Figura 1.3 stânga-sus), materialul este izolator din punct de vedere electric. Crescând concentrația peste nivelul critic, apare o cale de curent (Figura 1.3 mijloc-sus), care se multiplica astfel încât conductivitatea va crește exponențial (Figura 1.3 dreapta-sus căreia îi corespunde curba 2).

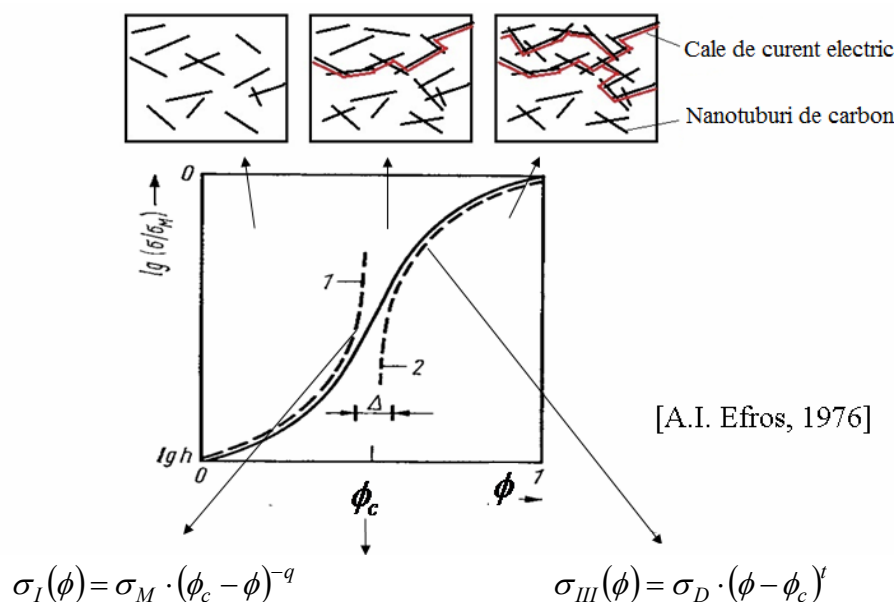


Figura 1.3. Reprezentarea teoretică a dependenței conductivității ⁴.

Ecuțiile modelului matematic de tip „power-law” propuse de Efros și Shklovskii sunt:

$$\sigma_I(\phi) = \sigma_M \cdot (\phi_c - \phi)^{-q}, \quad \phi < \phi_c; \tag{1.1}$$

$$\sigma_{III}(\phi) = \sigma_D \cdot (\phi - \phi_c)^Y, \quad \phi > \phi_c; \tag{1.2}$$

⁴ Imagine adaptată din [12]

în care: σ_I – conductivitatea electrică a compozitului pentru oricare concentrație a filler-ului mai mică decât pragul de percolație, $\phi < \phi_c$; σ_{III} este conductivitatea electrică a compozitului, pentru oricare concentrație a filler-ului mai mare decât pragul de percolație; σ_D – conductivitatea electrică a dielectricului matrice; σ_M – conductivitatea electrică a materialului metalic de umplură, respectiv a nanotuburilor de carbon; ϕ – concentrația volumetrică a materialului metalic de umplură; ϕ_c – pragul de percolație; q , t – exponenți critici.

1.5. Influența proceselor termice și reologice aplicate materialelor aflate în fază lichidă asupra morfologiei nanocompozitelor polimerice

Cercetări recente au demonstrat că nanocompozitele cu aceeași concentrație de nanotuburi, și asupra cărora au fost aplicate diferite procese de prelucrare, pot avea proprietăți electrice diferite [13, 14]. S-a observat astfel, că procesele termice și reologice aplicate nanocompozitului în faza de topitură afectează aceste proprietăți.

În timpul proceselor de prelucrare ale nanocompozitelor polimerice, așa cum sunt de exemplu extrudarea sau de injectarea în matrită a nanocompozitelor cu material de umplere format din nanotuburi de carbon, în volumul matricei polimerice aflate în faza de topitură, apar interacțiuni de atracție slabă între aceste nanotuburi și macromoleculele polimerului matrice, de tip CNT-CNT, polimer-polimer, CNT-polimer și CNT-polimer-CNT (Figura 1.4). Dintre aceste interacțiuni, cele mai importante sunt cele de tip CNT-CNT și CNT-polimer-CNT deoarece produc în material o serie de aglomerări secundare (Figura 1.5.c) [15].

Din punct de vedere tehnologic, există două motive care pot fi luate în considerare pentru o distribuție spațială neomogenă a umpluturilor din compozitele polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon: (i) distribuția insuficientă a particulelor de umplură în procesul de amestecare și (ii) aglomerarea secundară, sau formarea de aglomerări de particule de umplură inițial dispersate, prin difuzia particulelor.

Experimental, s-a stabilit că aglomerările secundare a nanotuburilor de carbon se pot produce fie în topitura statică, fie sub acțiunea unor forțe de forfecare [16, 17].

În conformitate cu cele de mai sus, unii cercetători [18, 19, 20] au efectuat studii cu privire la variația conductivității nanocompozitelor polimerice funcție de principalii parametri ai procesului de injectare în matrită: temperatura topitunii; debitul de injectare, presiunea de injectare. Tabelul 1.2 prezintă un clasament al influenței parametrilor de injectare în matrită asupra conductivității nanocompozitelor polimerice.

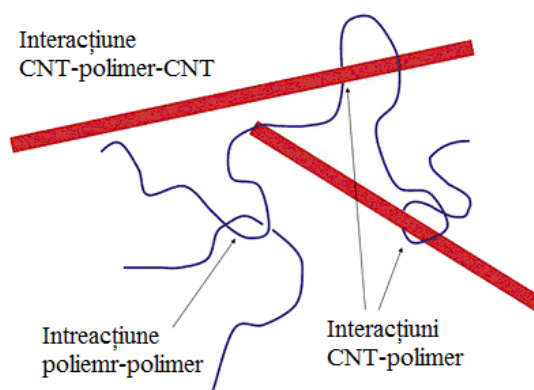


Figura 1.4. Reprezentarea grafică a interacțiunilor: CNT-polimer, polimer-polimer, CNT-polimer-CNT⁵.

⁵ imagine adaptată din [15]

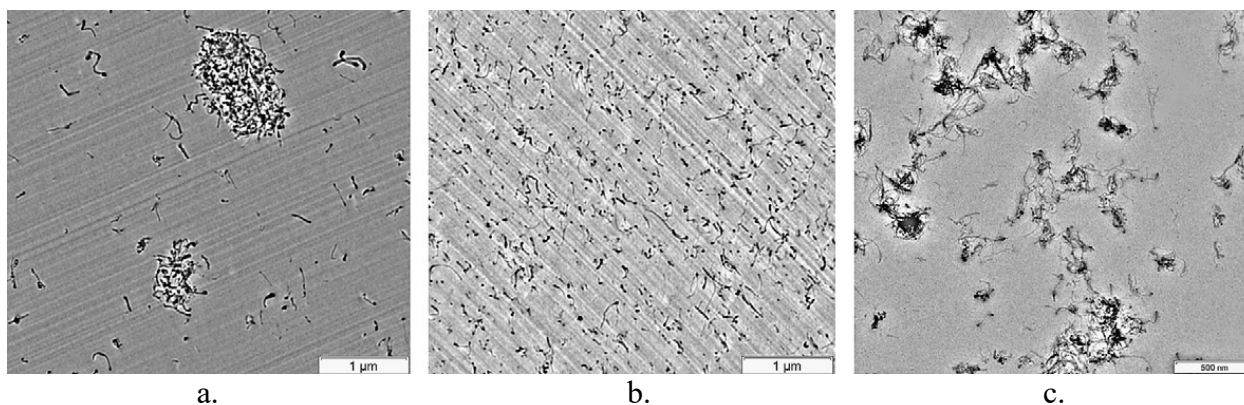


Figura 1.5. Imagine TEM cu nanotuburi de carbon înglobate în matrice de policarbonat: a – cu aglomerări inițiale (amestecare insuficientă); b – cu amestec omogenizat; c – cu aglomerări secundare ⁶.

Tabelul 1.2.

Influenței parametrilor de injectare în matriță asupra conductivității nanocompozitelor polimerice

Temperatura de injectare	Debitul de injectare	Temperatura matriței	Presiunea de menținere
+++	--	-	0

1.6. Comportamentul piezorezistiv al nanocompozitelor polimerice

Studii recente au relevat faptul că reperele fabricate din compozite polimerice cu nanotuburi de carbon sunt sensibile electric la starea de tensiuni și deformații aplicate asupra acestora [21, 22].

Această proprietate a polimerilor ranforșați cu nanotuburi de carbon permite fabricarea componentelor care intră în structura unor ansambluri sollicitate mecanic și care au capacitatea de a oferi în timp real informații cu privire la starea de tensiuni și deformații în care se află aceste componente [23, 24].

Proprietățile piezorezistive ale acestor materiale a reprezentat subiectul de studiu al unor cercetări [25, 26], ce definesc piezorezistivitatea ca fiind proprietatea unui material de a-și modifica rezistența electrică pe anumite direcții în urma modificării stării de tensiuni și deformații ale materialului respectiv [27]. Exprimarea cantitativă a piezorezistivității acestor materiale este reprezentată de sensibilitatea electrică. Sensitivitate electrică, întâlnită în unele lucrări sub denumirea de rezistență electrică relativă [28, 29, 30], se determină prin relația

$$RER = (R - R_0) / R_0 , \quad (1.3)$$

în care: RER este rezistența electrică relativă; R – rezistența electrică a probei deformată; R_0 – rezistența electrică a probei nedeformate.

Pentru caracterizarea piezorezistivă a unor materialelor, este luat în considerare factorul de marcă (Gauge Factor) G , determinat cu relația

$$G = \frac{\Delta R / R_0}{\varepsilon} = \frac{RER}{\varepsilon} , \quad (1.4)$$

în care: G este factorul de marcă; ΔR – variația rezistenței de la starea nedeformată la starea deformată; R_0 – rezistența probei la începutul relaxării; RER – rezistența electrică relativă; ε – deformația specifică.

⁶ imagine preluată din [15]

1.8. Concluzii generale despre stadiul actual cu privire la determinarea comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice

Din stadiul actual al cercetărilor efectuate până în prezent se evidențiază următoarele aspecte:

- *Nanocompozitele polimerice prezintă un domeniu foarte larg de conductivități, care este cuprins între 10^4 și 10^{-14} S/cm. Un asemenea domeniu de conductivități implică necesitatea utilizării unor echipamente electronice de măsurare a rezistențelor electrice cu performanțe deosebite, și condiții specifice de prelucrare și montaj în circuit a probelor respective;*
- *Deoarece nanocompozitele polimerice sunt materiale disperse, înseamnă că unele proprietăți ale acestor materiale, printre care este și conductivitatea electrică, prezintă grade mari de anizotropie sau variație spațială a acestor proprietăți;*
- *Fracția de volum a materialului de umplură electroconductor reprezintă cel mai important factor de influență asupra proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice;*
- *Istoricul termic și reologic al unui nanocompozit polimeric afectează prin apariția aglomerărilor secundare morfologia rețelei conductive și implicit proprietățile electrice ale acestuia. Aceasta înseamnă că, parametrii de prelucrare ai acestor materiale, dintre care cel mai important fiind temperatura inițială a topiturii, au ca efect modificarea conductivității;*
- *Solicitările mecanice aplicate pieselor fabricate din materiale polimerice nanocompozite, influențează comportamentul electric al acestora. Ceea ce înseamnă că aceste materiale sunt sensibile din punct de vedere electric la starea de tensiuni și deformații. Totuși, cercetătorii au scos în evidență faptul că aceste materiale nu au de regulă un comportament liniar în ceea ce privește piezorezistivitatea;*
- *Domeniul larg de conductivități și proprietățile piezorezistive pe care îl prezintă nanocompozitele polimerice, creează o largă utilitate a acestor materiale pentru mai multe domenii industriale: electronică, robotică, aeronautică, sau în domeniul auto;*
- *Compozitele fabricate din polimeri termoplastici ranforșați cu nanotuburi de carbon permit procese de reciclare și reintroducerea deșeurilor obținute din aceste materiale înapoi în circuitul industrial.*

1.9. Scopul, obiectivele și direcțiile de cercetare pentru teza de doctorat

Tema tezei de doctorat a fost aleasă, ținând cont de faptul că până în prezent, nu s-a efectuat o cercetare sistematică cu privire la comportamentul electric, studiat pe durata întregului ciclu de viață al compozitelor obținute din polimeri termoplastici ranforșați cu nanotuburi de carbon.

Scopul propus al cercetării din cadrul tezei de doctorat este acela de a caracteriza din punct de vedere electric nanocompozitele polimerice, precum și factorii care influențează caracteristicile electrice ale acestora.

Obiectivul general al cercetării din cadrul tezei îl reprezintă studierea comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice în funcție de compoziția acestor materiale, condițiile de prelucrare sau de exploatare, precum și influența proceselor de reciclare a acestor materiale asupra proprietăților electrice.

Obiectivele specifice tezei de doctorat prezentate în introducere, stabilesc cele două direcții principale de cercetare, după cum urmează:

- alegerea, crearea și verificarea unor metode specifice pentru măsurarea proprietăților electrice, astfel încât erorile de măsurare să fie minime pe un domeniu extrem de larg, pe care îl manifestă nanocompozitele polimerice studiate;
- determinarea proprietăților electrice ale unor nanocompozite polimerice în funcție de compoziția acestor materiale, condițiile de prelucrare, de exploatare ale acestor materiale, precum și influența proceselor de reciclare a acestor materiale asupra proprietăților electrice.

Capitolul 2 – Metodologia cercetării comportamentului electric al unor nanocompozite polimerice

Pe baza studiului bibliografic prezentat în stadiul actual, al obiectivelor și al direcțiilor de cercetare propuse în capitolul 1, cercetările teoretice și experimentale au fost orientate către studierea influenței compoziției chimice a nanocompozitelor polimerice și a parametrilor caracteristici proceselor tehnologice de prelucrare, asupra comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice injectate în matriță.

Cercetarea s-a efectuat în șase etape, așa cum rezultă din reprezentarea schematică a metodologiei cercetărilor teoretice și experimentale din Figura 2.1.

În prima etapă a cercetării, s-a efectuat alegerea materialelor necesare experimentelor. În această etapă, au fost alese materiale polimerice termoplaste pentru matrice din care au rezultat nanocompozitele polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT). Tot în această etapă, au fost studiate condițiile de prelucrare în vederea injectării în matriță a materialelor alese. Pentru aceasta, s-au efectuat analize termice prin scanare calorimetrică diferențială (DSC) și analiza curgerii prin teste de reometrie capilară.

În etapa a doua, au fost stabiliți factorii de influență asupra proprietăților electrice ale probelor obținute din materialele studiate. În cadrul cercetărilor, au fost luați în calcul următorii factori de influență:

- concentrația nanotuburilor de carbon în nanocompozitul polimeric;
- diferiți parametri de injectare în matriță cum sunt:
 - temperatura topiturii;
 - debitul fluxului de topitură;
 - temperatura matriței;
 - presiunea de injectare;
- durata tratamentelor termice pentru îmbătrânirea artificială;
- numărul de reciclări;
- deformațiile specifice și timpii de relaxare în cadrul experimentelor pentru stabilirea sensibilității electrice.

Tot în această etapă au fost stabilite valorile pe două sau trei nivelele ale factorilor analizați, care vor fi incluși în planificarea experimentelor din etapa următoare. În cazul parametrilor de injectare în matriță, intervalele ce valori stabilite pentru acești parametri s-a efectuat cu ajutorul caracteristicilor termice și reologice ale materialelor studiate, obținute în etapa anterioară, sau din datele de catalog oferite de producătorii materialelor respective, corelate cu valorile parametrilor identificați în experimentele efectuate de alți cercetători identificați în stadiul actual. Testele de injectare în matriță pentru fiecare material au permis ajustarea și stabilirea finală a valorilor parametrilor tehnologici care urmau a fi incluse în programele de experimente.

În etapa a treia, au fost pregătite condițiile pentru efectuarea experimentelor care au constat în prepararea probelor tip halteră, a probelor bicomponent și a probelor filament necesare experimentelor. În prima fază a acestei etape, s-au ales geometriile probelor necesare experimentelor, care au condus la alegerea matrițelor pentru injectarea semifabricatelor, din care urmau a fi prelevate probele supuse experimentelor. În faza următoare, s-a efectuat planificarea experimentelor folosind metoda Taguchi, pe baza parametrilor stabiliți în etapa anterioară. În ultima fază a acestei etape, s-a procedat la injectarea în matriță și injectarea probelor conform planurilor de experimente stabilite în faza precedentă.

După obținerea probelor s-a trecut la etapa efectuare a experimentelor, în care au fost determinate proprietățile electrice ale materialelor obținute. Pentru determinarea proprietăților electrice, a fost necesară proiectarea, executarea și verificarea dispozitivelor necesare efectuării măsurărilor electrice, au fost stabilite metodele și condițiile de măsurare specifice și au fost

efectuate măsurările proprietăților electrice cu ajutorul acestor dispozitive și metode. În această etapă au fost efectuate și încercările mecanice de tracțiune cu relaxare efectuate în același timp cu determinarea și trasarea curbelor de variație a rezistențelor electrice pe probele studiate. Analiza morfologică a structurii materialelor prelucrate prin injectare în matriță s-a efectuat prin microscopie SEM.

Tot în aceasta etapă, o parte dintre reperle injectate în matriță, utilizate în cadrul experimentelor, au fost măcinate în vederea reciclării. Din granulele rezultate în urma măcinării s-au obținut alte probe injectate în matriță, care au reluat în mod recursiv procedurile de experimente în vederea studierii influenței proceselor de reciclare asupra proprietăților electrice.

În etapa a cincea, s-au prelucrat și s-au analizat rezultatele experimentale obținute. În această etapă, s-a efectuat analiza ANOVA, s-au trasat dependențele directe, și s-a aplicat regresia liniară multiplă.

În ultima etapă s-au formulat concluziile rezultate din interpretarea rezultatelor experimentale obținute în etapa precedentă și s-au stabilit direcțiile viitoare pentru cercetare.

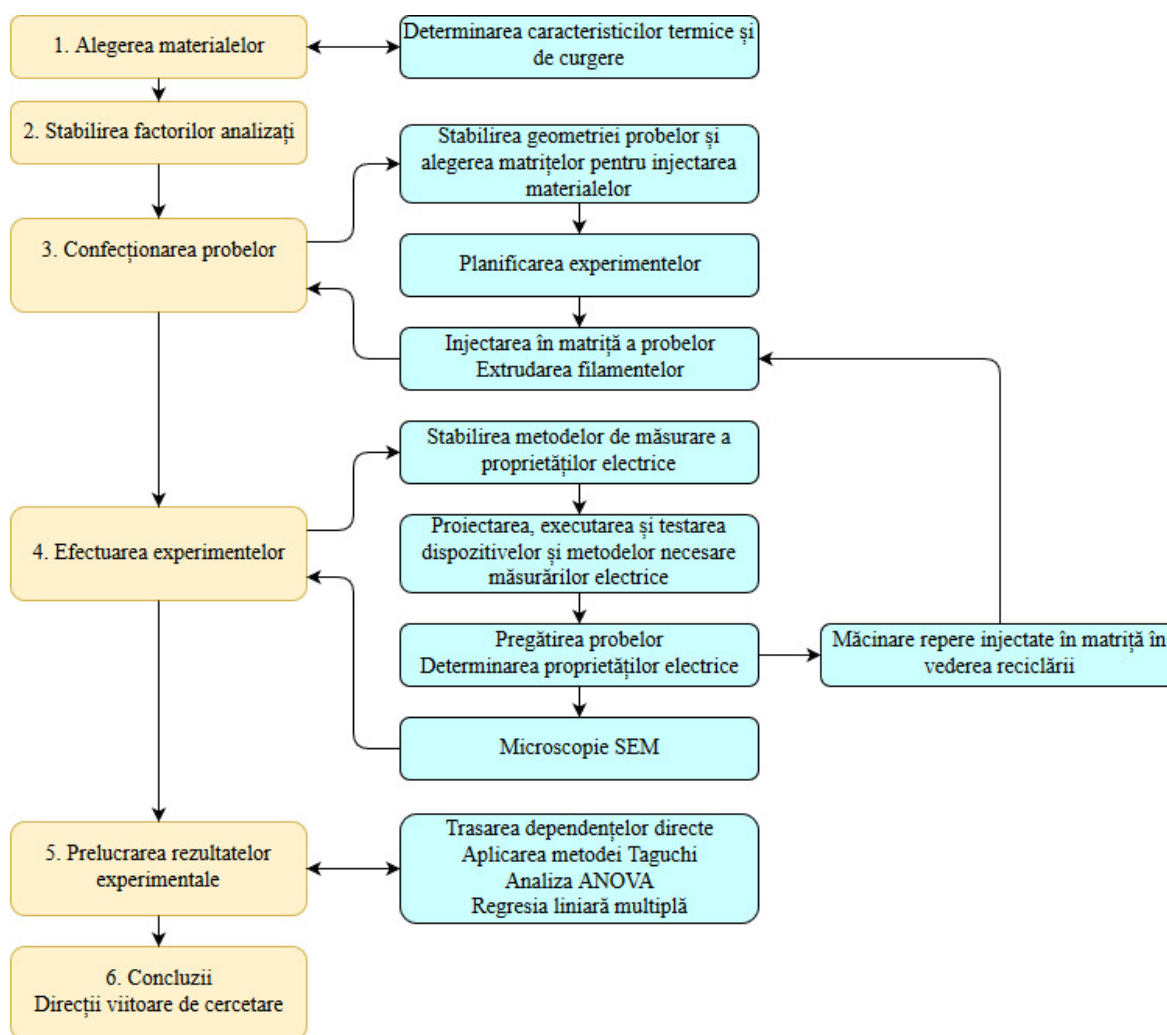


Figura 2.1. Reprezentarea schematică a metodologiei cercetărilor teoretice și experimentale.

Capitolul 3 – Materiale și echipamente utilizate în cercetare

3.1. Materialele utilizate în cadrul cercetărilor

În cadrul cercetărilor experimentale au fost utilizate următoarele materiale polimerice: etilen-vinil-acetatul (EVA), poliuretanul termoplastic (TPU), polietilena de joasă densitate (LDPE) și polipropilena (PP), ranforsate cu diferite concentrații de nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT).

3.1.1. Materiale polimerice utilizate pentru matrice

Etilen-vinil acetatul (EVA) este un copolimer termoplastic obținut prin copolimerizarea etilenei și a acetatului de vinil. Polymerul matrice utilizat în nanocompozitul master Plasticyl™ EVA2001, este EVATANE® 20-20 fabricat de Arkema, conține (19 ÷ 21) wt. % acetat de vinil.

Poliuretanul termoplastic (TPU) este un poliester termoplastic aromatic obținut prin polimerizarea uretanului. Polymerul matrice utilizat în nanocompozitul master Plasticyl™ TPU1001 este ESTANE® 54610 TPU fabricat de Lubrizol.

Polipropilena (PP) este un homopolimer termoplastic obținut prin polimerizarea. Polymerul matrice utilizat în nanocompozitul Plasticyl™ PP2001 este Moplen HP400R fabricat de Lyondell Basell.

Polietilena de joasă densitate (LDPE) este un polimer termoplastic obținut prin polimerizarea etilenei. Polymerul matrice utilizat în nanocompozitul Plasticyl™ LDPE2001 este ExxonMobil™ LDPE LD 655 fabricat de ExxonMobil.

3.1.2. Nanotuburile de carbon utilizate ca material de umplură

Pentru obținerea nanocompozitelor polimerice, s-a utilizat drept material de umplură nanotuburi de carbon cu pereți multipli fabricate de Nanocyl NC7000™, Belgia.

3.2. Echipamente utilizate pentru cercetare

3.2.1. Echipamente pentru determinarea proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice

Aparate de măsură verificate metrologic:

- Sursa de curent constant cu picoampermetru Keithley 6221 din Figura 3.1.
- Nanovoltmetrul Keithley 2182A din Figura 3.2.
- Sursa cu zgomot redus Keysight B2961A din Figura 3.3.



Figura 3.1. Sursa de curent constant cu picoampermetru Keithley 6221.



Figura 3.2. Nanovoltmetrul Keithley 2182A.



Figura 3.3. Sursa Keysight B2961A.

Celula activă pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor standardizate ISO 527-2/1B proiectată și realizată în cadrul tezei de doctorat, reprezintă un dispozitiv care poate fi utilizat pentru determinarea rezistivității, respectiv a conductivității nanocompozitelor polimerice. Celula respectivă poate fi configurată pentru măsurarea în două puncte a materialelor cu conductivitate scăzută (izolatoare), sau moderată (semiconductoare) conform standardului ASTM D257 [31].

Această celulă permite măsurarea rezistențelor electrice până la $10\text{ T}\Omega$ cu tensiuni aplicate foarte mici, de până la 10V și este realizată sub formă de prototip la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați în laboratorul Centrului de Excelență – Prelucrarea Polimerilor, pentru care s-a depus la OSIM cererea de brevet cu numărul A/00674/21.09.2015 [32].

Celula activă reprezentată schematic în Figura 3.4, permite montarea facilă a epruvetei halteră. Carcasa celulei active include un modul amplificator de măsură, care este realizat cu amplificatorul operațional pentru instrumentație din circuitul integrat INA116 patentat de Burr Brown[33]. Tot ansamblul celulei active în care se află proba de material este protejat de influența perturbațiilor electrice și electromagnetice din mediu printr-o cușcă Faraday.

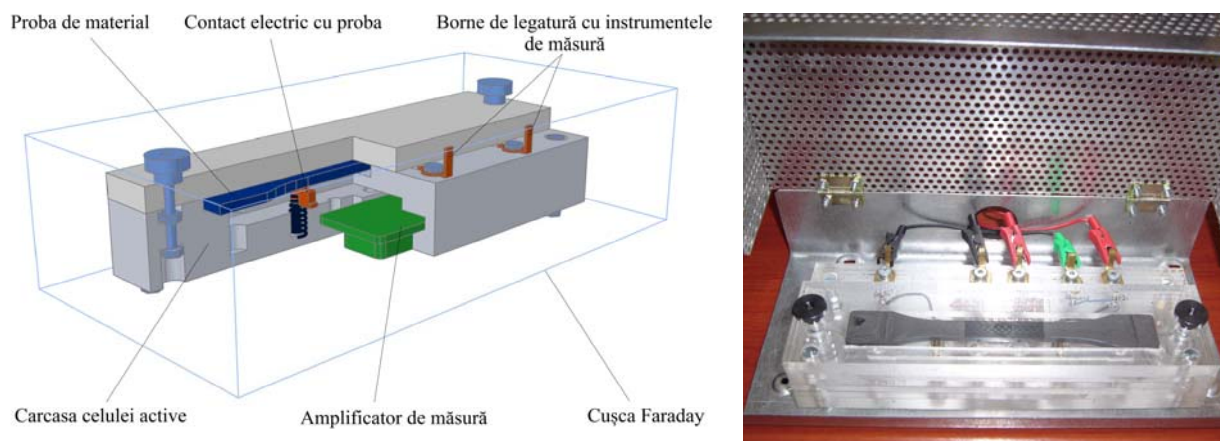


Figura 3.4. Celula activă pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor ISO 527-1A⁷.

Celula pasivă pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor subțiri este un dispozitiv proiectat și realizat în cadrul tezei de doctorat, care permite măsurarea conductivității de volum sau de suprafață a materialelor izolatoare sau cu conductivitate moderată. Prin utilizarea probelor subțiri, poate fi maximizată intensitatea câmpului electric. De asemenea, prin creșterea ariei transversale prin care trece curentul electric este minimizată densitatea de curent. Aceste caracteristici ale dispozitivului permit măsurarea rezistivității electrice a materialelor izolatoare.

⁷ imagine adaptată și publicată în [32]

Datorită sistemului de măsură dotat cu circuit de gardă activă, este asigurată o izolație perfectă între terminalele HI și LO, astfel încât, se pot măsura rezistențe electrice cu valori cuprinse într-un domeniu foarte larg, $10 \div 2 \cdot 10^{14} \Omega$ (Figura 3.5). Cu un asemenea domeniu de măsurare a rezistențelor electrice, sistemul oferă condiții optime pentru determinări ale conductivității atât pentru materiale din categoria semiconductoarelor (cu conductivitate moderată) și a materialelor electroizolante.

Celula pasivă pentru determinarea rezistenței electrice a probelor nestandardizate este un dispozitiv care permite măsurarea în direcție longitudinală a rezistenței electrice a probelor nestandardizate. O caracteristică importantă a acestei celule este aceea că electrozii pot fi aplicați oriunde pe lungimea probei, permițând astfel determinarea variației conductivității pe lungimea probei.

Un exemplu de utilizare a celulei pasive pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor nestandardizate este prezentată în Figura 3.6. Celula asigură posibilitatea măsurării rezistențelor pe domeniul $10 \div 2 \cdot 10^{14} \Omega$, și poate fi utilizată pentru determinarea conductivității nanocompozitelor polimerice.



Figura 3.5. Celula pasivă pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor subțiri.

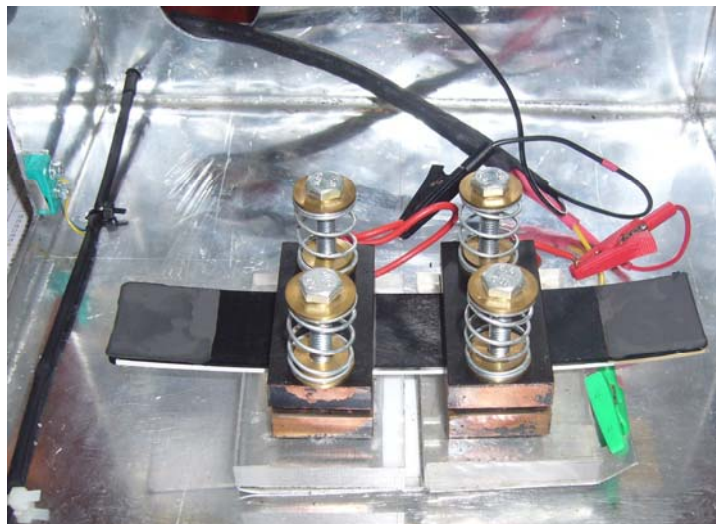


Figura 3.6. Celula pasivă pentru măsurarea conductivității probelor nestandardizate.

3.2.2. Sistemul pentru determinarea sensibilității electrice a nanocompozitelor polimerice

Pentru trasarea curbelor de relaxare și a variației rezistențelor electrice a probelor supuse testelor de tracțiune cu relaxare, s-au utilizat epruvete ISO 527-2/1B. Sistemul pentru efectuarea testelor de tracțiune-relaxare este compus din mașina universală Testometric M350-5AT și o sursă cu zgomot redus KEISIGHT B2961B, conectată la epruveta tip halteră supusă testelor cu ajutorul unui cablu triaxial, vezi Figura 3.7. Achiziția datelor se efectuează cu ajutorul unui PC pe care este instalată aplicația Agilent Command [34].

3.3. Concluzii

În acest capitol au fost prezentate materialele și echipamentele utilizate în cercetare. Deoarece utilizarea echipamentelor pentru măsurarea mărimilor electrice ale nanocompozitelor polimerice implică dificultăți în măsurarea cu precizie a mărimilor respective, se impun următoarele:

- Configurarea și testarea sistemelor de măsurare ale proprietăților electrice cu privire la acuratețea valorilor măsurate, în vederea validării rezultatelor cercetării;

- Crearea și testarea unor metode specifice pentru reducerea erorilor de măsurare pe un domeniu foarte larg al rezistențelor măsurate, de $10^3 \div 10^{14} \Omega$.

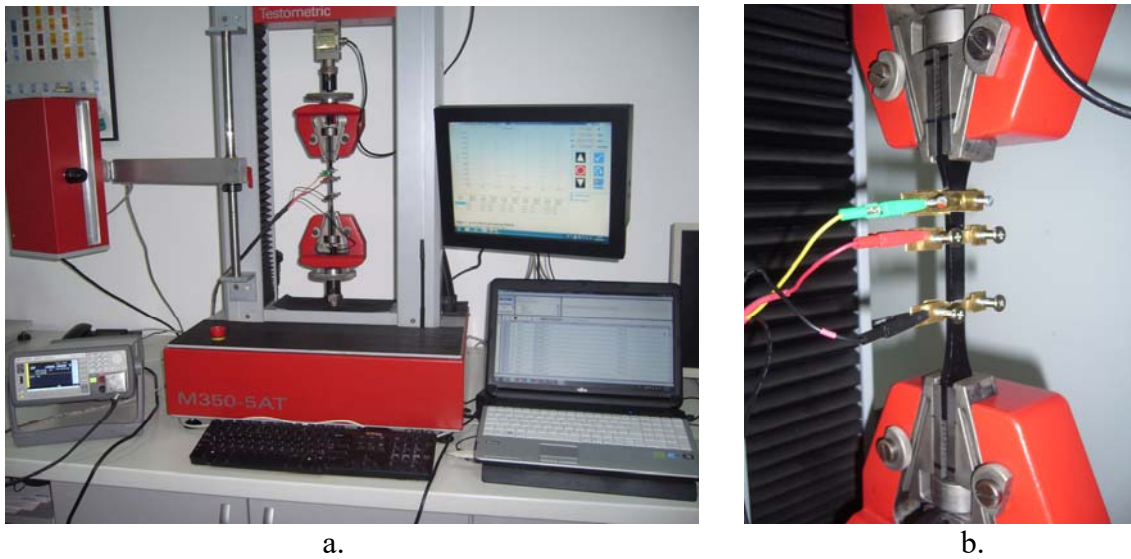


Figura 3.7. Sistemul pentru determinarea sensibilității electrice a nanocompozitelor polimerice (a) și detaliul de montaj și de conectarea în circuit a probei (b) ⁸.

⁸ imagine adaptată și publicată în [34]

Capitolul 4 - Planificarea experimentelor

4.1. Planificarea experimentelor folosind metoda Taguchi

Cercetările experimentale din foarte multe domenii, inclusiv cele ingineresti, se bazează pe măsurarea unor proprietăți fizice, mecanice, chimice, etc.

Deoarece planurile de experimente de tip "full factorial" conțin excesiv de multe linii experimentale s-au preferat planuri fracționate de experimente pentru care se respectă condiția de ortogonalitate [35].

Planurile de experimente au fost realizate prin metoda Taguchi care utilizează ca indicatori de performanță raportul semnal/zgomot (*S/N* ratio), prin intermediul cărora care se poate identifica soluția optimă pentru un proces analizat.

Pentru optimizarea răspunsurilor, s-a urmărit în cazul studierii conductivității nanocompozitelor polimerice, o caracteristică de calitate *S/N* de tipul „larger is better”, care poate fi determinată prin următoarea relație [36]

$$S/N = -10 \cdot \log \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{Y_{ij}^2} \right), \quad (4.1)$$

în care: *S/N* este caracteristica de calitate sau raportul semnal/zgomot; Y_{ij}^2 – răspunsul pentru linia *i*, coloana *j*; *n* – numărul de experimente.

Planificarea optimizată a experimentelor s-a efectuat cu ajutorul aplicației MINITAB 16.

4.2. Planuri de experimente pentru injectarea epruvetelor halteră

Planificarea experimentelor s-a realizat pe baza matricelor liniare ortogonale standard în urma cărora au fost obținute planuri de experiment de tip Taguchi. Pentru obținerea valorilor medii ale mărimilor determinate experimental, pentru fiecare linie experimentală au fost utilizate câte 3 probe de test.

Tabelul 4.1.

Modelul planului de experimente pentru injectarea probelor tip halteră

Nr. experiment	Temperatura topiturii [°C]	Presiune de injectare [MPa] / Debitul de material [cm ³ /s]	Temperatura matriței [°C]
1	TT1	P1 / D1	TM1
2	TT1	P2 / D2	TM2
3	TT1	P3 / D3	TM3
4	TT2	P1 / D1	TM2
5	TT2	P2 / D2	TM3
6	TT2	P3 / D3	TM1
7	TT3	P1 / D1	TM3
8	TT3	P2 / D2	TM1
9	TT3	P3 / D3	TM2

Pentru studierea influenței parametrilor de injectare în matriță asupra conductivității, au fost create planuri de experimente aplicate pentru fiecare tip de material studiat, luând în considerare trei factori (parametri) variați pe trei nivele: temperatura topiturii, presiunea de injectare sau debitul și temperatura matriței. Planificarea experimentelor s-a efectuat după o configurație de tip arie

ortogonală Taguchi L9 cu un număr total de 9 experimente pentru fiecare concentrație, conform modelului din Tabelul 4.1.

4.4. Planuri de experimente pentru determinarea comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice

Pentru studiul comportamentului electric al nanocompozitelor pe direcția LD și ND s-au efectuat experimente pe probe injectate în matriță. Măsurările electrice s-au efectuat după planurile din Tabelul 4.2, respectiv Tabelul 4.3.

Tabelul 4.2.

Planul de experimente pentru determinarea influenței aplicării proceselor de reciclare asupra conductivității nanocompozitelor

Nr. experiment	Tensiunea aplicată [V]
1	$\pm 40 V$
2	$\pm 4 V$

Tabelul 4.3.

Planul de experimente pentru determinarea conductivității pe direcția normală a probelor ISO 527-2/1B din TPU/MWCNT

Nr. experiment	Tensiunea aplicată [V]
1	$\pm 100 V$
2	$\pm 10 V$
3	$\pm 1 V$
4	$\pm 0.1 V$

4.6. Concluzii

În acest capitol a fost prezentată planificarea experimentelor prin metoda Taguchi. Cu privire la alegerea planurilor de experimente, pot fi trase următoarele concluzii:

- Metoda Taguchi reduce semnificativ volumul de experimente, eliminând interacțiunile ne semnificative și optimizează planul de experimente;
- Planurile de injectare în matriță a epruvetelor halteră având trei factori de influență variați pe trei nivele s-au efectuat după modelul Taguchi L9;
- Planurile experimentale pentru măsurătorile electrice au fost caracteristice fiecărui sistem de măsurare. Pentru *sistemul 1*, au fost modificate curenții de măsurare pe trei nivele, iar pentru *sistemul 2*, au fost modificate tensiunile de măsurare pe două, până la patru nivele.

Capitolul 5 – Metode pentru măsurarea conductivității nanocompozitelor polimerice

5.1. Sistemele pentru măsurarea rezistenței electrice a nanocompozitelor polimerice

În cadrul cercetărilor au fost utilizate atât echipamente verificate metrologic, cât și echipamente confecționate în laboratorul Centrului de Excelență – Prelucrarea Polimerilor (CE-PP) din cadrul Universității ”Dunărea de Jos” din Galați. Pentru asigurarea reproductibilității datelor experimentale, unele experimente au fost efectuate pe două sisteme de măsurare:

- *Sistemul 1* – compus dintr-o sursă de curent constant Keithley 6221, un cablu triaxial, un nanovoltmetru Keithley 2182A și o celula activă pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor standardizate ISO 527-2/1B (Figura 5.1.a);
- *Sistemul 2* – compus dintr-o sursă cu zgomot redus Keysight B2961A care poate fi controlată prin intermediul unui PC prin aplicația *Agilent Command Expert*, un cablu triaxial și una dintre celulele pasive prezentate în capitolul precedent (Figura 5.1.b).

Schema de aplicare a *sistemului 1* pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor confecționate din materiale compozite este prezentată în Figura 5.2 [37]. Schemele de aplicare ale *sistemului 2* pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor subțiri sau nestandardizate sunt prezentate în Figura 5.3 și Figura 5.4.



a. b.
Figura 5.1. Cele două sisteme de măsură utilizate în cadrul cercetărilor:
a – Sistemul 1; b – Sistemul 2.

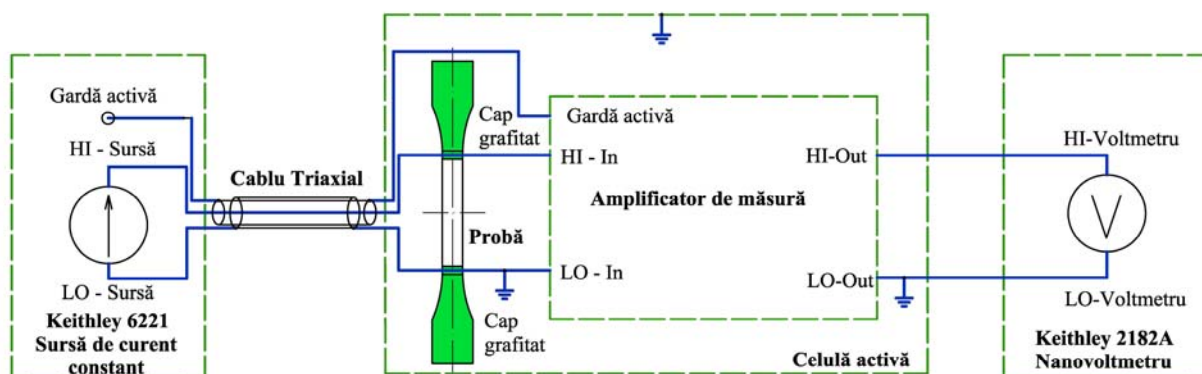


Figura 5.2. Schema de aplicare a sistemului 1 pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor standardizate ⁹.

⁹ imagine adaptată și publicată în [37]

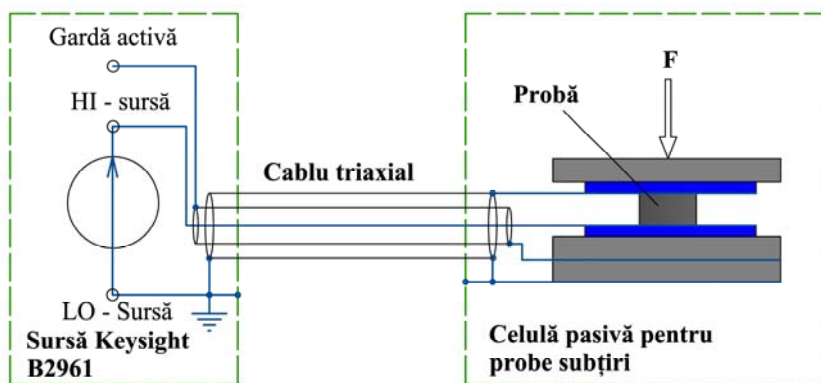


Figura 5.3. Schema de aplicare a sistemului 2 pentru măsurarea rezistenței probelor subțiri.

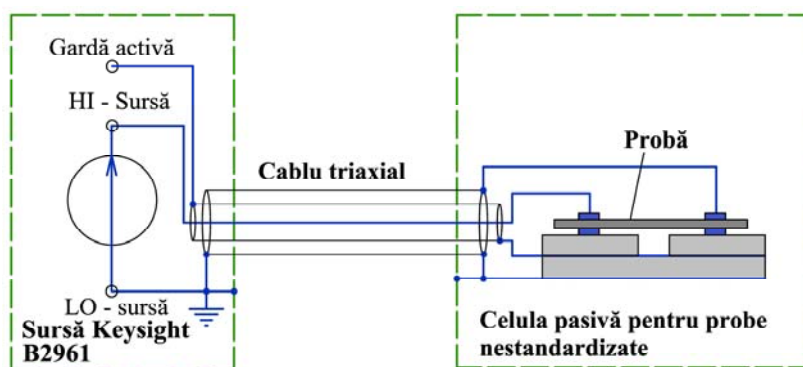


Figura 5.4. Schema de aplicare a sistemului 2 pentru măsurarea rezistenței probelor nestandardizate.

5.1.1. Măsurarea rezistenței electrice a probelor confecționate din nanocompozite polimerice

Pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor necesare cercetării, s-a utilizat metoda de măsurare în două puncte. Instrumentele utilizate fiind fie o sursă de curent constant și voltmetru, fie o sursa de tensiune constantă și picoampermetru. Valoarea rezistenței electrice R măsurate rezultă din valorile tensiunii aplicate U și ale curentului I conform legii lui Ohm

$$R = \frac{U}{I} , \quad (5.1)$$

în care: R este valoarea rezistenței probei de material [Ω]; U – tensiunea aplicată pe probă [V]; I – intensitatea curentului electric care trece prin probă [A].

5.1.2. Determinarea rezistivității și a conductivității nanocompozitelor polimerice

După măsurarea rezistenței electrice se poate determina rezistivitatea sau conductivitatea electrică, în funcție de caracteristicile geometrice ale probelor, cu ajutorul relațiilor:

$$\rho = R \frac{ab}{l} , \text{ pentru determinarea rezistivității de volum pe lungimea probelor, sau} \quad (5.2)$$

$$\rho = R \frac{ab}{h} , \text{ pentru determinarea rezistivității de volum a probelor subțiri.} \quad (5.3)$$

Relația dintre conductivitate și rezistivitate este

$$\sigma = 1/\rho \quad , \quad (5.4)$$

în care: ρ este rezistivitatea electrică de volum, [$\Omega \cdot cm$]; R – rezistența măsurată, [Ω]; a , b sunt dimensiunile secțiunii rectangulare a probei, [cm]; l , h sunt lungimea, respectiv grosimea probei, [cm]; σ – conductivitatea electrică de volum, [S/cm].

5.1.3. Testarea sistemelor pentru măsurarea conductivității nanocompozitelor polimerice

Testarea acestor sisteme s-a efectuat prin compararea valorilor măsurate cu ambele sisteme. Acestea au fost configurate pentru a efectua măsurători pe direcție longitudinală (LD) a conductivităților. Este important de precizat, că măsurările electrice s-au efectuat prin utilizarea unor curenți mici de măsură, astfel încât efectul de încălzire, conform primei legi a lui Joule [38], să nu producă modificări structurale în materialele studiate. În aceste condiții, au putut fi repetate experimentele de măsurare electrică, pe ambele sisteme, pe aceleași probe.

Efectuând analiza liniară generală *ANOVA* în aplicația Minitab 16, pentru a determina influența statistică a sistemului de măsurare utilizat, în comparație cu concentrația de nanotuburi de carbon, temperatura de injectare și presiunea de injectare, asupra mărimii răspuns $\lg(\text{conductivitate})$, au rezultat din datele din Tabelul 5.1. Așa cum se observă în tabel, pentru nanocompozitele EVA/MWCNT și TPU/MWCNT, a rezultat că sistemul de măsurare utilizat are o influență statistică nesemnificativă.

Diagramele din Figura 5.5 confirmă rezultatele analizei *ANOVA* din Tabelul 5.1 și pun în evidență faptul că pentru materialele studiate mai sus, valorile conductivităților electrice măsurate cu ajutorul celor două sisteme sunt foarte apropiate.

Se poate spune astfel că ambele sisteme sunt echivalente din punctul de vedere al măsurării conductivităților electrice pentru domeniul $10^{-2} \div 10^{-12}$ S/cm, concluzia fiind că rezultatele experimentale obținute pe aceleași probe sunt independente de sistemul de măsură utilizat.

Tabelul 5.1.

Material	Centralizatorul ponderilor factorilor de influență				Erori
	Ponderea factorilor de influență asupra $\lg(\text{conductivitate})$ (%)				
	Concentrație MWCNT	Temperatură de injectare	Sistem de măsură	Sistem*Concentrație	
EVA/MWCNT	97.12	0.64	0.32	0.42	1.51
TPU/MWCNT	99.37	0.31	0.12	0	0.20

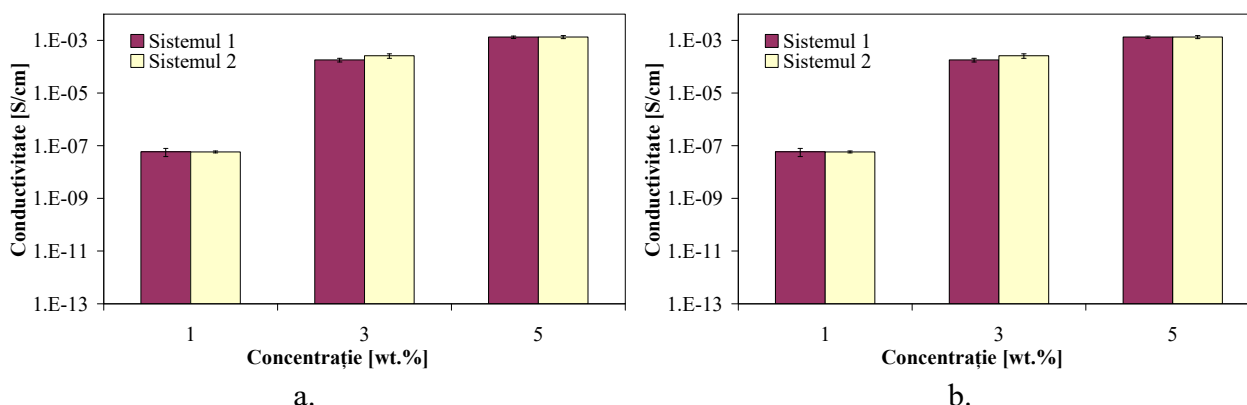


Figura 5.5. Comparație între valorile conductivităților măsurate cu ajutorul celor două sisteme a probelor din EVA/MWCNT injectate la 160 °C (a), respectiv din TPU/MWCNT injectate la 200 °C (b).

5.2. Metode specifice utilizate în determinarea proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice

Pentru măsurarea cu erori minime ale proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice, se impun metode de măsurare specifice atât pentru configurarea circuitelor de măsură, cât și pentru prepararea probelor. Erorile de măsurare ale acestor mărimi apar datorită influenței negative a următorilor factori:

- *influența câmpurilor electrice și electromagnetice* din mediu;
- *curenții de scurgere* care apar în izolația componentelor circuitului de măsură;
- *rezistențele electrice de contact* dintre probă și dispozitivul de măsură;
- *tensiunile electromotoare* prezente în probele măsurate datorită sarcinilor electrice spațiale acumulate în volumul materialului.

5.2.1. Metode pentru anularea efectului curenților de scurgere din izolația circuitului de măsură

5.2.1.1. Metoda pentru compensarea rezistenței de izolației a circuitului de măsură

În cazul majorității echipamentelor, pentru măsurarea rezistențelor electrice care nu au prevăzute un circuite speciale pentru anularea scurgerilor de curent prin izolația componentelor circuitului de măsură, rezistența de izolație sau impedanța acestor instrumente poate avea uneori o valoare comparabilă cu cea a probelor măsurate.

Metoda constă în a măsura în primă fază rezistența de izolație a circuitului de măsură fără probă de test. Apoi se măsoară rezistențele probelor testate, urmând ca valorile reale ale rezistenței acestor probe să fie calculate ținând cont de rezistența electrică a circuitului de măsură.

Știind că ambele rezistențele, atât cea a probei cât și cea a circuitului de măsurare sunt în paralel, se poate calcula valoarea rezistenței probei prin relația

$$R_{\text{Probă}} = \frac{R_{\text{Circuit}} R_{\text{Masurat}}}{R_{\text{Circuit}} - R_{\text{Masurat}}}, \quad (5.5)$$

în care: $R_{\text{Probă}}$ este valoarea reală a rezistenței probei, [Ω]; R_{Circuit} – valoarea măsurată a rezistenței electrice a izolației dispozitivului de măsură, fără să fie introdusă probă de material (măsurare în gol), [Ω]; R_{Masurat} – valoarea rezistenței electrice măsurate cu proba introdusă în dispozitivul de măsură, [Ω].

5.2.1.2. Metoda pentru anularea curenților de scurgere din izolația circuitului de măsură

În general, orice ohmmetru utilizat pentru măsurarea rezistențelor poate fi conectat la rezistența de test R_S , aflată în celula de măsurare printr-un unui cablu coaxial, conform circuitului de măsură din Figura 5.6.a, ar putea fi asigurate condițiile optime doar pentru diminuarea efectului perturbațiilor electrice și electromagnetice din mediul ambiant. În astfel de condiții, curentul de măsurare indicat de instrument I_M nu ar fi identic cu valoarea curentului I_S care trece exclusiv prin proba măsurată R_S , deoarece rezistența parazită R_L caracteristică izolației componentelor circuitului de măsură face posibilă apariția curentului de scurgere I_L . Astfel, curentul măsurat I_M va avea valoarea sumei curenților I_L și I_S , apărând astfel erori de măsurare.

Pentru anularea curentului de scurgere I_L , se recomandă utilizarea unui instrument de măsură dotat cu un circuit de gardă activă și a unui cablu triaxial, utilizate ca în circuitul din Figura 5.6.b [39]. Așa cum se vede în figură, circuitul de gardă activă conține un amplificator repetor de tensiune care are factorul de amplificare x1, la ieșirea căruia se conectează tresa mediană a cablului triaxial. De asemenea, terminalele *HI* ale instrumentului și ale celulei de măsurare se conectează

prin intermediul miezului cablului triaxial, iar terminalele LO se conectează prin tresa exterioră a aceluiași cablu. În aceste condiții, potențialele electrice ale terminalelor HI și $Gardă$ sunt egale. De aici rezultă că diferența de potențial dintre miezul cablului triaxial (HI) și tresa mediană ($Gardă$) este 0 V , deci $I_L = 0\text{ A}$, deci prin rezistența parazită R_{L1} nu circulă deloc curentul electric ($I_M = I_S$).

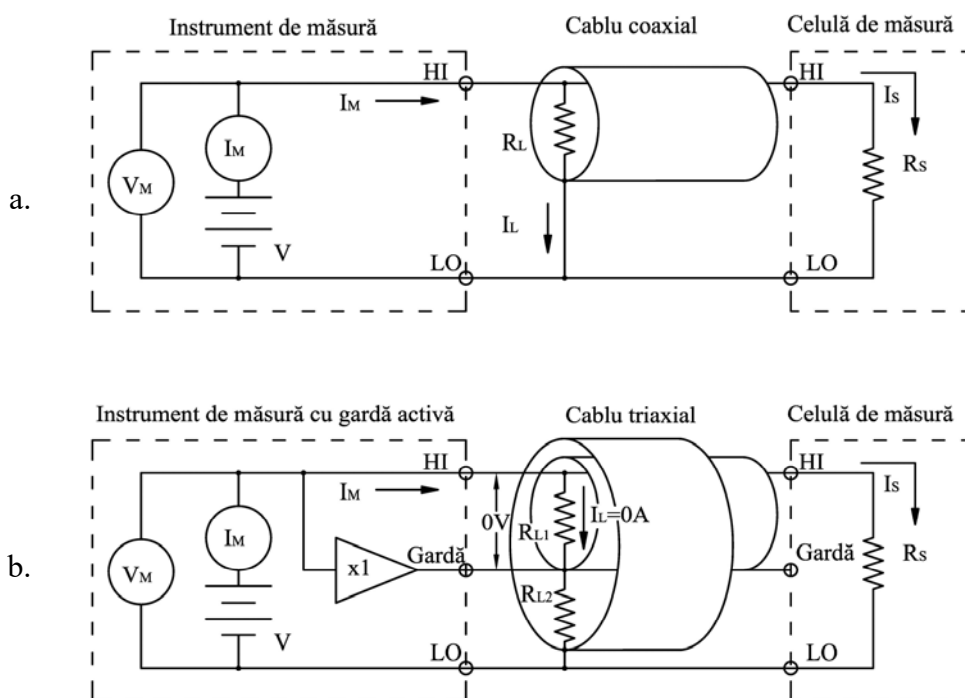


Figura 5.6. Tehnica de compensare a rezistenței parazite din circuitul de măsurare: a – schema circuitului de măsurare fără gardă activă; b – schema circuitului cu garda activă¹⁰.

5.2.2. Metode specifice pentru reducerea rezistenței de contact

Pentru reducerea influenței rezistenței de contact asupra măsurării conductivității probelor, se utilizează de regulă metoda de măsurare cu 4 fire (în 4 puncte). Însă, această metodă este aplicabilă doar pentru materialele a căror conductivitate este mai mare 10^{-7} S/cm [40]. Întrucât unele nanocompozitele polimerice utilizate pentru cercetări au conductivități mult mai mici de 10^{-7} S/cm , nu s-a putut aplica metoda de măsurare cu 4 fire pe astfel de materiale. În condițiile în care este necesar să se aplice aceeași metodă de măsurare pentru toate tipurile de materiale studiate, a fost adoptată pentru cercetări metoda de măsurare cu două fire (în două puncte) [31].

Aplicând însă metoda de măsurare cu 2 fire, la interfața de contact dintre probă și contactul electric al celulei de măsurare, apar rezistențe de contact care se aditivează cu rezistența probei de material. În vederea efectuării experimentelor de măsurare cu erori minime a mărimilor electrice, suprafețele de contact au fost acoperite cu grafit prin aplicarea unui strat de cca. $0.1 - 0.2\text{ mm}$ de vopsea electroconductoare *Graphit 33* fabricată de *Kontakt Chemie – Belgia* [41].

5.2.2.1. Metode de pregătire ale probelor

Pregătirea epruvetelor halteră

Determinarea pe direcție longitudinală (LD) a conductivității materialelor injectate în matriță în formatul epruvetelor ISO 527/2-1B care au fost grafitate în conformitate schema din Figura 5.7.a.

După grafitare, rezistența electrică a acestor probe a fost determinată atât cu ajutorul *celulei active pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor ISO 527/2-1B*, cât și cu ajutorul *celulei*

¹⁰ imagine adaptată din [39]

pasive pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor nestandardizate după schema electrică din Figura 5.7.b.

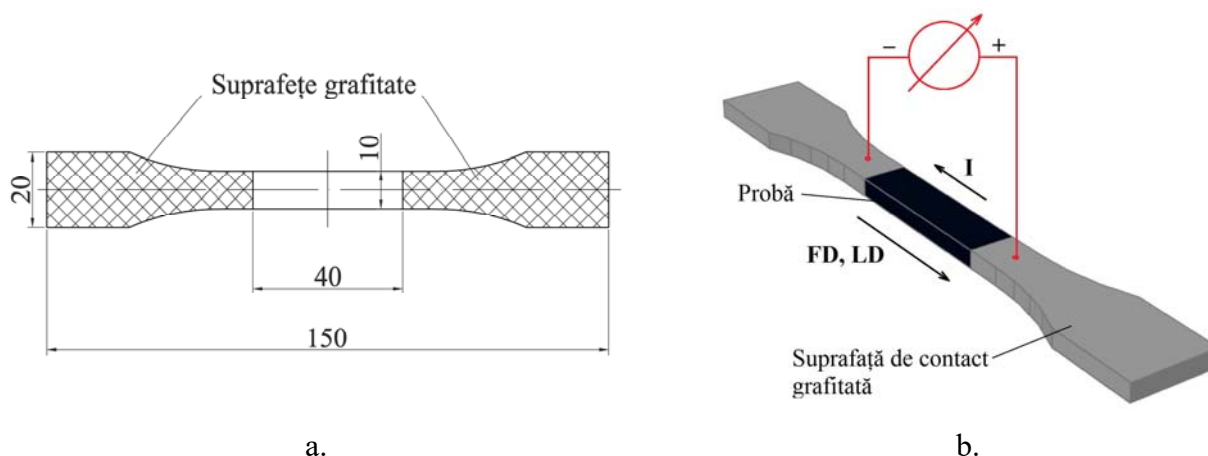


Figura 5.7. Grafitarea probelor ISO 527/2-1B în vederea măsurării conductivității pe direcție longitudinală: a – schema metodei de grafitare; b – schema electrică de măsurare a rezistenței probei¹¹.

Pentru determinarea pe direcție normală (ND) a conductivității materialelor injectate în matriță sub forma epruvetelor ISO 527/2-1B care au fost grafitate ca în Figura 5.8.a.

După procesul de grafitare, rezistența electrică a acestor probe a fost determinată cu ajutorul celulei pasive pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor subțiri după schema electrică din Figura 5.8.b.

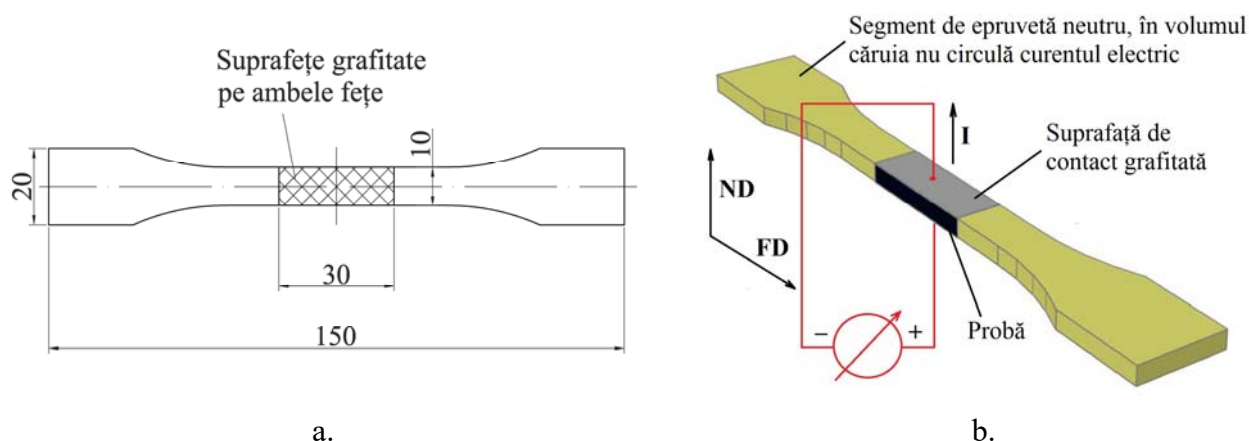


Figura 5.8. Grafitarea probelor ISO 527/2-1B în vederea măsurării conductivității pe direcție normală: a – schema metodei de grafitare; b – schema electrică de măsurare a rezistenței probei¹².

5.2.2.2. Influența grafitării suprafețelor de contact

Pentru acest studiu, s-au efectuat serii de experimente în care suprafețele de contact ale probelor au fost pregătite în mod diferit: *fără grafit* – suprafețele de contact au fost doar curățate cu alcool izopropilic; *cu grafit* – la care suprafețele de contact au fost acoperite cu rășină electroconductoare conținând în suspensie pulbere de grafit (*Graphit 33*, fabricată de *Kontakt Chemie* - Belgia).

Reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale obținute prin măsurarea conductivităților epruvetelor halteră, confecționate din nanocompozitul TPU/MVCNT sunt prezentate în Figura 5.9.

¹¹ imagine publicată și adaptată în [43]

¹² imagine publicată și adaptată în [43]

Efectuând analiza ANOVA pentru determinarea ponderilor factorilor de influență: concentrația de nanotuburi de carbon și metoda de pregătire a probelor cu sau fără grafit, asupra mărimii electrice $\lg(\text{conductivitate})$, au rezultat valorile prezentate în Tabelul 5.2.

Din acest tabel rezultă că pentru compozitul TPU/MWCNT preparat prin metoda 1 măsurat pe direcție normală, ponderea metodei de pregătire pentru măsurarea conductivității suprafeței este foarte mare, de 37.43%, față de comparabil cu cel mai important factor caracteristic al materialului, respectiv, concentrația nanotuburilor de carbon, care are o influență statistică în cadrul acestui studiu de numai 58.09%.

În conformitate cu rezultatele de mai sus, concluzia este că metoda de pregătire a contactelor probelor are o influență statistică foarte mare, care poate afecta rezultatele măsurătorilor electrice.

Tabelul 5.2.

Material	Centralizatorul ponderilor factorilor de influență			Erori
	Influența grafitării asupra $\lg(\text{conductivitate})$ (%)			
	Concentrație	Grafitare contacte	Grafitare*Concentrație	
TPU/MWCNT	58.09	37.43	3.44	1.03

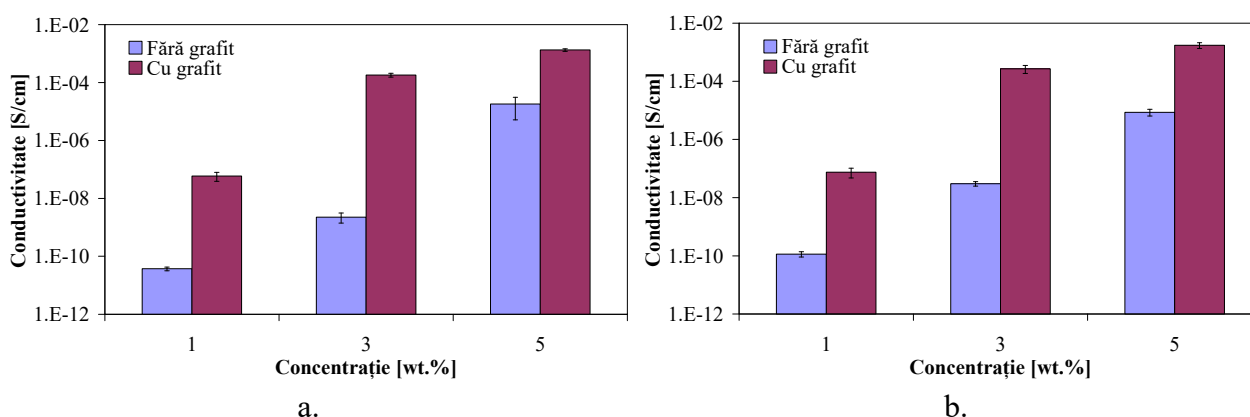


Figura 5.9. Comparație între conductivitățile probelor din TPU/MWCNT preparat prin metoda 1 cu contacte grafitate și negrafitate injectate la 190 °C (a) și la 200 °C (b). (Sistemul 1 direcția LD).

5.2.3. Metode pentru compensarea tensiunii electromotoare prezente în probele de material

Caracteristic nanocompozitelor polimerice, este faptul că în volumul materialului sunt prezente sarcini electrice spațiale stocate de capacitățile formate de rețeaua electrică constituită din nanotuburile de carbon. Aceste sarcini spațiale constituie o sursă de tensiune existentă în materialul probei studiate și poate afecta măsurătorile electrice. Cantitatea de sarcină electrică poate fi diminuată în timp, prin electrificarea probei măsurate care se realizează prin aplicarea unor curenți electrice care produc descărcarea acestor sarcini după o caracteristică de tip exponențial [31].

Specific nanocompozitelor polimerice, este faptul că la anumite concentrații ale nanotuburilor de carbon, rezistențele, respectiv capacitățile echivalente în material sunt extrem de mari, astfel încât timpul de înjumătățire al sarcinilor (constanta de timp) τ pe durata electrificării probelor poate fi de ordinul orelor [31].

5.2.3.1. Metoda de măsurare în curenți reversibili

În cazul nanocompozitelor cu concentrații de nanotuburi de carbon mai mici de 3 wt. %, capacitatea și rezistența electrică echivalentă au valori foarte mari, astfel încât, constantele de timp de înjumătățire ajung să fie chiar de ordinul orelor [8]. În astfel de condiții, pentru a efectua mai rapid măsurători electrice se recomandă utilizarea unei metode care permite compensarea potențialului electric generat de prezența sarcinilor spațiale.

Pentru a compensa potențialul electric generat de prezența sarcinilor electrice spațiale aflate în volumul de material, s-a utilizat o metodă de măsurare care constă în aplicarea pe probă, în primă fază, a unei tensiuni pozitive, urmată de o fază în care tensiunea are polaritatea inversată. Metoda se numește măsurarea rezistențelor prin aplicarea curenților reversibili [42]. Schemele echivalente în urma aplicării pe probe a tensiunilor pozitive, respectiv negative sunt prezentate în Figura 5.10 [43].

Pentru calculul rezistenței electrice a probei se aplică legea a II-a a lui Kirchhoff pe circuitele din Figura 5.10, unde avem:

$$U + U_S = RI_1 \quad , \quad \text{pentru cazul de aplicare a tensiunii pozitive } +U \text{ (Figura 5.10.a);} \quad (5.6)$$

$$-U + U_S = -RI_2 \quad , \quad \text{pentru cazul de aplicare a tensiunii negative } -U \text{ (Figura 5.10.b).} \quad (5.7)$$

Din cele două relații rezultă că rezistența electrică a probei este independentă de U_S și este determinată strict de cele două valori măsurate ale rezistențelor R_1 , respectiv R_2 , conform relației

$$R = 2 \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad , \quad (5.8)$$

în care: U este tensiunea sursei, [V]; U_S – potențialul electric creat de sarcinile spațiale din probă, [V]; R – rezistența electrică a probei, [Ω]; I_1 și I_2 – curenții care trec prin proba de material în cazul alimentării cu tensiune pozitivă, respectiv negativă; R_1 și R_2 – rezistențele măsurate în cazul alimentării cu tensiune pozitivă, respectiv negativă.

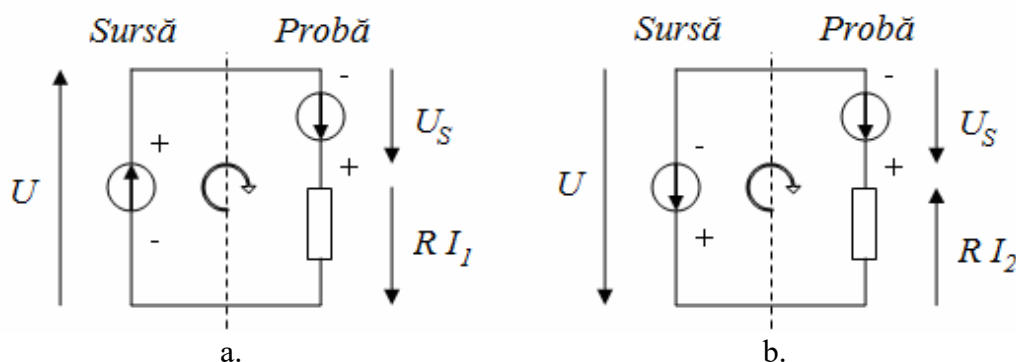


Figura 5.10. Schema echivalentă a circuitului de măsură:
a – cu tensiune de alimentare pozitivă; b – cu tensiune de alimentare negativă¹³.

5.2.3.2. Aplicarea ciclică a metodei de măsurare în curenți reversibili

Schemele de măsurare în curenți reversibili a conductivității probelor de material studiate în programul de cercetare sunt prezentate în Figura 5.11, în care sursa de curent redus Keysight B2961 utilizată la măsurarea rezistenței probelor este programată să efectueze măsurătorile după un algoritm care aplică mai multe cicluri de măsurare în curenți reversibili [43].

Diagrama Figura 5.12 din prezintă un exemplu de utilizare a metodei respective, pentru care se aplică câte trei cicluri de măsurare în curenți reversibili din care rezultă valorile măsurate R_{11}, R_{16} , respectiv R_{21}, R_{26} .

¹³ imagine adaptată și publicată în [43]

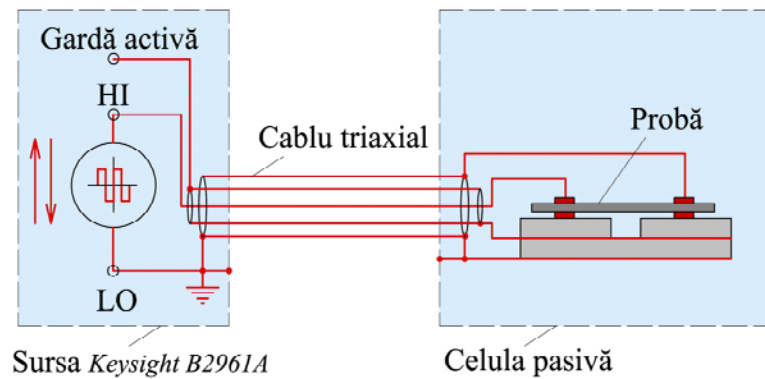


Figura 5.11. Schema de măsurare cu curenți reversibili a rezistenței electrice ¹⁴.

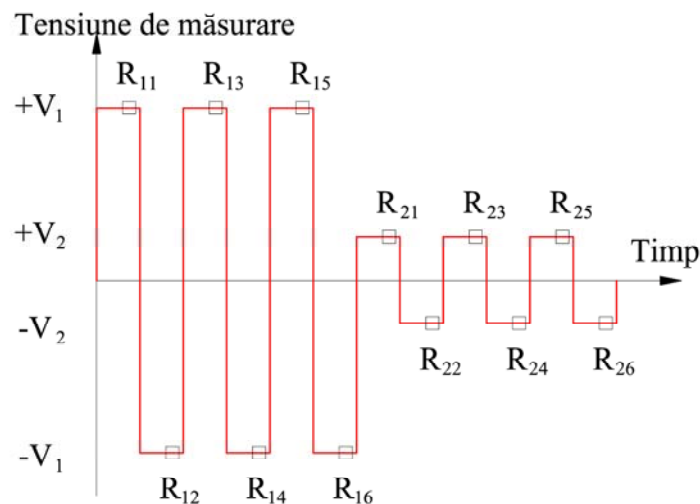


Figura 5.12. Diagrama pentru măsurarea rezistenței electrice a unei probe prin metoda curenților reversibili ¹⁵.

5.2.3.3. Influența numărului de cicluri la măsurarea rezistenței electrice prin metoda curenților reversibili

Pentru testarea metodei prezentate în subcapitolul anterior, am studiat influența numărului de cicluri aplicate la măsurarea rezistenței electrice prin metoda curenților reversibili asupra erorilor de măsură. Valorile rezistențelor electrice măsurate prin această metodă pe epruvetele halteră injectate în matriță din 1 wt. % TPU/MWCNT sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Mărimile rezistențelor electrice R_{ij} ($i=1,2$ și $j=1\div 6$) au fost măsurate conform diagramei din Figura 5.12. Așa cum se poate observa în acest tabel, valorile rezistențelor calculate R cu ajutorul formulei (5.8) din ultimul ciclu de măsurare, erorile $(R_+ - R_-)/R_+$ sunt cele mai mici, acestea scăzând de la un ciclu la altul de la 7.2%, 5.26% la 4.37% pentru tensiunile aplicate de $\pm 100 V$ [43].

Erorile $(R - R_+)/R$ rezultate din măsurarea prin metoda în curent continuu, comparativ cu metoda curenților reversibili, relevă de asemenea faptul că în ultimul ciclu de măsurare erorile scad de la 3.08%, la 1.11% pentru tensiuni aplicate de $\pm 100 V$. Se observă de asemenea că erorile de măsurare prin metoda cu curenți reversibili sunt mai mici decât cele determinate prin metoda în curent continuu.

¹⁴ imagine adaptată și publicată în [43]

¹⁵ imagine adaptată și publicată în [43]

Tabelul 5.3.Valorile măsurate ale rezistenței probelor confecționate din 1 wt. % TPU/MWCNT¹⁶

Tensiunea aplicată [V]	Ciclu	Mărimea electrică	Rezistența [Ω]	Eroarea $\frac{R_+ - R_-}{R_+} \cdot 100$ (%)	Eroarea $\frac{R - R_+}{R} \cdot 100$ (%)
± 100	1	R ₁₁ (R+)	2.32E+09	7.2	3.08
		R ₁₂ (R-)	2.15E+09		
		R	2.23E+09		
	2	R ₁₃ (R+)	2.36E+09	5.26	1.66
		R ₁₄ (R-)	2.24E+09		
		R	2.30E+09		
	3	R ₁₅ (R+)	2.39E+09	4.37	1.11
		R ₁₆ (R-)	2.29E+09		
		R	2.34E+09		

5.3. Determinarea anizotropiei electrice a nanocompozitelor polimerice injectate în matriță

Deoarece nanocompozitele polimerice intră în categoria materialelor neomogene cu structuri disperse [44], este de așteptat ca acestea să prezinte anizotropii importante ale proprietăților lor fizice [45].

Pentru studierea pe trei direcții a anizotropiei nanocompozitelor polimerice, s-au efectuat cercetări cu privire la modificarea conductivității în funcție de direcția de aplicare a curentului electric I față de principalele direcții în reperele injectate în matriță. Pentru acest studiu, măsurarea proprietăților electrice s-a efectuat pe următoarele trei direcții: *direcție longitudinală* (LD), paralelă cu direcția de curgere (FD) a frontului de topitură din timpul procesului de injectare în matriță; *direcția transversală* (TD), paralelă cu latura mare a secțiunii transversale a epruvetei; *direcția normală* (ND), perpendiculară pe suprafața epruvetei.

Rezistențele probelor astfel preparate au fost determinate cu ajutorul *celulei pasive pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor subțiri* conform schemelor din Figura 5.13.

Experimentele privind anizotropia determinată pe probele de material prelevate din epruvetele halteră injectate în matriță au fost efectuate prin măsurători ale conductivității pe direcțiile longitudinale (LD), transversale (TD), respectiv normale (ND) și au fost efectuate conform metodei descrise în subcapitolul anterior.

Cu ajutorul datelor experimentale prezentate schematic în diagrama din Figura 5.14, au putut fi determinați coeficienții de anizotropie electrică $\beta_{\perp\parallel}$ și $\beta_{T\parallel}$ prezentați în Tabelul 5.4.

Coeficienții de anizotropie electrică $\beta_{\perp\parallel}$ și $\beta_{T\parallel}$ s-au determinat cu ajutorul relațiilor:

$$\beta_{\parallel\perp} = \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} , \quad (5.9)$$

$$\beta_{\parallel T} = \sigma_{\parallel} / \sigma_T , \quad (5.10)$$

în care: $\beta_{\parallel\perp}$ coeficienții de anizotropie între direcțiile LD versus ND; $\beta_{\parallel T}$ – coeficienții de anizotropie între direcțiile LD versus TD; σ_{\parallel} , σ_{\perp} și σ_T – conductivitatea electrică pe direcțiile LD, ND, respectiv TD. Rezultatele obținute din experimente au fost prezentate grafic în Figura 5.14.

Anizotropia acestor materiale se explică datorită efectului "fountain-flow" care produce alinierea în substratul "sub-skin" a nanotuburilor de carbon [43].

Sumarul analizei ANOVA prezentat în Tabelul 5.5 relevă faptul că, în timp ce influența concentrației asupra conductivității este de 96.11%, influența direcției de măsurare a conductivității este de 2,21%, iar interacțiunea direcție-concentrație are o influență de 1.64%.

¹⁶ valori publicate în [43]

Tabelul 5.4.

Anizotropia conductivității nanocompozitului TPU/MWCNT măsurată pe probe prelevate¹⁷

Anizotropia	MWCNT (wt. %)					
	0.1	0.3	0.5	1	3	5
$\beta_{\parallel\perp}$	1.23	1.57	1.56	16.32	22.82	30.31
$\beta_{\parallel T}$	1.16	1.3	1.17	0.40	0.72	1.21

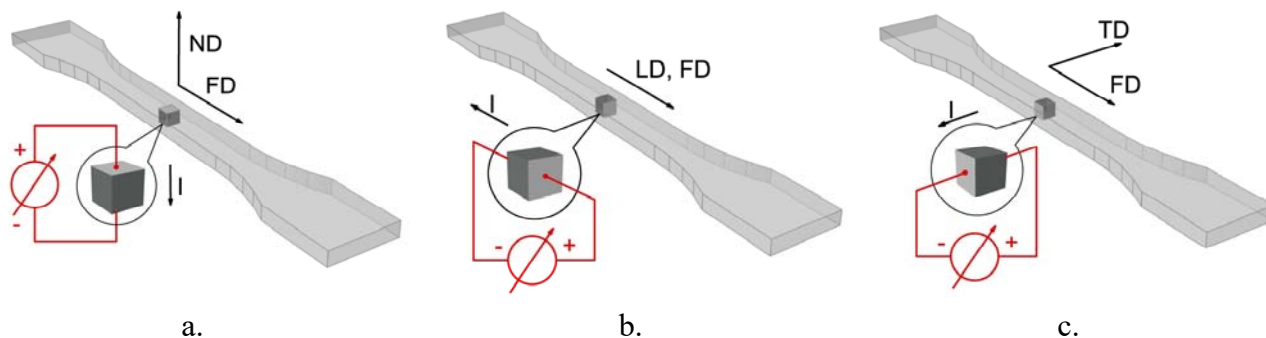


Figura 5.13. Schemele de aplicare a electrozilor pe probele prelevate, corespunzătoare direcțiilor de măsurare: a – ND; b – LD; c – TD¹⁸.

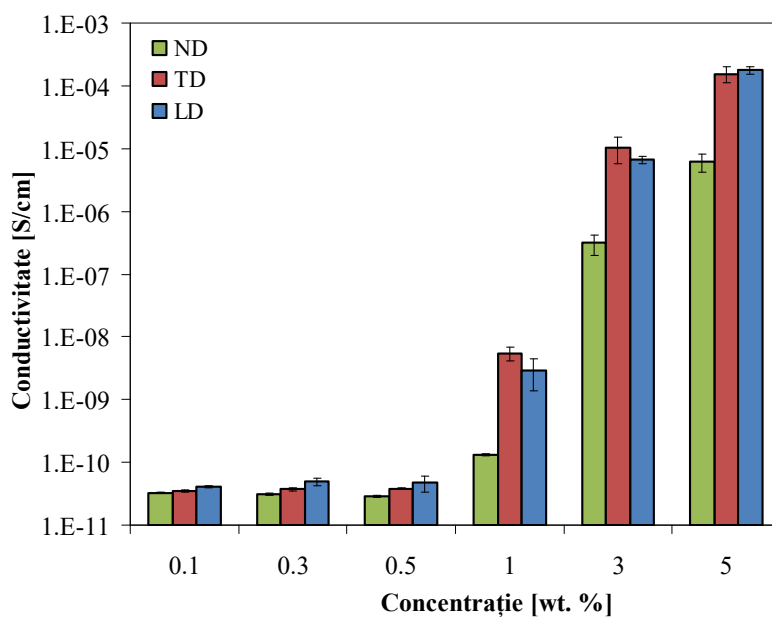


Figura 5.14. Comparație între valorile conductivității probelor din TPU/MWCNT măsurate pe cele trei direcții (Sistemul 2)¹⁹.

Tabelul 5.5.

Analiza ANOVA pentru stabilirea influenței direcției de măsurare pe compozitul TPU/MWCNT

Factor de influență	DF	Seq SS Adj SS	Adj MS	F	P	P (%)
Concentrație	5	220.204	44.041	12483.05	0	96.11
Direcție de măsurare	2	5.062	2.531	717.42	0	2.21
Direcție*Concentrație	10	3.757	0.376	106.49	0	1.64

¹⁷ date publicate în [43]

¹⁸ imagine publicată și adaptată în [43]

¹⁹ imagine adaptată și publicată în [43]

5.4. Influența tensiunii de măsurare aplicate pe probe asupra conductivității

Pentru studierea influenței tensiunii de măsurare asupra conductivității, s-au efectuat experimente pe epruvete halteră confecționate din TPU/MWCNT prin injectare în matriță, asupra cărora s-au efectuat măsurători ale rezistențelor electrice cu ajutorul *sistemului 2*. Conductivitățile au fost măsurate pe direcție normală (ND) pentru concentrațiile de 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 și 5 wt.% MWCNT.

Pentru studiul influenței statistice a tensiunilor de măsurare aplicate pe probe, comparativ cu cel al concentrației nanotuburilor de carbon asupra conductivității, s-a efectuat analiza ANOVA. Așa cum se observă în raportul centralizat în Tabelul 5.6, pentru tensiuni aplicate pe direcție normală (ND) mai mici de 30 V, tensiunea de măsurare are o pondere de numai 0.03% față de 99.93%, cât o are concentrația nanotuburilor de carbon asupra mărimii răspuns lg(conductivitate).

Din moment ce valoarea tensiunii aplicate nu are influență statistică semnificativă asupra conductivității, experimentele efectuate pe compozitele polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon se vor efectua prin aplicarea pe probe a unei singure valori a tensiunii, după cum urmează :

- Pe direcție normală (ND) – 10 V pentru concentrații mai mari de 1 wt.% MWCNT;
- Pe direcție normală (ND) – 200 V pentru concentrații de până la 1 wt.% MWCNT;
- Pe direcție longitudinală (LD) – 40 V pentru concentrații mai mari de 1 wt.% MWCNT;
- Pe direcție longitudinală (LD) – 200 V pentru concentrații de până la 1 wt.% MWCNT.

Tabelul 5.6.

Analiza ANOVA pentru stabilirea influenței tensiunii de măsurare pe compozitul TPU/MWCNT

Factor de influență	DF	Seq SS Adj SS	Adj MS	F	P	P (%)
Concentrație	5	104.708	20.942	7676.51	0	99.93
Tensiune	3	0.031	0.01	3.79	0.033	0.03

5.5. Concluzii

În acest capitol au fost prezentate sistemele și metodele specifice pentru măsurare a proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice. De asemenea, au fost prezentate rezultatele testelor de verificare a sistemelor și ale metodelor. Pe baza rezultatelor caracterizării, pot fi trase următoarele concluzii:

- Rezultatele experimentale obținute cu ajutorul ambelor sisteme de măsurare utilizate sunt foarte apropiate, influența sistemelor de neavând influență semnificativă asupra conductivității experimentale. Concluzia fiind ca ambele sisteme sunt de încredere;
- Grafitarea suprafețelor de contact ale probelor cu rășină de Graphit 33 reduce rezistențele de contact de la valori de ordinul a $10^7 \Omega$, la $10^2 \Omega$, în cazul *sistemului 1* și de la $10^4 \Omega$, la $10^2 \Omega$ în cazul *sistemului 2*. Acest fapt determină ca în continuare toate măsurătorile electrice să fie efectuate numai pe probe cu suprafețe de contact acoperite cu grafit;
- Metoda de măsurare a rezistenței electrice în curenți reversibili permite reducerea timpului pentru efectuarea măsurătorilor precum și al erorilor de măsurare a conductivității;
- Anizotropia conductivității studiată pe cele două direcții ND și LD, are o influență semnificativă de 9.17% în cazul nanocompozitului TPU/MWCNT, în timp ce anizotropia studiată pe cele trei direcții ND, TD și LD are o influență mai mică de 5%, care se situează sub nivelul intervalului de semnificație. Totuși, pentru concentrațiile mai mari de 1 wt. % nanotuburi de carbon, conductivitatea electrică în direcția paralelă este mai mare decât cea din direcția perpendiculară cu cel puțin 2 ordine de mărime;
- Tensiunea de măsurare având o pondere de numai 0.03% față de 99.93% cât o are concentrația nanotuburilor de carbon asupra mărimii răspuns lg(conductivitate), ne permite efectuarea de experimente de măsurare a mărimilor electrice prin aplicarea unei singure valori nominale a tensiunii aplicate.

Capitolul 6 - Cercetări experimentale privind influența condițiilor de prelucrare ale nanocompozitelor polimerice asupra conductivității

În cadrul acestui capitol a fost studiată influența asupra conductivității atât a concentrației de nanotuburi de carbon aflate în compoziția nanocompozitelor polimerice, cât și influența parametrilor proceselor de prelucrare ale acestor materiale.

6.1. Comportamentul electric al nanocompozitelor EVA/MWCNT injectate în matriță

Din valorile măsurate ale conductivității materialelor studiate se pot determina concentrațiile și exponenții critici, prin logaritizarea ecuației cu exponent critic (1.2) conform modelului "power-law", din care rezultă forma liniară a acesteia

$$\ln \sigma = \ln \sigma_f + t \ln(\phi - \phi_c) , \quad (6.1)$$

în care: σ este conductivitatea compozitului; σ_f – conductivitatea materialului de umplură format din nanotuburi de carbon; ϕ_c – concentrația critică a materialului de umplură, la care materialul efectuează tranziția izolator-conductor; ϕ – concentrația materialului de umplură, cu condiția ca $\phi_c < \phi$; t – coeficientul critic, reprezintă panta dreptei de regresie în diagrama log-log.

Având formă liniarizată cu variabila independentă ϕ , ecuația (6.1) devine astfel modelul ecuației de regresie liniară, din care se pot determina parametrii critici ϕ_c și t cu ajutorul datelor experimentale, utilizând Solverul din Microsoft Excel [46].

Diagrama din Figura 6.1. prezintă conductivitățile determinate experimental pe probele injectate în matriță la diferite temperaturi din nanocompozitele EVA/MWCNT, având concentrațiile de 1, 3 și 5 wt. % MWCNT [47].

Deoarece temperatura de injectare a nanocompozitelor polimerice EVA/MWCNT are o influență semnificativă, s-au obținut regresii distincte fiecărei temperaturi de injectare, (Figura 6.2).

Din analiza ANOVA efectuată în Minitab 16 asupra modelului general liniar al conductivității nanocompozitului EVA/MWCNT, prezentată sumar în Tabelul 6.1, rezultă că factorii concentrație și temperatură au ponderi de 96.41%, respectiv 2,33.

Obținerea modelelor matematice bazate pe regresii neliniare multivariabilă bazate pe ecuațiile modelului matematic "power-law" necesită determinarea coeficienților ecuațiilor de regresie, pentru care am implementat în Matlab R2016b un pachet de aplicații. Aplicațiile determină coeficienții ecuațiilor de regresie neliniară multivariabilă conform modelului matematic ales, și trasează în trei dimensiuni suprafețele de regresie, împreună cu punctele valorilor experimentale marcate prin centrele sferelor prezente în diagrame.

Ținând cont de ponderile factorilor analizați și de interacțiunea dintre aceștia, în cazul nanocompozitului EVA/MWCNT, se poate alege pentru calculul conductivității un model neliniar multivariabilă, corespunzător unei legi de variație de tip "power-law"

$$\lg(\sigma(\phi, T)) = b_{1n} + b_{2n} \cdot T + b_{3n} \cdot T^2 + b_{4n} \cdot T \cdot \phi + b_{5n} \cdot \lg(\phi - b_{6n}) - \text{model neliniar multivariabilă}, \quad (6.2)$$

în care: $\sigma(\phi, T)$ este conductivitatea electrică funcție de concentrația nanotuburilor de carbon ϕ și de temperatura topiturii T ; $b_{1n}, b_{2n}, b_{3n}, b_{4n}, b_{5n}, b_{6n}$ – coeficienții ecuației suprafeței de regresie.

Coeficienții ecuației (6.2) ai modelului neliniar multivariabilă s-au obținut prin rularea aplicației Matlab. Regresia neliniară multivariabilă a obținut un coeficient de determinare $R^2 = 0.988$, iar ecuația suprafeței de regresie din Figura 6.3 a devenit

$$\lg(\sigma(\phi, T)) = -40.84 + 0.36 \cdot T - 0.001 \cdot T^2 - 0.004 \cdot T \cdot \phi + 12.92 \cdot \lg(\phi - 0.4) \quad (6.3)$$

În Figura 6.4 sunt prezentate imaginile SEM ale suprafețelor de rupere criogenică a probelor injectate în matriță din EVA/MWCNT cu 1 wt. % MWCNT. Suprafața fracturată a compozitului prezintă multe nereguli și, în funcție de condițiile de încărcare și turnare a nanotubului, în imaginile SEM pot fi identificate trei tipuri diferite de distribuții: nanotuburi izolate, nanotuburi dispersate uniform și aglomerări sferice similare. Aglomerările de nanotuburi sunt marcate în imaginea din stânga în cercuri galbene, iar în dreapta este prezentată imaginea detaliată a unei aglomerări [47].

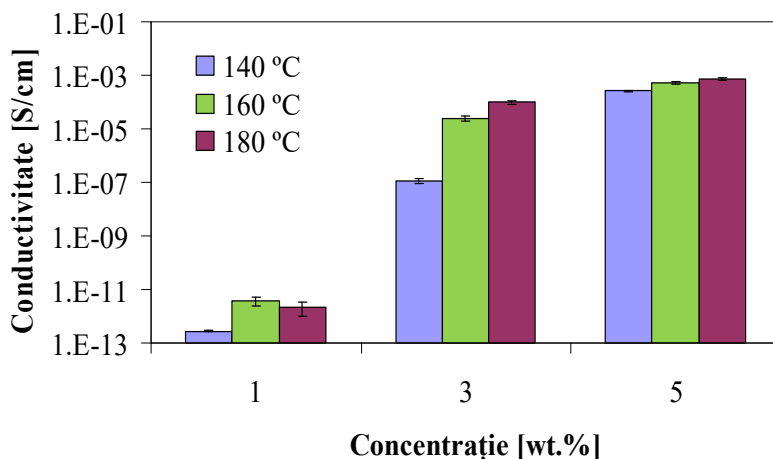


Figura 6.1. Conductivitățile măsurate pe probele injectate din compozitul EVA/MWCNT²⁰.

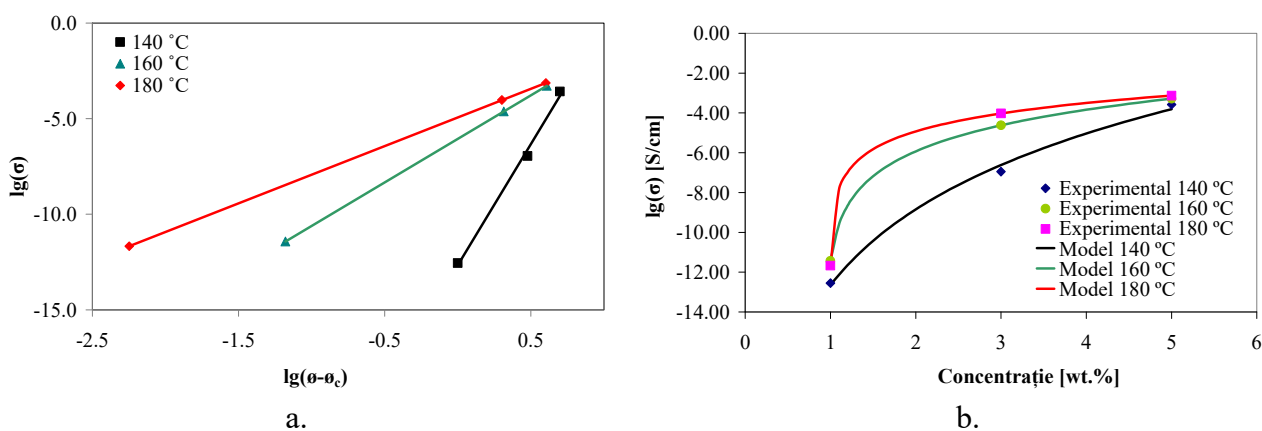


Figura 6.2. Dreptele (a) și curbele de regresie (b) rezultate din datele experimentale pentru compozitul EVA/MWCNT.

Tabelul 6.1.

Analiza ANOVA pentru compozitul EVA/MWCNT

Factor de influență	DF	Seq SS Adj SS	Adj MS	F	P	P (%)
Concentrația	2	241.465	120.732	2310.33	0	96.41
Temperatura topiturii	2	5.835	2.917	55.82	0	2.33
Concentrația * Temperatura topiturii	4	2.689	0.672	12.87	0.001	1.07

²⁰ imagine publicată și adaptată în [47]

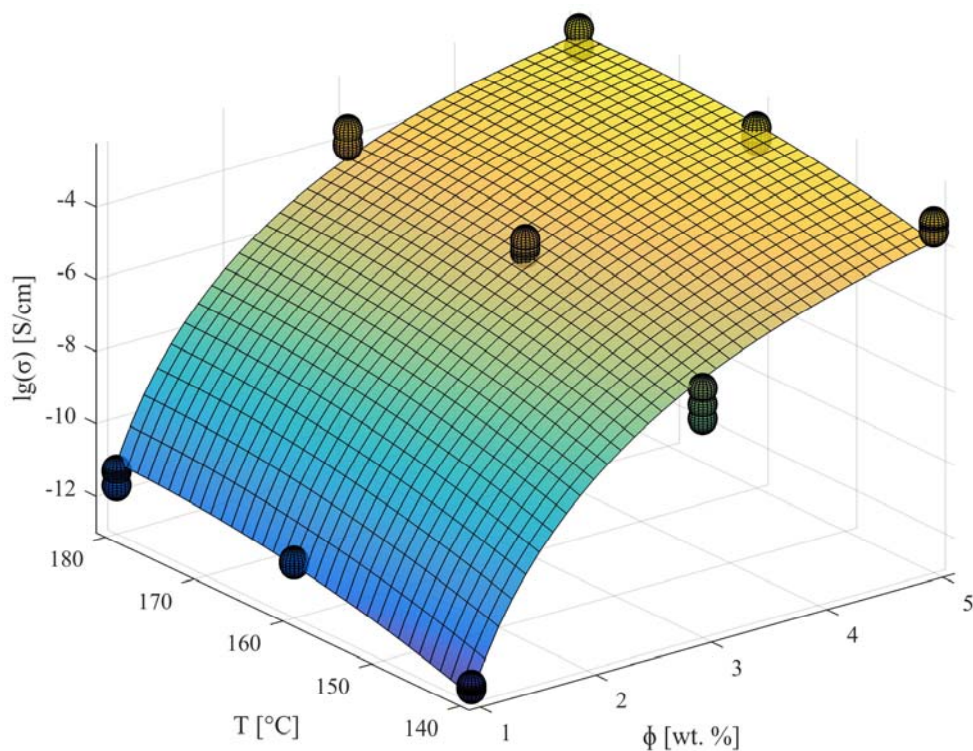


Figura 6.3. Suprafața de regresie a conductivității nanocompozitului EVA/MWCNT funcție de concentrație și temperatură după modelul "power-law".

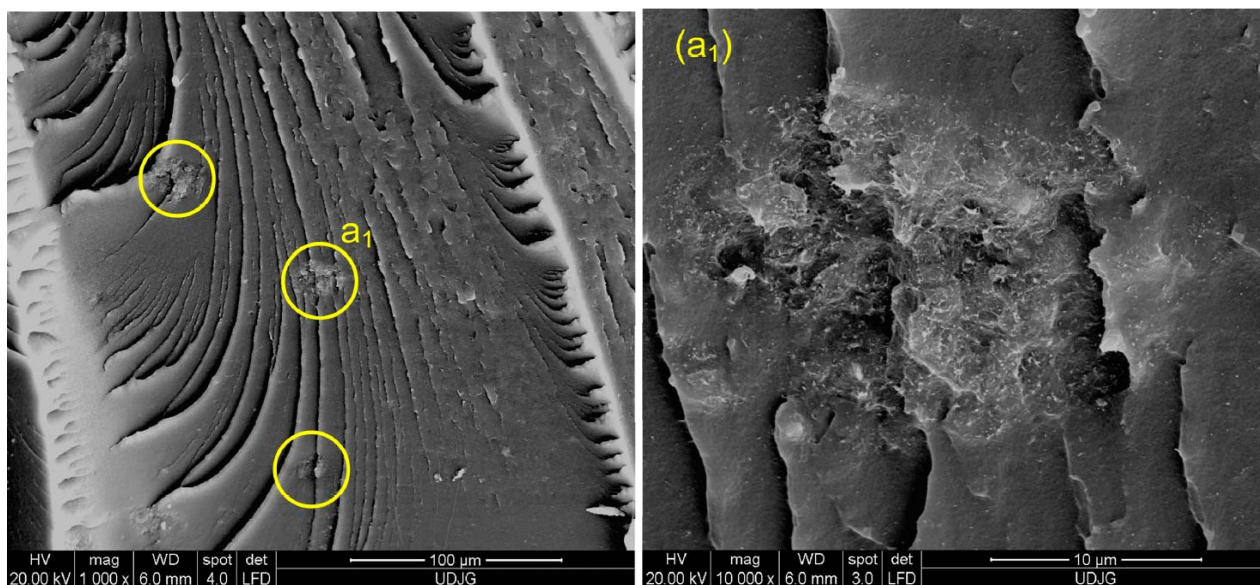


Figura 6.4. Microstructura SEM a nanocompozitului 1 wt. % EVA/MWCNT²¹.

6.2. Comportamentul electric al nanocompozitelor TPU/MWCNT injectate în matriță

Diagrama din Figura 6.5 prezintă conductivitățile determinate experimental pe probele injectate în matriță la diferite temperaturi din nanocompozitele TPU/MWCNT, având concentrațiile de 1, 3 și 5 wt. % MWCNT.

²¹ imagini publicate și adaptate în [47]

Pentru previzionarea conductivității în funcție de concentrație, pentru temperaturile de injectare a nanocompozitelor TPU/MWCNT s-au trasat dreptele, respectiv curbele de conductivitate prezentate în Figura 6.6, cu ajutorul ecuațiilor ”power-law” (6.1).

Analiza ANOVA efectuată pe modelul general linear al conductivității compozitului TPU/MWCNT este prezentată în Tabelul 6.2. Analiza relevă faptul că temperatura topiturii are o influență nesemnificativă asupra conductivității, de numai 0.6%, față de ponderea celui mai important factor de influență, concentrației nanotuburilor de carbon, cu un procent de 99.14%.

Figura 6.7 prezintă imaginea SEM ale suprafețelor de rupere criogenică a probelor din TPU/MWCNT injectate în matricea la temperatura de topire la 200 °C.

Morfologia prezintă o bună dispersie a nanotuburilor în matricea TPU, după cum indică punctele deschise la culoare. Cu toate acestea, în imagina SEM din Figura 6.7 a compozitului cu concentrația de 5 wt.% au fost identificate unele aglomerate secundare (marcate prin cercurile din figură). În principiu, aceste aglomerate secundare se formează în timpul procesului de injecare în matricea [48].

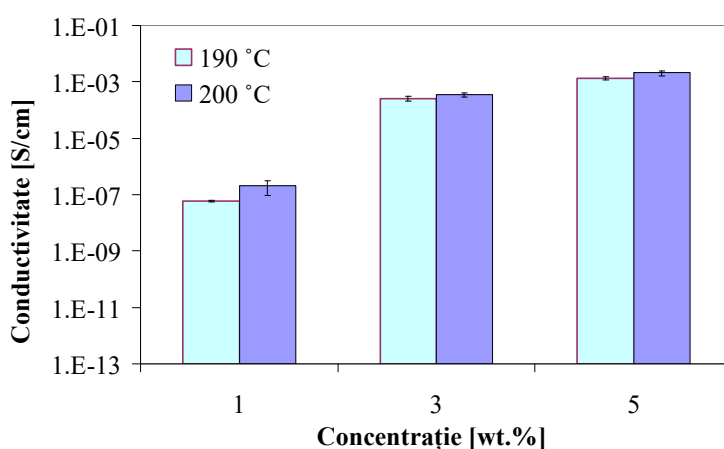


Figura 6.5. Conductivitățile măsurate pe probele injectate din compozitul TPU/MWCNT.

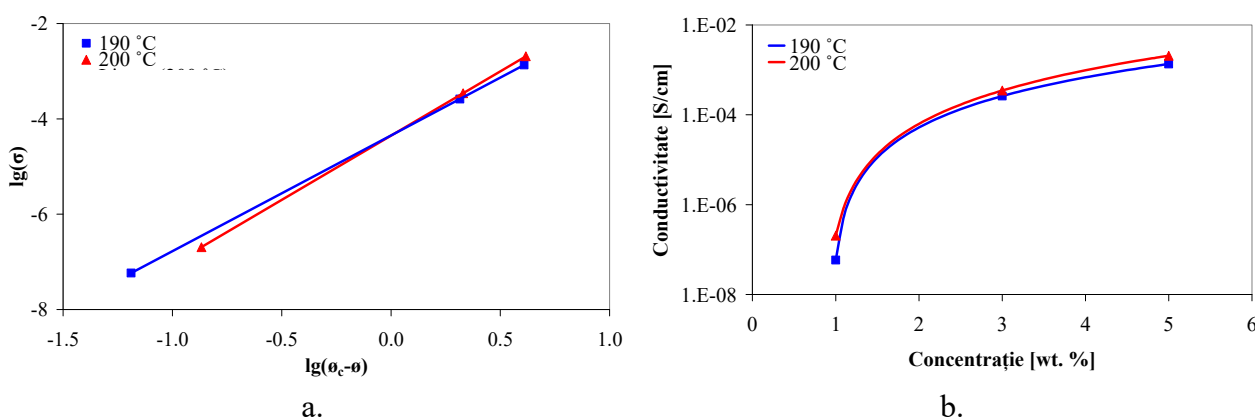


Figura 6.6. Dreptele (a) și curbele de regresie (b) rezultate din datele experimentale pentru compozitul TPU/MWCNT.

Tabelul 6.2.

Analiza ANOVA pentru compozitul TPU/MWCNT

Factor de influență	DF	Seq SS Adj SS	Adj MS	F	P	P (%)
Concentrația	2	19.93 19.93	9.96	386.46	0.003	99.14
Temperatura topiturii	1	0.12 0.12	0.12	4.67	0.163	0.60

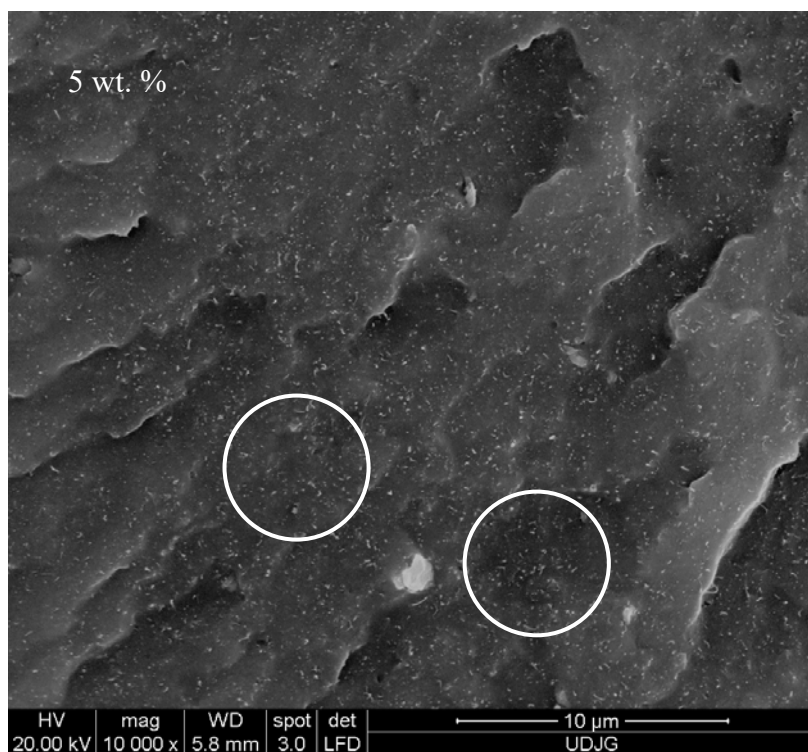


Figura 6.7. Microstructura SEM a nanocompozitului 5 wt. % TPU/MWCNT²².

6.3. Comportamentul electric al nanocompozitelor PP/MWCNT injectate în matriță

Diagrama din Figura 6.8 prezintă conductivitățile determinate experimental pe probele injectate în matriță la diferite temperaturi din nanocompozitele TPU/MWCNT, având concentrațiile de 1, 3 și 5 wt. % MWCNT [49].

Concentrațiile și coeficienții critici au fost determinați pe baza modelului "power-law" cu ecuația (6.1). Din datele experimentale s-a obținut regresia liniară preprezentată grafic în Figura 6.9 cu ajutorul ecuației

$$\lg(\sigma(\phi)) = -6.27 + 6.56 \cdot \lg(\phi - 0.87) . \quad (6.4)$$

Din Tabelul 6.3 de analiza ANOVA efectuată pe modelului general liniar al conductivității rezultă că factorul concentrație nanotuburi de carbon are o influență statistică de 99,81% asupra conductivității nanocompozitului PP/MWCNT. Ceilalți factori studiați, temperatura și presiunea de injectare, prezintă o influență statistică nesemnificativă asupra conductivității electrice.

Tabelul 6.3.

Analiza ANOVA pentru compozitul PP/MWCNT

Factor de influență	DF	Seq SS Adj SS	Adj MS	F	P	P (%)
Concentrație	2	422.557	211.278	9501.6	0	99.81
Temperatură injectare	1	0.053	0.053	2.41	0.138	0.01
Concentrație*Temperatură injectare	2	0.353	0.176	7.93	0.003	0.08

²² imagini publicate și adaptate în [48]

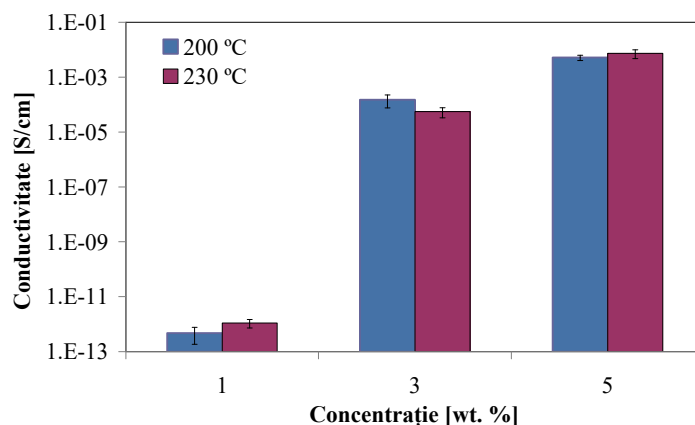


Figura 6.8. Conductivitățile măsurate pe probele injectate din compozitul PP/MWCNT.

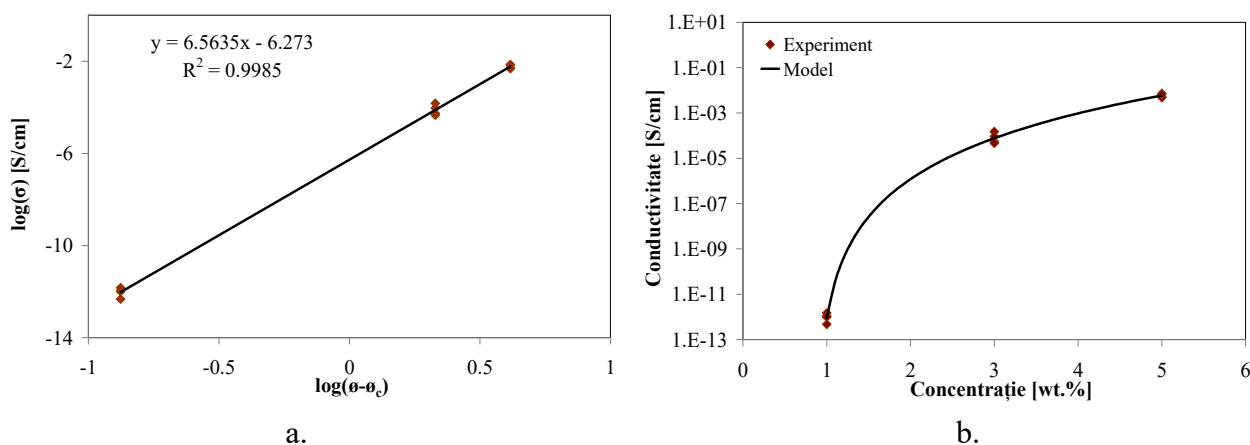


Figura 6.9. Dreapta (a) și curba de regresie (b) rezultate din datele experimentale pentru compozitul PP/MWCNT²³.

6.4. Comportamentul electric al nanocompozitelor LDPE/MWCNT injectate în matriță

Conductivitățile determinate experimental pe probele injectate din compozitul LDPE/MWCNT, având concentrațiile de 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 și 5 wt. % MWCNT și injectate cu debitul de $50 \text{ cm}^3/\text{s}$, la presiunea de 50 MPa , sunt reprezentate în Figura 6.10.

Spre deosebire de materialele studiate mai sus, nanocompozitul LDPE/MWCNT a prezentat un comportament deosebit în ceea ce privește variația conductivității funcție de concentrație și temperatura de injectare. În primul rând, observăm că acest nanocompozit are conductivități mult mai mici decât EVA, TPU și PP ranforsate cu nanotuburi de carbon. În al doilea rând, pentru acest material au fost determinate praguri critice la care se efectuează tranziția izolator-conductor pentru concentrații mai mari de 5 wt. % nanotuburi de carbon.

Conductivitățile sunt reprezentate prin drepte, respectiv curbele de regresie din Figura 6.11, obținute prin liniarizarea ecuației modelului "power-law"

$$\lg(\sigma) = \lg(\sigma_f) - s \cdot \lg(\phi_c - \phi), \quad (6.5)$$

în care: $\lg(\sigma)$ este conductivitatea electrică exprimată în scală logaritmică; $\lg(\sigma_f)$ – conductivitatea matriței polimerice, (termenul liber); s – panta dreptei (exponentul critic); ϕ_c – concentrația critică; ϕ – concentrația nanotuburilor de carbon exprimată în procente de masă.

²³ imagine publicată și adaptată în [49]

Efectuând analiza modelului general liniar *ANOVA* asupra conductivității nanocompozitului LDPE/MWCNT (Tabelul 6.4), se constată că factorii concentrație și temperatură au ponderi de 67.37, respectiv 5.1%, debitul de injectare are o influență de numai 0.82%, iar presiunea de injectare nu are influență statistică asupra conductivității. Interacțiunile concentrației cu temperatura topiturii și cu debitul au ponderi de 22.9, respectiv 2.94%, iar interacțiunea dintre temperatură și debit are o pondere deosebit de redusă, de numai 0.19%.

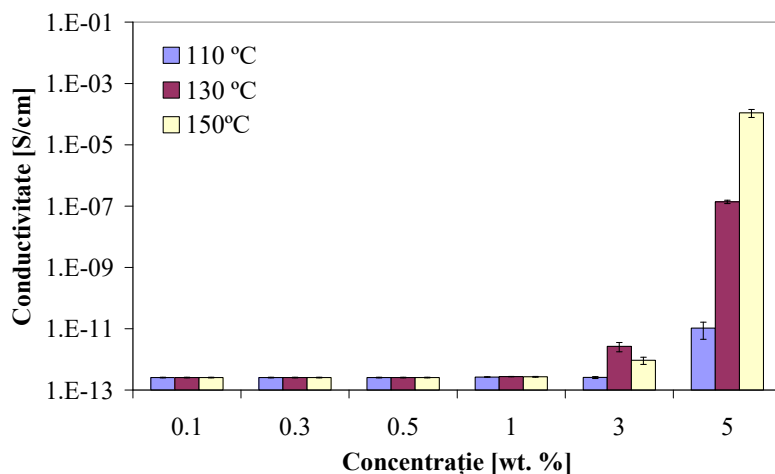


Figura 6.10. Conductivitățile măsurate pe probele injectate din compozitul LDPE/MWCNT.

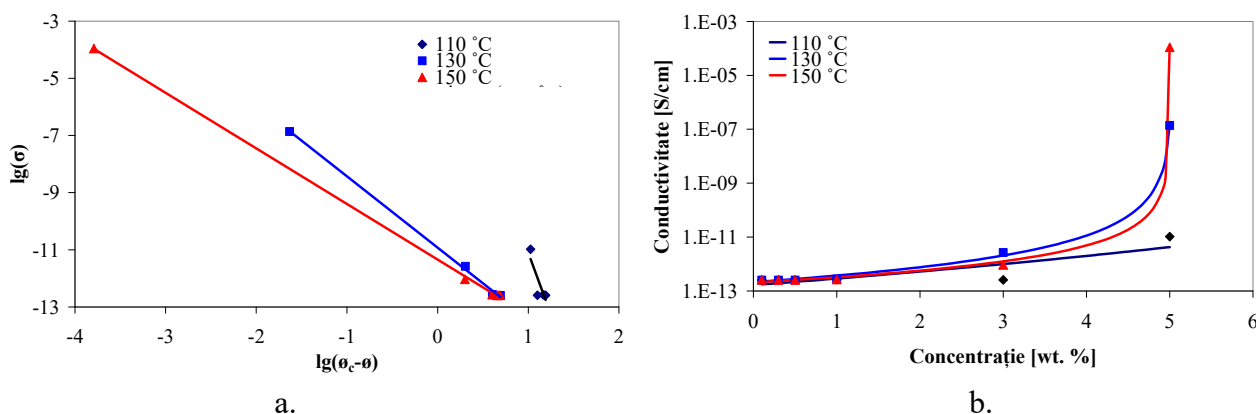


Figura 6.11. Dreptele (a) și curbele (b) de regresie pentru determinarea conductivității compozitului LDPE/MWCNT.

Tabelul 6.4.

Analiza ANOVA pentru compozitul LDPE/MWCNT

Factor de influență	DF	Seq SS Adj SS	Adj MS	F	P	P (%)
Concentrația	5	305.103	61.021	1464.08	0	67.37
Temperatura topiturii	2	23.08	11.54	276.88	0	5.10
Debitul	2	3.72	1.86	44.63	0	0.82
Concentrația * Temperatura topiturii	10	103.713	10.371	248.84	0	22.90
Concentrația * Debitul	10	13.305	1.33	31.92	0	2.94
Temperatura topiturii * Debitul	4	0.87	0.218	5.22	0.001	0.19

Dispersia nanotuburilor de carbon în matricea de LDPE a fost analizată prin microscopie SEM. Analizând imaginile SEM de pe suprafețele fragmentate criogenic din Figura 6.12, se observă în mod evident cum nanotuburile (de culoare deschisă) sunt foarte bine dispersate în matricea polimerică, astfel încât. Cu toate acestea, în microstructurile nanocompozitelor cu 5 wt. % pot fi

puse în evidență unele aglomerări (marcate în chenare galbene). În Figura 6.12 pot fi observate goluri formate în timpul procesului de injecție în matriță (marcate în cercuri galbene) [50].

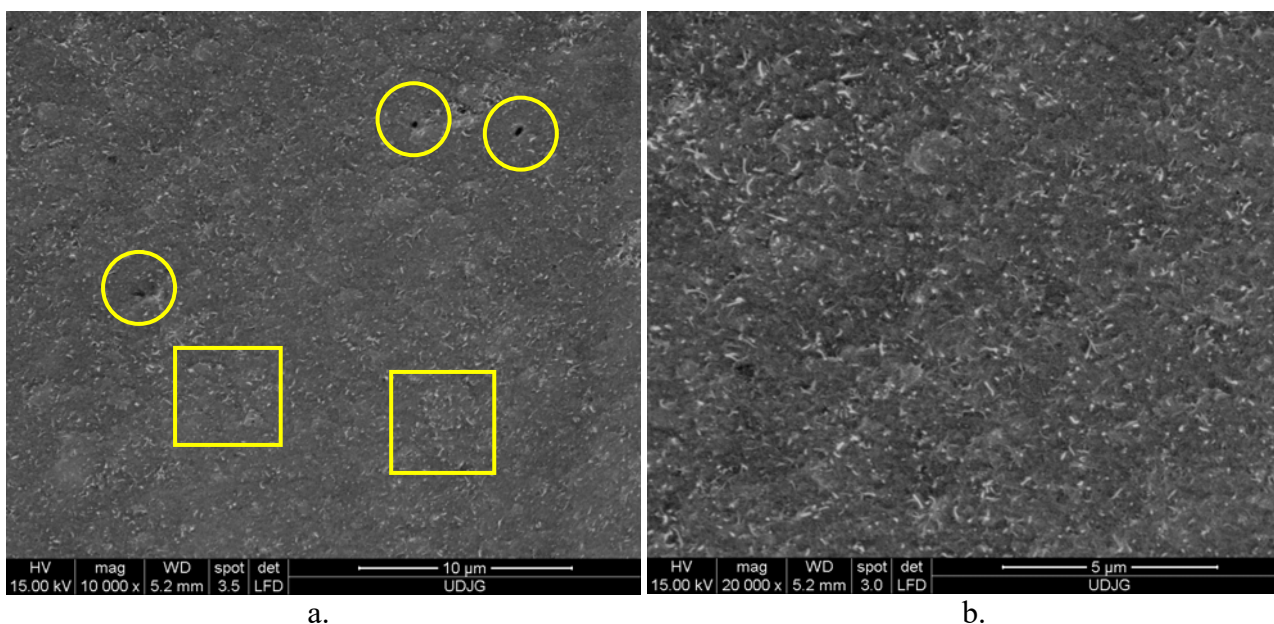


Figura 6.12. Microstructura SEM a compozitului 5 wt. % LDPE/MWCNT ²⁴.

6.5. Concluzii

Cu privire la influența parametrilor de prelucrare a nanocompozitelor polimerice asupra comportamentul electric, pot fi trase următoarele concluzii:

- În cazul nanocompozitelor polimerice studiate care au efectuat deja tranziția izolator-conductor, pentru care se aplică modelul matematic "power law" cu ecuația (1.1), concentrația nanotuburilor de carbon are de departe cea mai mare influență statistică asupra conductivității, comparativ cu oricare dintre parametrii de prelucrare al acestor materiale;
- În cazul nanocompozitelor polimerice într-un domeniu de concentrații care nu permit efectuarea tranziției izolator-conductor, și pentru care se aplică modelul matematic "power law" cu ecuația (1.2);
- În cadrul experimentelor efectuate pe nanocompozitele din TPU ranforsate cu nanotuburi de carbon, s-a demonstrat că procesele de îmbătrânire ale acestor materiale conduc la o creștere nesemnificativă a conductivității;
- Efectele proceselor de oboseală mecanică a reperelor fabricate din nanocompozite polimerice solicitate la tensiuni de deformare mecanică în regimuri ciclice alternative, sunt minore în ceea ce privește modificarea conductivității. Astfel încât, de la începutul aplicării ciclurilor de oboseală, până la apariția fisurilor fără efect catastrofal în structura materialului, conductivitatea electrică are o ușoară creștere, după care revine la valorile inițiale. Această caracteristică ar putea servi drept metodă pentru monitorizarea în timp real a stării de oboseală a reperelor expuse solicitărilor mecanice ciclice;
- Procesele de reciclare aplicate nanocompozitelor polimerice au pus în evidență o creștere nesemnificativă a conductivității. De aici se poate trage concluzia, că în urma proceselor de reciclare, nanocompozitele polimerice termoplaste își păstrează starea cu privire la conductivitatea electrică, fiind recomandate pentru reintroducerea în circuit a deșeurilor formate din astfel de materiale.

²⁴ imagini publicate și adaptate în [50]

Capitolul 7 – Studiul sensibilității electrice a unor nanocompozite polimerice

Proprietățile piezorezistive ale nanocompozitelor polimerice pot fi studiate prin trasarea curbelor de sensibilitate, în urma aplicării asupra probelor a unor încercări mecanice cu sarcini statice sau variabile. Totuși, în cazul exploatării în condiții reale a acestor materiale, sarcinile aplicare nu urmează o caracteristică specifică încărcărilor constante în timp, cu viteze de creștere constante sau periodice. În majoritatea cazurilor sunt aplicate încărcări mecanice, urmate de timpi de relaxare după care pot apărea descărcări sau încărcări suplimentare.

7.1. Condițiile de experiment pentru determinarea sensibilității electrice

Pentru efectuarea experimentelor, s-au injectat în matriță epruvete halteră din compozitele EVA/MWCNT și TPU/MWCNT, având concentrațiile de 1 wt.%, 3 wt.% și 5 wt.%.

Experimentele de deformare-relaxare au fost efectuate pe probe tip halteră preparate specific testelor de tracțiune ca în [34].

Testele mecanice de deformare prin tracțiune și de relaxare s-au efectuat cu ajutorul sistemului pentru determinarea sensibilității electrice a nanocompozitelor polimerice, la care mașina universală Testometric M350-5AT a fost programată să efectueze regimuri de tracțiune relaxare asupra probelor după un plan de deformare prezentat în Figura 7.1. Așa cum se observă în diagramă, s-au aplicat pe fiecare probă patru regimuri succesive de deformare-relaxare cu deformațiile inițiale de 0.5%, 1%, 2%, 5% cu viteze de 5 mm/min.

Figura 7.2 prezintă schema de aplicare a metodei pentru determinarea sensibilității electrice a nanocompozitelor polimerice [34].

Curbele de sensibilitate electrică s-au trasat în urma efectuării achizițiilor de date în timp real pe durata testului de deformare-relaxare. Datele achiziționate au constituit din valorile rezistențelor electrice măsurate la intervale de câte o secundă.

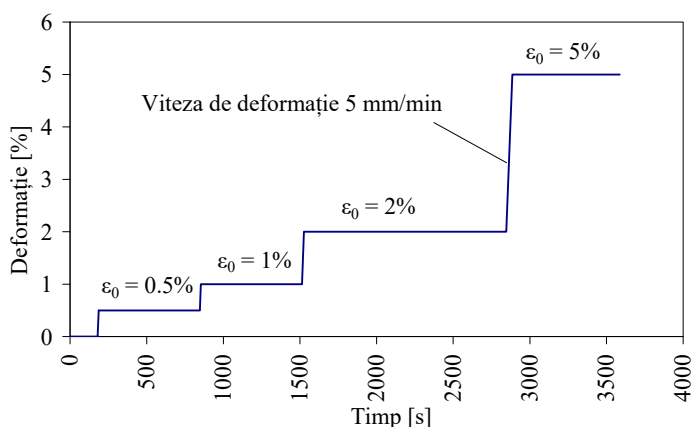


Figura 7.1. Diagrama pentru testul de deformare-relaxare.

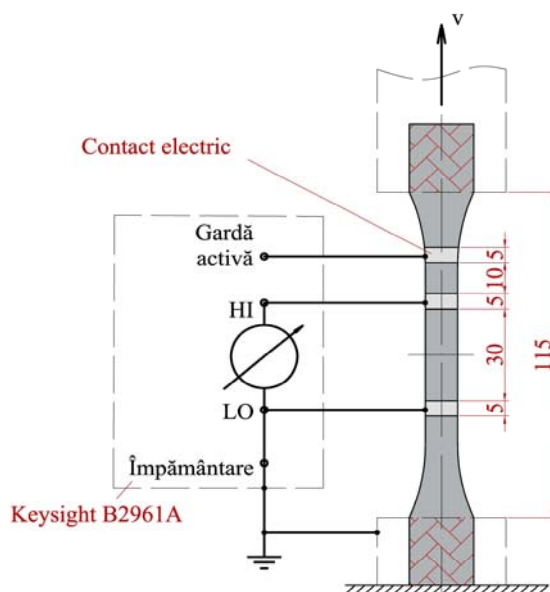


Figura 7.2. Schema pentru măsurarea rezistenței electrice a probei pe durata testului de deformare-relaxare ²⁵.

²⁵ imagine adaptată și publicată în [34]

7.2. Determinarea proprietăților mecanice ale nanocompozitelor polimerice

Analizând curbele de tensiuni-deformații din Figura 7.3 se constată că rezistența la tracțiune a nanocompozitelor EVA/MWCNT și TPU/MWCNT cresc o dată cu creșterea conținutului de nanotuburi de carbon.

Pentru compozitele EVA/MWCNT și TPU/MWCNT s-au efectuat testele de tracțiune relaxare pentru care s-a aplicat programul de deformare conform diagramei din Figura 7.1. Pentru nanocompozitele din EVA/MVCNT injectate la temperatura de 180 °C și TPU/MWCNT injectate la temperatura de 190 °C, s-au obținut curbele reprezentative ale tensiunilor de relaxare din Figura 7.4, respectiv Figura 7.5, pentru deformațiile specifice inițiale de 0,5, 1, 2, respectiv 5 %, realizate la viteze de deformare de 5 mm/min.

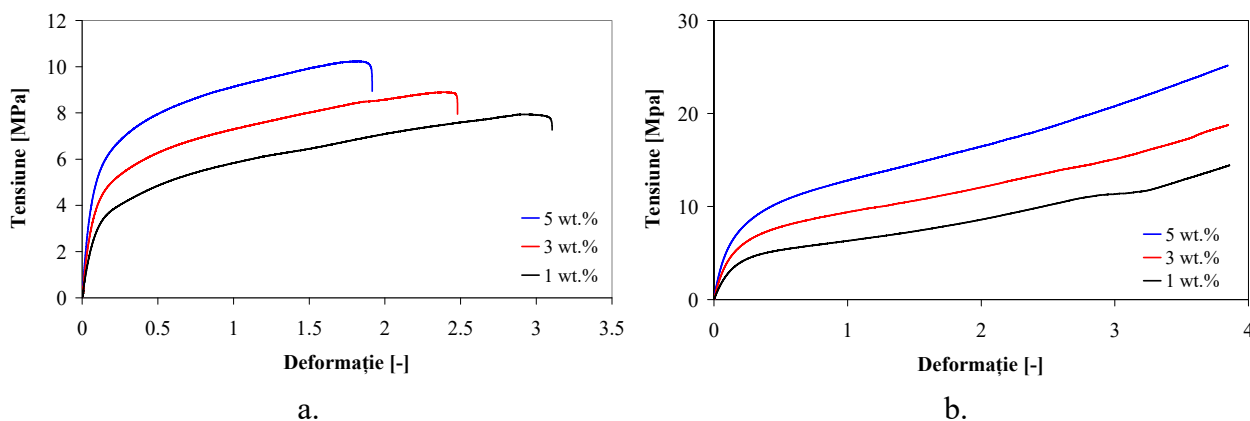


Figura 7.3. Curbele reprezentative de tensiuni-deformații a compozitelor EVA/MWCNT (a) ²⁶ și TPU/MWCNT (b).

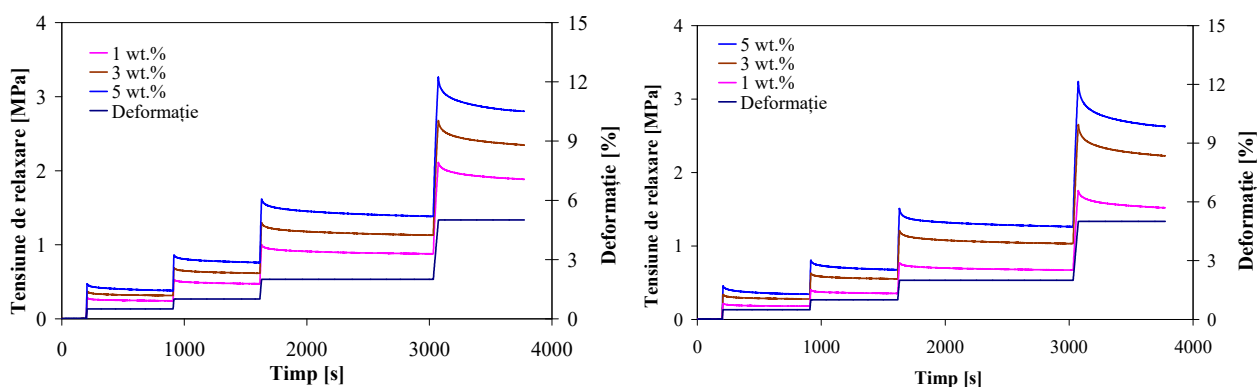


Figura 7.4. Curbele tensiunilor de relaxare pentru nanocompozitul EVA/MWCNT ²⁷.

Figura 7.5. Curbele tensiunilor de relaxare pentru nanocompozitul TPU/MWCNT.

7.3. Piezorezistivitatea nanocompozitelor polimerice în regimuri de tracțiune relaxare

Așa cum a fost prezentat în capitolul 3, sistemul utilizat pentru determinarea sensibilității electrice a nanocompozitelor polimerice permite trasarea curbelor de sensibilitate electrică, prin achiziționarea în timp real a valorilor rezistențelor electrice ale probei supuse testului de deformare-relaxare. Determinarea sensibilității (RER) se face cu ajutorul ecuației (1.3), în care R_0 reprezintă valoarea inițială a rezistenței probei nedeformate.

Figura 7.6 prezintă răspunsul electric al probelor tip halteră confecționate din nanocompozitul 5 wt.% EVA/MWCNT, caracterizat prin rezistența electrică relativă (RER), ca funcție de timp

²⁶ Imagine publicată și adaptată în [34]

²⁷ imagine publicată și adaptată în [34]

corespunzătoare stării de tensiune de relaxare pentru diferite valori ale deformației inițiale aplicate pe probe.

Comportamentul electric al compozitului EVA/MWCNT prezentat prin curba *RER* din Figura 7.6, se explică prin faptul că în momentul aplicării asupra probei a sarcinii de tracțiune care produce deformația, valoarea rezistenței electrice relative crește datorită creșterii distanței medii dintre nanotuburile de carbon.

Figura 7.7 prezintă răspunsul electric al probelor injectate în matriță din compozitul 3 wt.% TPU/MWCNT supuse unor teste de tensiuni de relaxare. Astfel încât, singurul candidat de încredere pentru fabricarea acestor tipuri de senzori fiind nanocompozitul 3 wt.% TPU/MWCNT.

Diagramele din Figura 7.8 prezintă factorii de marcă ai nanocompozitelor EVA/MWCNT, respectiv TPU/MWCNT cu concentrațiile de 3 și 5 wt.%.

Demn de remarcat este faptul că pentru nanocompozitul 5 wt.% EVA/MWCNT, pentru toate deformațiile, factorul de marcă rămâne aproape constant, astfel încât răspunsul piezoelectric este liniar cu deformațiile aplicate. Un astfel de comportament face util ca acest nanocompozit să fie indicat pentru confecționarea traductorilor de deformație.

Potrivit rezultatelor obținute în urma acestor experimente, rezultă ca singurele compozite care pot fi aplicate cu succes pentru fabricarea senzorilor de forță sau de presiune sunt 5 wt.% EVA/MWCNT și 3 wt.% TPU/MWCNT.

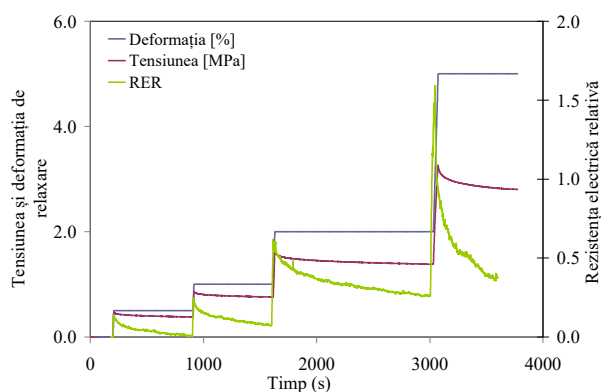


Figura 7.6. Răspunsul mecanic și electric al compozitului 5 wt.% EVA/MWCNT injectat la 180 °C la testul de deformare-relaxare ²⁸.

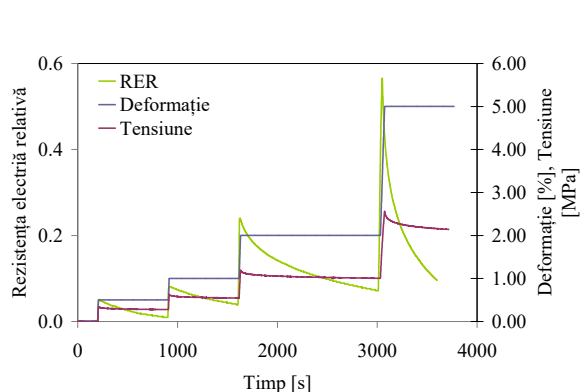
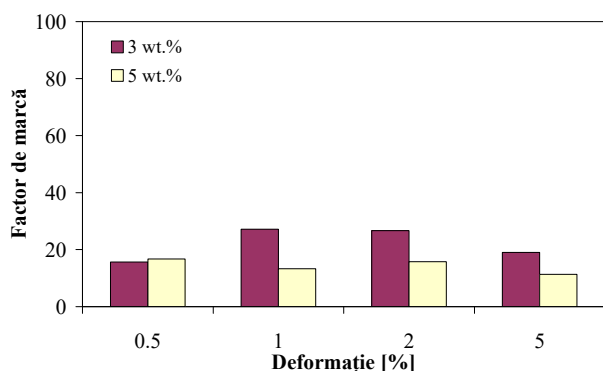
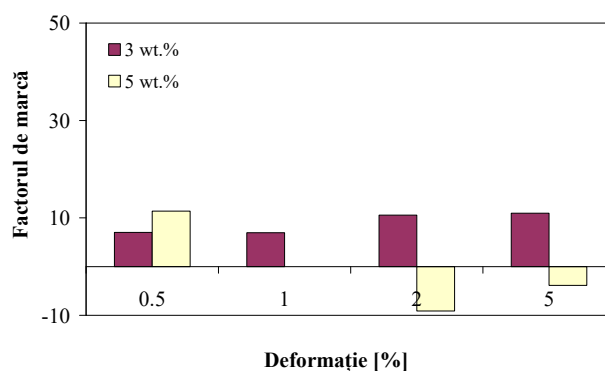


Figura 7.7. Răspunsul mecanic și electric al compozitului 3 wt.% TPU/MWCNT injectat la 200 °C.



a.



b.

Figura 7.8. Factorul de sensibilitate pentru nanocompozitul EVA/MWCNT injectat la 140 °C (a) și TPU/MWCNT injectat la 200 °C (b).

²⁸ Imagine publicată și adaptată în [34]

7.4. Concluzii

Cu privire la sensibilitatea electrică a unor nanocompozite polimerice, pot fi trase următoarele concluzii:

- Pe domeniul de deformații la tracțiune, de $\varepsilon = (0 \div 5)\%$ aplicate nanocompozitelor EVA/MWCNT și TPU/MWCNT, comportamentul acestora este de tip visco-elastic;
- Nu toate nanocompozitele studiate au prezentat caracteristici utile ale sensibilității electrice, pentru a putea fi fabricate din aceste materiale senzori de forță sau deformație;
- În cazul nanocompozitelor EVA/MWCNT, numai la concentrația de 5 wt.% MWCNT nanocompozitul prezintă o caracteristică utilă;
- Pentru nanocompozitul TPU/MWCNT, cel mai bun candidat la fabricarea de senzori este cel care are concentrația de 3 wt.% MWCNT;
- Nanocompozitele 5 wt.% EVA/MWCNT injectate la temperatura de 140 °C și 3 wt.% TPU/MWCNT injectate la temperatura de 200 °C, prezintă caracteristici aproape liniare, puse în evidență prin factori de marcă aproape constanți pe domeniul de deformații $\varepsilon = (0 \div 5)\%$.

Capitolul 8 – Concluzii generale, direcții viitoare de cercetare și contribuții originale

8.1. Concluzii generale

Trecând în revistă concluziile extrase din fiecare capitol al tezei, se pot stabili următoarele concluzii generale:

- Cele două sisteme de măsurare utilizate în experimente au obținut rezultate comparabile și pot fi utilizate pentru studierea comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice.
- Metodele de măsurare propuse în această teză, respectiv: măsurarea rezistenței electrice prin aplicare ciclică a metodei de măsurare în curenți reversibili și grafitarea suprafețelor de contact ale probelor și-au dovedit eficiența în cercetarea comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice.
- Nanocompozitele polimerice fiind materiale disperse, având o structură neomogenă și anizotropă, experimentele efectuate în cadrul cercetării au pus în evidență o influență statistică semnificativă a anizotropiei electrice în cazul nanocompozitelor TPU/MWCNT.
- Valoarea tensiunii de măsurare în domeniile $0.1 \div 10 \text{ V}$ pentru direcția de măsurare pe direcție normală (ND) și $4 \div 40 \text{ V}$ pentru direcția de măsurare longitudinală (LD) nu are influență statistică semnificativă asupra conductivității electrice.
- Generarea modelului matematic pentru previzionarea conductivității electrice funcție de concentrație și temperatură se bazează pe modelul matematic "power-law", ai căror coeficienți pot fi determinați pe baza rezultatelor experimentale prin modelare neliniară multivariabilă realizată în aplicații Matlab.
- Unele dintre condițiile de prelucrare pot avea influențe semnificative asupra conductivității nanocompozitelor polimerice, așa cum sunt: temperatura de injectare, debitul fluxului de topitură, procesele de reciclare ale materialului, viteza de răcire etc.
- Dintre toate compozitele studiate, doar 5 wt.% EVA/MWCNT și 3 wt.% TPU/MWCNT au caracteristici care să permită fabricarea din aceste materiale a senzorilor de forță.

8.2. Direcții viitoare de cercetare

Cercetările efectuate și prezentate în această teză deschid oportunitatea continuării acestora pe următoarele două direcții:

- Propunerea pentru standardizare a metodelor prezentate în această teză, în vederea utilizării lor pe scară largă, atât în domeniul cercetării, cât și în industrie, pentru stabilirea unor caracteristici de calitate a reperelor fabricate din nanocompozite.
- Studiul caracteristicilor piezorezistive, precum și al răspunsului electric care permit detectarea defectelor structurale apărute în urma solicitărilor mecanice aplicate componentelor fabricate din nanocompozite polimerice.

8.3. Contribuții personale

Pentru elaborarea tezei de doctorat care au pornit de la problemele identificate în stadiul actual al cercetărilor, în timpul programului de cercetare avansată din cadrul studiilor universitare de doctorat, au fost necesare abordări, strategii și metode noi pentru efectuarea experimentelor și a analizelor care s-au efectuat, prin următoarele contribuții personale:

- Am conceput și realizat trei tipuri de celule de măsurare a proprietăților electrice ale nanocompozitelor polimerice pe care le-am utilizat în experimentele efectuate asupra materialelor studiate, așa cum sunt:
 - *celula activă pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor standardizate;*

- celula pasivă pentru măsurarea rezistenței electrice a probelor;
- celula pasivă pentru determinarea rezistenței electrice a probelor nestandardizate;
- Am conceput și realizat metode specifice pentru determinarea cu erori minime a conductivității unor nanocompozite polimerice, precum:
 - metoda de măsurare în curenți reversibili;
 - metoda ciclică de măsurare în curenți reversibili;
- Am stabilit schemele de măsurare și pentru grafitarea contactelor electrice ale probelor standardizate sau nestandardizate, în vederea măsurării conductivității pe diferite direcții;
- Am conceput sistemul și metoda pentru determinarea sensibilității electrice a nanocompozitelor polimerice în condițiile încercărilor mecanice de tracțiune în trepte cu regimuri de relaxare;
- Am efectuat un pachet de aplicații în Matlab care permit determinarea coeficienților ecuației de regresie neliniară multivariabilă, cu ajutorul căreia se pot prezice conductivitățile ale unor nanocompozite polimerice, în funcție de concentrația nanotuburilor de carbon și a unor parametri ale proceselor de fabricație;
- Am efectuat un studiu asupra comportamentului electric al nanocompozitelor polimerice, care acoperă întregul ciclu de viață al acestor tipuri de materiale.

8.4. Lista de lucrări științifice publicate

1. Stanciu N.V, Stan F., Sandu I.L., Susac F., Fetecau C., **Rosculeț R.T.**, *Mechanical, electrical and rheological behavior of ethylene-vinyl acetate/multi-walled carbon nanotube composites*, Polymers, Special Issue Polymer Matrix Composites for Advanced Applications. Accepted 1 August 2019. (Q1 JCR 2018, IF 2018: 3.164), ISSN 2073-4360.
2. Stan F., **Rosculeț R.**, Fetecau C., *Direct Current method with reversal polarity for electrical conductivity measurement of TPU/MWCNT composites*, Measurement: Journal of the International Measurement Confederation (2019) 136, DOI: 10.1016/j.measurement.2018.12.107, ISSN: 0263-2241.
3. **Rosculeț R.**, Stan F, Fetecau C., *On the strain sensing of EVA/MWCNT composit*, Materiale Plastice (2018) 55 (3) , pp 274-278, ISSN: 0025-5289.
4. Fetecau C., Stan F., Timotin P., Stanciu N., **Rosculeț R.**, *Mechanical behavior of LDPE/MWCNT composites after fatigue and cryogenic treatment*, ASME 2018 13th International Manufacturing Science and Engineering Conference, Vol. 2: Materials; Joint MSEC-NAMRC-Manufacturing USA, Paper No.: MSEC 2018 (2018) 2, pp V002T04A014; 9 pages, DOI: 10.1115/MSEC2018-6532, ISBN: 978-0-7918-5136-4.
5. Stan F., Fetecau C., Stanciu NV., **Rosculeț TR**, Sandu IL, *Investigation of Structure-Property Relationships in Thermoplastic Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Composites*, ASME 2017 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference, Vol. 2: Additive Manufacturing; Materials, Paper No.: MSEC2017-2760 (2017), pp V002T03A016; 10 pages, DOI: 10.1115/MSEC2017-2760, ISBN: 978-0-7918-5073-2.
6. Felicia Stan, Laurentiu Ionut Sandu, Catalin Fetecau, **Razvan Rosculeț**, *Effect of Reprocessing on the Rheological, Electrical and Mechanical Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Composites*, Journal of Micro and Nano-Manufacturing, 5(2) (2017), 021005-021005-9 (9 pages), DOI:10.1115/1.4035955, ISSN 2166-0468.
7. Sandu I. L., **Rosculeț R.**, Fetecau C., *Effect of Annealing on the Mechanical and Electrical Behavior of Polyurethane/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites*, Trans Tech Publicatins Ltd Switzerland, Key Engineering Materials Vol 699 (2016), pp. 8-17, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.669.8, ISBN 978-3-03835-557-1.
8. **R.-T. Rosculeț**, C. Fetecău, F. Stan, I.-L. Sandu, R. Belea, *Celulă activă pentru măsurarea rezistivității electrice a compozitelor polimerice nanostructurate*, BOPI_INV_03_2017 (11) 131749 A2 (51) **G01N 27/02** ^(2006.01) (21) a 2015 00674 (22) 21/09/2015.

Bibliografie selectivă ²⁹

-
- [1] H. Pang, L. Xu, D.-X. Yan, Z.-M. Li, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1908–1933.
- [2] Sheng Wang 2005, Department of Industrial Engineering, The Florida State University.
- [3] J. Bouchard, A. Cayla, E. Devaux, C. Campagne, *Composites Science and Technology* 86 (2013) 177–184.
- [4] D. Dobrea, C. Fetecau, I. Antoniac, R. Belea, *J. Adhes. Sci. Technol.* 27 (22) (2013) 2433-2445.
- [5] Y. Pan, L. Li, S. H. Chan, J. Zhao, *Composites: Part A* 41 (2010) 419–426.
- [6] F. Ciupina, 2001, Universitatea "Politehnica" București.
- [7] M. B. Heaney (2000), *Electrical Conductivity and Resistivity*, www.engnetbase.com.
- [8] An American National Standard (2012), ASTM International. 100 Barr Harbour Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania 19428-2959, United States.
- [9] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* 43 (1973) 574–588.
- [10] V. Tishkova, P.-I. Raynal, P. Puech, A. Lonjon, M. L. Fournier, P. Demont, E. Flahaut, W. Bacsa, *Composites Science and Technology* 71 (2011) 1326–1330.
- [11] F. Su, M. Miao, *Synthetic Met.* 191 (2014) 99–103.
- [12] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* 76 (475) (1976).
- [13] M. Arjmand, T. Apperley, M. Okoniewski, U. Sundararaj, *Carbon* 50 (2012) 5126-5134.
- [14] M. Mahmoodi, M. Arjmand, U. Sundararaj, S. Park, *Carbon* 50 (2012) 1455-14644.
- [15] Ingo Alig, Petra Pötschke, Dirk Lellinger, Tetyana Skipa, Sven Pegel, Gaurav R. Kasaliwal, Tobias Villmow, *Polymer* 53 (2012) 4-28.
- [16] I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, P. Potsche, *Polymer* 49 (2008), 3524-3532.
- [17] I. Alig, T. Skipa, M. Engel, D. Lellinger, S. Pegel, P. Potsche, *Phys. Status Solidi B* 244 (2007), 4223-4226.
- [18] D. Vlasveld, D. Hurst, P. Martinez, *PolyCond*, Smithers Rapra Technology (2011) 49-68.
- [19] T. Villmow, S. Pegel, P. Potschke, U. Wagenknecht, *Compos. Sci. Technol.* 68 (3-4) (2008), 777-789.
- [20] P. F. Rios, A. Ophir, S. Kenig, R. Efrati, L. Zonder, R. Popovitz-Brio, *J. Appl. Polim. Sci.* 120 (1) (2011) 70-78.
- [21] S. Sasmal, N. Ravivarman, B.S. Sindu, K. Vignesh, 2017, *COMPOS PART A-APPL S*, 100, (2017), 227–243.
- [22] F. Wang, S. Liu, L. Shu, X.-M. Tao, 2017, *CARBON*, 121, (2017), 353–367.
- [23] J. Chen, Z.-X. Zhang, W.-B. Huang, J.-L. Li, J.-H. Yang, Y. Wang, Z.-W. Zhou, J.-H. Zhang, 2015, *MATER DESIGN*, 69, (2015), 105–113.
- [24] J.-W. Zha, B. Zhang, R. K.Y. Li, Z.-M. Dang, 2016, *COMPOS SCI TECHNOL*, 123, (2016), 32-38.
- [25] Ha. Sour, J. Yu, H. Jeon, J. W. Kim, C.-M. Yang, N.-H. You, B.J. Yang, 2017, *CARBON*, 120, (2017), 427-437.
- [26] X. Ren, A. K. Chaurasia, G. D. Seidel, 2016, *INT J SOLIDS STRUCT*, 96, (2016), 340–354.
- [27] N. Prakash, G. D. Seidel, *COMP MATER SCI*, 113, (2016), pp. 154-170.
- [28] X. Ren, A. K. Chaurasia, G. D. Seidel, *Int. J. Solids Struct.* 96 (2016) 340–354.
- [29] F. Wang, S. Liu, L. Shu, X.-M. Tao, 2017, *Carbon* 121 (2017) 353-367.
- [30] N. Prakash, G. D. Seidel, *Comp. Mater. Sci.* 113 (2016) 154-170.
- [31] ASTM D257-07, *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*.
- [32] R.-T. Roșculeț, C. Fetecău, F. Stan, I.-L. Sandu, R. Belea, CBI A00674/ 21.09.2015.
- [33] Texas Instruments, *INA116 - Ultra Low Input Bias Current INSTRUMENTATION AMPLIFIER*, Burr-Brown Data Sheet (2009).

²⁹ în conținutul tezei sunt incluse 160 referințe bibliografice

- [34] Rosculeț R, Stan F, Fetecău C, *Materiale Plastice* (2018) 55(3).
- [35] Romeo Ionescu, Amarandei, Editura Agir, 2004, ISBN: 973-8466-43-1.
- [36] M. Cavazzuti, DOI: 10.1007/978-3-642-31187-1_2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.
- [37] I.-L. Sandu, R. Rosculeț, C. Fetecău, Trans Tech Publications Ltd Switzerland, *Key Eng. Mater.* 699 ISBN 978-3-03835-557-1 (2016) 8-17.
- [38] S. S. M. Golsefid, N. Amanifard, H. M. Deylami, F. Dolati, *Appl. Therm. Eng.* 123 (2017) 689-698
- [39] Keithley, *Low Level Measurement Handbook – Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurement, 6th edition*.
- [40] ASTM D4496-13, *Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials*.
- [41] Kontakt Chemie, *Graphit 33* – Technical Data sheet.
- [42] M. A. Tupta, Keithley Instruments 2816 (2007).
- [43] Stan F., Rosculeț R., Fetecău C., *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation* (2019) 136.
- [44] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, W. R. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 11–25
- [45] A. E. Eken, E. J. Tozzi b, D.J. Klingenberg c, W. Bauhofer, *Polymer* 53 (2012) 4493-4500.
- [46] Í. Mutlay, L. B. Tudoran, *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 22:5 (2014), 413-433, DOI: 10.1080/1536383X.2012.684186
- [47] Stanciu N.V, Stan F., Sandu I.L., Susac F., Fetecău C., Rosculeț R.T., 2019, *Polymers, Special Issue Polymer Matrix Composites for Advanced Applications*. Accepted 1 August 2019. (Q1 JCR 2018, IF 2018: 3.164) ISSN 2073-4360.
- [48] F. Stan, C. Fetecău, N. V. Stanciu, R. T. Rosculeț, L. I. Sandu, *Proceedings of the ASME 2017 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference, MSEC2017-2760*.
- [49] F. Stan, L.I. Sandu, C. Fetecău, R.T. Roșculeț, *J. Micro Nano Manuf.* 5 (2) (2017)021005-1-9.
- [50] C. Fetecău, F. Stan, P. Timotin, N. V. Stanciu, R. T. Roșculeț, *Proceedings of the ASME 2018 13th International Manufacturing Science and Engineering Conference, MSEC2018-6532*.