



INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE - DEZVOLTARE
PENTRU INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA București

H.G. 1282/2004
Patrimoniu: 381108 lei
Registrul Comerțului
J40/3800/2001
Cod Fiscal
RO 13827850

Conturi bancare
RO52RNCB0076029424690001
BCR SMB

RO24TREZ7005069XXX002740
Trezorerie M.B

Email: office@icpe-ca.ro
www.icpe-ca.ro
Tel: +4021.346.7231
+4021.346.8297
Fax: +4021.346.8299
Splaiul Unirii nr. 313, sector 3
București, 030138, România



Contract nr.: 446PED/2020

Finanțare:

Autoritate contractantă: Ministerul Educației și Cercetării

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

DENUMIRE CONTRACT:

**CABLU DE ÎNCĂLZIRE CU AUTOREGLARE TERMICĂ PENTRU ÎNCĂLZIREA
LOCUINȚELOR ȘI PREVENIREA FORMĂRII GHEȚII PE SUPRAFETELE
ADIACENTE CLĂDIRILOR**

Etapa de execuție nr. 1/2020

Denumire etapa: *Definirea parametrilor pentru realizarea componentelor cablului de încălzire cu efect SRT*

Decembrie 2020

DESCRIEREA ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ

I. Introducere

Compozitele cu matrice polimerică suscită un interes crescând de câteva decenii și, datorită proprietăților lor distincte, se pot încadra într-o clasă aparte de materiale, care îmbină proprietățile matricelor polimerice și ale diferitelor umpluturi, frecvent de natură anorganică. Producția mondială anuală, care depășește semnificativ 10 milioane de tone, prezintă o creștere anuală de 5 - 10 %. Spre exemplu, în termeni financiari, dinamica producției de materiale compozite la nivel mondial pentru perioada 2015 - 2027 este exprimată așa cum se arată în figura 1 [Statistic 2020].

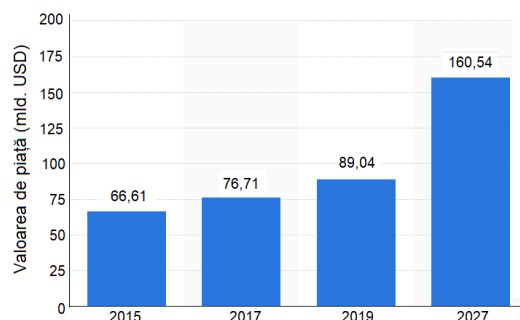


Fig. 1 - Valoarea pieței globale de materiale compozite pentru perioada 2015 - 2027 (adaptare după [Statistic 2020])

Între materialele compozite, cu matrice polimerică, materialele compozite (electro)conductoare (MCPC) alcătuiesc o categorie specială, a cărei importanță crește de la un an la altul, caracteristicile de interes ale MCPC pentru aplicațiile practice fiind în principal, masa specifică (densitatea) mică, ușurința obținerii și rezistența remarcabilă la majoritatea agenților chimici.

Calitatea polimerilor de a fi izolatori electrici este baza utilizării lor largi în domeniul ingineriei electrice și electronicii, valorile rezistivității de volum care sunt de ordinul a $10^{15} \Omega \cdot m$. Adesea, este necesară conferirea unor proprietăți de conducție electrică materialelor polimerice, prin compoundare cu umpluturi conductoare, cum ar fi particule metalice, negru de fum (NDF), fibre de carbon (CF) sau polimeri conductori (de exemplu, polianilina) [Zhang 2007]. Valorile rezistivităților acestor materiale se extind pe un domeniu larg, limitat de rezistivitatea tipică a conductorilor metalici ($\sim 10^{-7} \Omega \cdot m$) și cea specifică izolatoarelor ($\sim 10^{15} \Omega \cdot m$), putându-și găsi astfel numeroase aplicații.

II. Studiul efectelor compoziționale asupra proprietăților electroconductoare ale compozitelor carbonice și metode de testare. Definierea parametrilor funcționali și metodelor de testare pentru materialul compozit

Efecte compoziționale

Negrul de fum este utilizat pe scară largă în industria cauciucului, dar are numeroase aplicații și în compozite cu matrice termoplastică, cărora le conferă conductivitate termică și electrică, protecție la foto-degradare [Brydson 1995] și culoare [Baker 2004]. În afara creșterii conductivității electrice, particulele de negru de fum induc în matricea polimerică și alte proprietăți utile, cum ar fi creșterea stabilității termice și a rezistenței la impact (Tab. 1). O gamă de copolimeri termoplastici de tip eter-ester sau ester-ester (Arnitel) include și materiale conductoare speciale, cu diferite umpluturi conductoare, cum sunt negru de fum, fibre carbon, fibre acoperite cu nichel, fibre de oțel ș.a.) pentru aplicații cum ar fi ESD (Electrostatic Discharge) și ecranare electromagnetică la temperaturi ridicate [PCN 1999]

Particulele de negru de fum au formă tipic sferică, cele de grafit - lamelară, iar fibrele de carbon au o structură fibroasă [Baker 2004].

Tabelul 1 - Efectul unor umpluturi carbonice asupra proprietăților compozitelor rezultate, comparativ cu matricea polimerică termoplastică inițială

Proprietatea	Negru de fum	Grafit	Fibre carbon
Rezistența la tracțiune			+
Modulul de elasticitate	+		++
Rezistența la impact	-		+
Reducerea contracției		+	+
Creșterea conductivității termice	+	+	+
Creșterea temperaturii de deformare la cald	++		
Creșterea conductivității electrice	+	+	+
Stabilitatea termică			+
Rezistența la tac chimic		+	
Rezistența la abraziune	+	+	
Scăderea costurilor		+	

++ influență importantă; influență; 0 neinfluențat; - influență negativă; nici o mențiune, lipsă date

În rândul materialelor electroconductoare, materialele cu efect de auto-reglare termică reprezintă o categorie specială, caracterizată prin aceea că pot efectua tranziția de la izolator la electroconductor și invers de un număr mare de ori, realizând astfel o reglare automată a temperaturii și, conferind această calitate obiectelor care le înglobează, cum ar fi cablurile cu efect de autoreglare termică.

În funcție de caracteristicile electrice (ρ_s , de exemplu) și, de aici, de tipul de aplicații, materialele compozite cu șarjă conductoare se pot clasifica conform tabelului 2 [EE.com].

Tabelul 2 - Aplicații ale compozitelor polimerice cu șarjă conductoare în funcție de mărimea rezistivității de suprafață

Domeniul ρ_s (Ω/sq)	Aplicația
$10^{14} - 10^{18}$	polimer pur, electroizolant
$10^9 - 10^{12}$	compozite antistatice
$10^6 - 10^9$	compozite disipative
$10^2 - 10^5$	compozite conductoare
$10^0 - 10^2$	compozite pentru ecranare electrostatică

În cazul materialelor cu efect de auto-reglare termică, ținând seama de funcționalitatea lor, domeniul de rezistivități ar trebui să fie unul destul de îngust, care să asigure tranziția reversibilă izolator - conductor la atingerea unei temperaturi critice. În orice caz, conform datelor din tabelul 1, rezistivitatea de suprafață a materialului ar trebui să oscileze, în funcție de temperatură, în domeniul $10^3 - 10^7 \Omega/\text{cm}$ (cu cât saltul rezistivității este mai net, cu atât performanța materialului ca element cu autoreglare termică va fi mai bună). În plus, mai trebuie ținut seama că fenomenul, în cazul cablurilor cu efect de auto-reglare termică este unul și de volum, nu doar de suprafață. Deși domeniul de variație al rezistivității cu temperatura este destul de mare, funcționalitatea materialului bazată pe tranziția izolator \rightleftharpoons conductor implică asigurarea unor nivele precise și reproductibile ale rezistivității materialului.

Umpluturi conductoare

Cel mai comun material folosit pentru conferirea de proprietăți antistatice este negrul de fum, folosit în acest scop încă din anii 1950. În prezent, NDF și CF sunt cele mai utilizate ca umpluturi conductoare pentru obținerea MCPC. Motivul alegerii NDF este legat (în afara mării sale disponibilități) de faptul că particulele NDF au tendința de a forma ușor rețele conductoare datorită structurii lor agregate de tip lanț (fig. 2, comparativ cu alți aditivi conductori, cum ar fi pudrele metalice, de exemplu [Zhang 2007]).

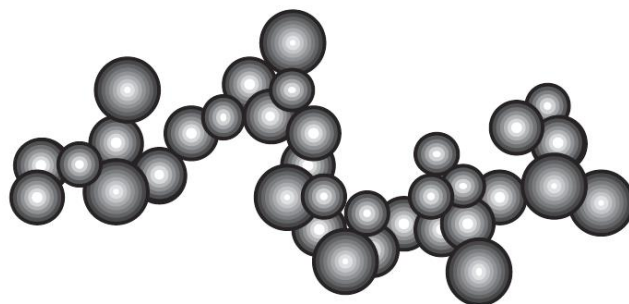


Fig. 2 - Structura agregatelor de negru de fum care constau din mai multe particule primare [Makuuchi 2012]

Negrul de fum poate fi descris în termenii unei structuri pe trei nivele, și anume [Makuuchi 2012]:

I - particulele primare, care au diametrul de 20 - 50 nm;

II - agregate mai mari ale particulelor primare; particulele primare sunt combinate chimic în agregate cu o structură cvasi-filiformă (Fig. 2) și structuri compacte și aproximativ sferice. Volumul tipic al unui astfel de agregat este de $200 - 500 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ atunci când particulele primare au diametrul de 20-30 nm;

III - aglomerate fizice de agregate (de tip II); negrul de fum CB disponibil comercial constă din astfel de aglomerate.

De asemenea, fibrele de carbon pot fi „văzute” ca fiind agregate de carbon asemănătoare unor lanțuri cu lungime egală cu lungimea fibrei [Zhang 2007]

Factorii care afectează proprietățile unui compozit polimeric conductor sunt tipul și concentrația de șarjă conductoare, condițiile de procesare, tratamentele de suprafață, energia liberă a suprafeței particulelor, vâscozitatea topiturii polimerului (la prelucrarea în topitură) ș.a. [Rosner 2001, Narkis 1999]. Tipul de șarjă conductoare influențează conductivitatea compozitului rezultat prin forma și conductivitatea particulelor.

Rezistivitatea unui compozit este strâns legată de rezistivitatea umpluturii. De exemplu, negrul de fum, care prezintă o rezistivitate de volum de ordinul a $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$, poate produce compozite polimerice cu rezistivități mai mici de $1,0 \Omega \cdot \text{cm}$. Totuși, pudra de Ag care are o rezistență de doar $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ poate fi folosită pentru a produce compozite polimerice cu rezistență de volum de ordinul a $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [Edenbaum 1992]. Această diferență devine importantă în cazul ecranării electromagnetice, de exemplu: acoperirile metalice și compozitele cu umpluturi metalice pot fi folosite pentru aplicații de ecranare EM, în timp ce acelea cu negru de fum, nu [Rosner 2001].

Marea majoritate a polimerilor comerciali sunt disponibili sub formă de compozite conductoare, care conțin adesea 15 - 30 % negru de fum, fiind utilizate pentru fabricarea de obiecte cu proprietăți de disipare a electricității statice (containere, tăvi, saci, suprafețe de lucru, benzi pentru racorduri etc), ecranarea radiofrecvențelor, senzori ș.a. [Pan 2016, Dong 2004, Deng 2014, Chen 2017]

Compozitele polimer-negru de fum de uz general sunt relativ ieftine și au o conductivitate permanentă. Prezintă și unele dezavantaje, de asemenea, cum ar fi:

- nu sunt recomandate pentru camerele albe (la procesarea dispozitivelor electronice), deoarece există posibilitatea contaminării cu particule de negru de fum; acest fenomen este cunoscut ca „sloughing”

- caracterul abrupt al scăderii rezistenței în funcție de concentrație, comparativ cu alte umpluturi conductoare;

Compozitele de temperaturi mari, realizate cu polimeri înalt-performanți, cum ar fi PEEH și poliamide, încorporează adesea fibre carbon în loc de particule conductoare. Fibrele conferă nu doar valori foarte bune ale rezistivității, dar produc și o ranforsare mecanică a polimerului, iar fenomenul de „sloughing” este improbabil [Rosner 2001].

Alegerea cuplului umplutură-polimer, are o importanță majoră în obținerea compozitelor conductoare: trebuie să existe un bun echilibru între interacțiunile umplutură-umplutură și polimer-umplutură. Dacă interacțiunile dintre particulele umpluturii predomină, atunci acestea tind să rămână împreună, formând agregate, mai curând decât să se așeze de-a lungul lanțurilor polimerice. În schimb, o aderență extrem de bună a polimerului la umplutură are ca rezultat un strat izolator în jurul particulelor și previne formarea lanțurilor conductoare. Utilizarea frecventă și cu succes a negrului de fum în compozite conductoare polimerice cu diferite matrice, sugerează că acesta este un fel de umplutură conductoare universală [Gubbels 1995].

Diferite alte tipuri de umpluturi conductoare de natură carbonică, au fost deja menționate mai sus.

Influența concentrației

Efectul concentrației umpluturii conductoare asupra rezistivității compozitului urmează o curbă generală indiferent de natura umpluturii utilizate (fig. 3):

- la concentrații mici, proprietățile izolante specifice matricei polimerice rămân practic neafectate;

- la atingerea unei anumite concentrații critice, rezistivitatea scade brusc; acest punct este numit *prag de percolație* și reprezintă momentul la care concentrația șarjei conductoare este suficient de mare pentru a crea o rețea conductoare continuă;

- la concentrații de șarjă conductoare mai mari decât concentrația de percolație, rezistența de volum a materialului tinde să scadă puțin cu creșterea concentrației, tinzând către o valoare limită care depinde de natura șarjei conductoare.

În fig 4, se arată o imagine simplificată a proceselor care au loc la tranziția de percolație: la concentrații mici, particulele de șarjă conductoare se comportă ca niște insule conductoare într-o mare de polimer electroizolant. Prin urmare, modificarea conductivității va fi mică, insesizabilă la concentrații foarte mici, deoarece electronii care se mișcă prin compozit întâlnesc în calea lor bariere de material electroizolant. Pe măsura introducerii de noi particule de șarjă conductoare, crescând fracția de volum a umpluturii conductoare, particulele conductoare devin mai aglomerate și tot mai probabil vin în contact una cu cealaltă. În final, la pragul de percolație, majoritatea particulelor vor fi în contact cu cel puțin două particule învecinate, formând astfel un lanț continuu (o rețea tridimensională, de fapt). Sarcinile electrice pot traversa compozitul prin această rețea fără a întâmpina rezistența electrică înaltă a polimerului electroizolant [Rosner 2001, Narkis 1999]. Adăugarea unor cantități suplimentare de șarjă peste pragul de percolație nu va reduce semnificativ rezistența compozitului [Bhattacharya 1986], după cum s-a menționat mai sus.

Curba conductivitate în funcție de concentrație are o formă sigmoidală, demonstrând clar existența unui domeniu relativ îngust al concentrației umpluturii în cadrul căruia o mică creștere a concentrației are ca rezultat o creștere puternică a conductivității. Această creștere implică o schimbare bruscă a stării de dispersie a particulelor, adică coagularea particulelor pentru a forma rețele care să faciliteze conducția electrică prin compozit. Astfel spus, compozitul execută o tranziție de la izolator la conductor. Cantitatea critică de umplutură necesară pentru a realiza o rețea conductoare se numește „*prag de percolație*”.

O problemă importantă în producerea MCPC este concentrația de umplutură, care trebuie să fie cât mai mică posibil, altfel, procesarea devine dificilă, proprietățile mecanice ale compozitelor se înrăutățesc (la concentrații mari), iar costul final este ridicat. Polietilena înalt-conductoare de calitate este într-adevăr un material scump [Gubbels 1995, Pan 2016].

Principalele căi de reducere a conținutului de umplutură conductoare în MCPC sunt legate de natura și caracteristicile celor două componente ale compozitului [Gubbels 1995, Thongruang 2002, Sumita 1992]:

- a) Utilizarea matricelor din polimeri semicristalini. În astfel de polimeri, particulele de umplutură conductoare sunt împinse din regiunile cristaline în cele amorfe, ceea ce conduce la scăderea pragului de percolație.

b)) Utilizarea unor amestecuri de umpluturi în matricea polimerică singulară, în scopul creșterii conectivității interparticule [Thongruang 2002].

c) Utilizarea unor amestec bifazice de doi polimeri nemiscibili ca matrice în MCPC reprezintă o alternativă careia i s-a acordat multă atenție în ultimii 20 de ani [Pan 2016]. S-a observat că amestecurile a doi polimeri nemiscibili pot conduce curentul electric cu mult mai bine decât se prevedea teoretic, prezentând valori ale conductibilității mai mari decât conductibilitățile compozitelor realizate cu matrice individuale, la același conținut de negru de fum [Narkis 1999].

Sunt două condiții care trebuie îndeplinite de către amestecurile de polimeri pentru a fi conductoare la concentrații scăzute de NDF: una privește morfologia de fază a amestecului, iar cealaltă, distribuția neomogenă a umpluturii în amestecul polimeric. Se pot întrevedea două situații: (i) una dintre cele două faze este continuă, iar particulele de NDF trebuie să se găsească în această fază; (ii) cele două faze sunt co-continue, iar umplutura conductoare trebuie să se găsească de preferință în faza minoritară sau la interfață. Sunt așa-numitele situații de „dublă percolare” raportate încă mai de demult în literatură [Sumita 1992]

Exemple de amestecuri polimerice bifazice sunt HDPE/PMMA și PMMA/PP umplute cu NDF [Sumita 1992], HDPE/UHMWPE cu umplutură grafit [Thongruang 2002], PS/PMMA/NDF [Pan 2016]. Aplicarea unui tratament termic în stare topită, la 200 °C, conduce la o creștere suplimentară a conductivității acestor materiale [Pan 2016].

d) O combinație a utilizării de amestecuri de polimeri nemiscibili pentru realizarea matricei și a unor amestecuri binare de particule conductoare, unele dintre acestea prezentând o valoare mare a valorii aspect ratio, cum ar fi de exemplu, sistemul HDPE/UHMWPE/grafit/ CF [Thongruang 2002]. Mecanismul prin care are loc această creștere este numit „dublă percolație în punte” pentru a reflecta rolul CF de punte peste regiunile neconductoare și de creștere astfel a continuității traseelor conductoare.

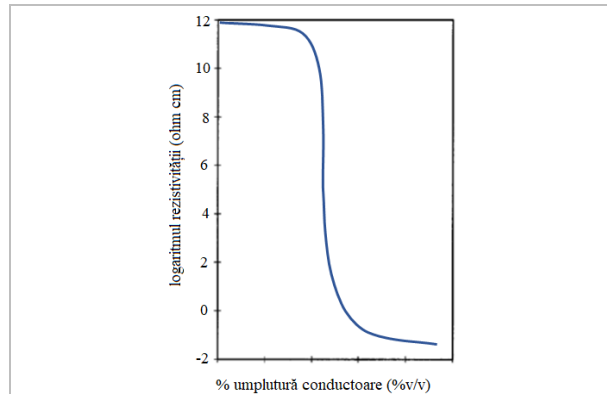


Fig. 3 - Alura generală a dependenței rezistivității de concentrația șarjei conductoare pentru un compozit cu matrice polimerică [v. de exemplu Rosner 2001]

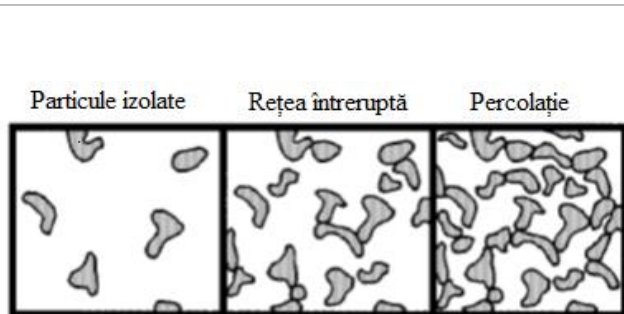


Fig. 4 - Etape în atingerea pragului de concentrație (adaptare după [Rosner 2001])

În afara celor menționate mai sus, pragul de percolație poate fi coborât și prin optimizarea condițiilor de procesare, precum și prin controlul naturii, dimensiunilor, distribuției dimensionale și a porozității umpluturii conductoare [Zhang 2007].

Influența formei particulei

Umpluturile conductoare sunt materiale formate din particule al căror aspect-ratio se află de obicei sub nivelul critic necesar ranforsării, apropiindu-se adesea de valoarea 1:1 [EE.com].

Forma particulelor conductoare joacă un rol critic determinând valoarea concentrației de percolație, specifice unui anumit tip de șarjă conductoare. Cu cât forma particulelor este mai structurată sau mai elaborată, cu atât mai probabil este ca acestea să realizeze contactul electric cu o particulă învecinată, formând în final o rețea continuă. Particulele perfect sferice, care în

mod discutabil sunt cel mai puțin elaborate d.p.d.v al formei, pot necesita încărcări de ordinul a 40 % pentru a realiza pragul de percolare. Particulele de negru de fum sunt mai puțin regulate d.p.d.v. al formei și adesea prezintă ramificații lungi care pornesc din corpul principal al particulei. Aceste umpluturi moderat structurate pot necesita concentrații între 5 și 35 % pentru a atinge pragul de percolație [Sichel 1982], după cum se arată în Fig. 5. În sfârșit, umpluturile cu formă înalt elaborată, cum ar fi fibrele carbon sau cele de oțel inoxidabil pot realiza concentrația critică de percolație la nivele de încărcare mici ale compozitului [Rosner 2001].

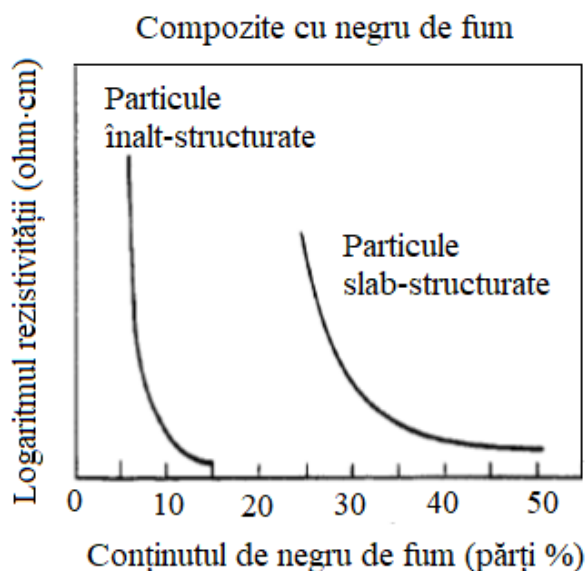


Fig. 5 - Rezistivitatea compozitelor cu negru de fum cu particule înalt- și slab-structurate (adaptare după [Rosner 2001])

Influența naturii (polarității) polimerului

Studiul efectului unor diferite tipuri de matrice polimerice asupra conductivității compozitului în legătură cu pragul de percolație a arătat că polaritatea polimerului poate fi corelată cu concentrația critică, astfel: cu cât polaritatea unui polimer dat este mai mare, cu atât mai mare va fi concentrația critică [Miyasaka 1982]. De asemenea, s-a sugerat că tensiunea superficială a polimerului influențează concentrația critică a fazei conductoare în sensul că pentru valori mari ale tensiunii superficiale, se obțin valori mari ale concentrației critice.

O influență puternică a creșterii concentrației de grupări polare ale unităților structurale asupra reducerii pragului de percolație, s-a observat pentru sistemul EVA/HDPE/NDF în care NDF s-a distribuit preferențial în HDPE [Foulger 1999]. Totuși, Sau și colab. [Sau 1998] au semnalat o tendință contrarie a influenței polarității polimerilor asupra pragului de percolație pentru sistemul EPDM/cauciuc polibutadienic (NBR). În general, EPDM este considerat nepolar, iar NBR - înalt polar. Cu toate acestea, s-a observat pentru EPDM o valoare mare a pragului de percolație, în timp ce pentru NBR, aceasta este considerabil mai mică. Dacă în sistemele (i) EPDM, (ii) NBR și (iii) EPDM/NBR (50/50) s-au utilizat fibre de carbon ca șarjă conductoare, pragurile de percolație au diferit nesemnificativ de la un sistem la altul, indicând o puternică dependență de natura umpluturii conductoare [Sau 1998]

Valori foarte mici ale pragului de percolație, de ordinul a 1 % au fost raportate recent pentru amestecuri nemiscibile de PS și PB, precum și pentru un bloc-copolimer butadien-stirenic (BCP) cu umplutură conductoare CNT (MWCNT) dispersate în polimer prin amestecare în soluție. Deși s-au utilizat și MWCNT funcționalizate (cu n-octadecilamină și polistiren cu grupări terminale monoamină) pentru a crește compatibilitatea umpluturii cu polimerul, doar amestecurile care au conținut nanotuburi nefuncționalizate au prezentat conductivitate electrică (dispersabilitatea CNT s-a îmbunătățit considerabil după funcționalizare, sugerând o interacțiune puternică polimer-umplură, cu efect în reducerea concentrației la interfață). Probele de bloc-

copolimer au prezentat conductivitate electrică la concentrație de 0,1 % CNT nefuncționalizate [Staudinger 2020].

Influența vâscozității polimerului

În esență, influența vâscozității matricei polimerice asupra valorii pragului de percolație poate fi descrisă astfel: cu cât vâscozitatea polimerului care alcătuiește matricea compozitului este mai mare, cu atât valoarea pragului de percolație este mai mare [Zhang 2007].

În cazul particulelor de negru de fum, vâscozitatea mare a polimerului determină valori mari ale forțelor de forfecare la care sunt supuse agregatele conductoare rezultând un grad mărit de destructurare al acestora. În consecință, formarea unei rețele conductoare în matricea polimerică va fi întârziată, procesul având loc la concentrații mai mari.

În cazul fibrelor de carbon, vâscozitatea mare a polimerului conduce la o scădere a valorii aspect ratio pentru fibrele de carbon scurte, inhibând astfel formarea rețelelor conductoare. Astfel, vor fi necesare mai multe fibre pentru a obține un compozit conductor [Sau 1998].

Influența cristalinității polimerului

Natura polimerului constituent al matricei este importantă și prin influența pe care o exercită cristalinitatea: în polimerii semicristalini, așa cum s-a menționat mai sus, agregatele fine de negru de fum tind să se concentreze în regiunea amorfă. În cursul procesului de cristalizare, cea mai mare parte a agregatelor află te în starea lichidă în polimerul cu structură regulată, se vor concentra la suprafața sferulitelor, restul rămânând dispersat uniform în zona amorfă dintre sferulite. De aceea, pragul de percolație în sistemele semicristaline este mai jos decât în polimerii amorfi [Zhang 2007].

Materiale compozite cu efect PTC

O serie de materiale compozite conductoare, cum sunt cele cu matrice din cauciuc natural (NR) și umplutură de negru de fum (CB) prezintă o scădere exponențială cu temperatura a rezistivității, sugerând un mecanism de activare termică a mecanismului care controlează procesul de conducție. Aspectele prezentate mai sus, general valabile pentru materialele compozite conductoare cu matrice polimerică, capătă trăsături speciale în cazul acestor compozite care prezintă un efect de auto-reglare termică, în sensul că, pe lângă factorii sus-menționați, un rol decisiv în funcționalitatea acestor materiale îl joacă temperatura.

Efectul electric observat pentru astfel de compozite a fost numit PTC - adică „*Positive Temperature Coefficient*” (of resistivity). Dependența de temperatură a rezistivității acestei categorii de compozite poate fi exprimată printr-o ecuație de tip Arrhenius [Schwartz 2000]

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta H}{kT}} \quad (1)$$

unde ΔH este energia de activare, T = temperatura, k = constanta lui Boltzmann, iar ρ_0 = factorul pre-exponențial care depinde de structura negrului de fum.

O relație echivalentă a fost propusă pentru conductivitatea electrică în curent continuu (σ_{DC}) [Khissi 2011]:

$$\sigma_{DC} = \frac{A_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

unde E_a = energia de activare, A_0 = factor pre-exponențial, iar restul mărimilor au aceeași semnificație ca și în ecuația (1).

În cazul polimerilor semicristalini cu umpluturi conductoare, cele două efecte și anume, scăderea rezistivității cu temperatura (NTC) și creșterea rezistivității cu temperatura (PTC), pot coexista, efectul PTC fiind astfel atenuat sau mascat complet. Cazul mai sus menționat, al compozitului CB/NR poate fi considerat un efect PTC pur Dacă efectul PTC este slab, efectul NTC se va observa după tranziția de fază (Fig. 6). Aceste efecte se pot corela cu schimbări microstructurale termoindușe ale matricei polimerice, pentru explicarea și interpretarea lor fiind propuse mai multe modele, cum ar fi (i) expansiunea de volum la tranziția de fază, (ii) teoria

traseelor conductoare și (iii) teoria efectului de tunelare [Meyer 1976], dar originea acestor efecte rămâne încă un subiect de discuție [Zhang 2012].

Prezența efectelor PTC determină existența unei categorii speciale de MCPC care prezintă efectul de auto-reglare termică: la o anumită temperatură, specifică polimerului utilizat ca matrice, rezistența electrică a materialului crește brusc cu câteva ordine de mărime, devenind izolator. Ca urmare, curentul electric nu mai traversează materialul și acesta începe să se răcească. De cum începe răcirea, canalele conductoare, întrerupte la temperatură ridicată, se refac și, la un moment dat, condițiile de percolare electrică sunt îndeplinite din nou, materialul reîncepând să conducă curentul electric și, ca urmare, să se încălzească. Ciclurile percolare/depercolare se repetă practic de un număr infinit de ori, materialul funcționând astfel în mod inteligent ca element de încălzire cu efect de auto-reglare termică și de autolimitare la curent și supratensiune. Se poate înțelege astfel că aceste materiale sunt o clasă specială de materiale compozite conductoare capabile, atunci când sunt supuse unei tensiuni electrice, să se încălzească la o anumită temperatură, pe care o pot menține apoi practic constantă pentru un timp practic infinit, demonstrând o anumită inteligență, care este transmisă mai departe diferitelor dispozitive și structuri în care sunt integrate.

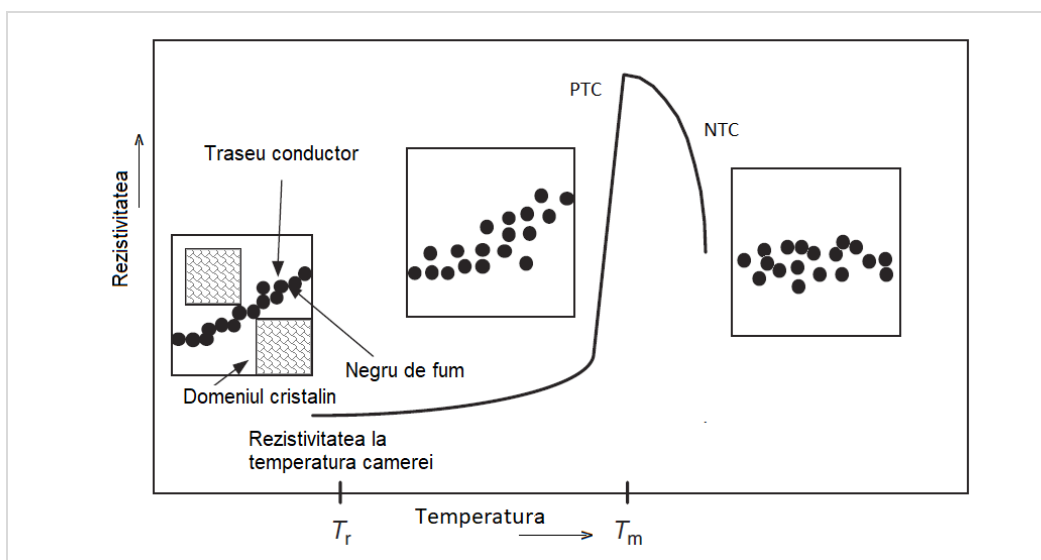


Fig. 6 - Dependența de temperatură a rezistivității unui compozit de tip negru de fum/polimer semicristalin (adaptare după [Makuuchi 2012])

*

Majoritatea materialelor compozite utilizate ca elemente active în construcția cablurilor de încălzire ce efect de autoreglare termică (SRHC) constau din matrice polimerice în care este dispersat un material carbonic conductor. Este cunoscut că există o mare varietate de materiale carbonice, multe dintre ele având conductivitate electrică mare, pe care o pot conferi și matricei polimerice. Exemplele cele mai obișnuite sunt negrul de fum, grafitul, nanotuburile [Makuuchi 2012, Chu 2014 Pan 2016], fibre și microfibre de carbon [Baker 2004] sau diferite amestecuri ale acestora [Setnescu 2018, Nakaramontri 2018, Bokobza 2014, 2015]. Fiecare dintre aceste materiale se prezintă într-o gamă largă de tipuri, determinate de dimensiunile și structura particulelor. Spre exemplu, în cazul nanotuburilor de carbon, s-a menționat existența a 20 de clase cu caracteristici diferite ale rețelelor cristaline și proprietăților.

Pentru aplicații de tipul materialelor structurale sau a elementelor active din clădiri și infrastructura urbană, trebuie avută în vedere, încă de la început, și o anumită eficiență a costurilor materiilor prime. De aceea, soluția tehnică aflată la baza prezentului proiect a urmărit obținerea unor proprietăți electrice corespunzătoare în condițiile utilizării unor materiale cu largă disponibilitate practică, anume negrul de fum și grafitul ca șarje conductoare.

II. Studiu privind parametrii de obținere și condițiile de testare ale materialelor compozite carbonice. Definirea parametrilor pentru realizarea cablului cu efect SRT

Producerea cablurilor cu auto-reglare termică este în esență similară cu cea a cablurilor rezistente la temperatură: o compoziție care conține un polimer semicristalin, o șarjă conductoare (frecvent, negru de fum) și aditivi este extrudată împreună cu doi conductori de cupru.

Condițiile de procesare compozitelor polimerice conductive prezintă o influență ridicată atât asupra morfologiei materialului, cât și asupra distribuției materialului carbonic în materialul compozit, iar controlul acestora este esențial pentru obținerea de proprietăți electro-termice reproductibile [Feller 2003].

Compozitele polimerice conductive sunt compozite cu matrice polimerică în care șarja conductoare trebuie dispersată cât mai uniform pentru a obține proprietăți de conducție adecvate, precum și efectul de auto-reglare. Dispersarea cât mai uniformă a șarjei conductoare în matricea polimerică este considerată un element-cheie al obținerii acestor materiale [Prolongo 2008, Luo 2003]. Această problemă este strâns legată de asigurarea compatibilității între elementele compozitului, o bună compatibilitate asigurând distribuția mai uniformă a sarcinii mecanice între aceste elemente și, prin urmare, bune proprietăți mecanice.

Amestecarea în topitură este o tehnică uzuală de dispersare a particulelor de NDF în matricea polimerică. Forța de forfecare și reologia matricei polimerice pot afecta dispersia particulelor în timpul amestecării, de aceea sunt preferate dispozitivele de amestecare cu forțe de forfecare. În acest tip de procesare, forțele van der Waals slabe între aglomeratele de NDF se pot rupe pentru a forma o dispersie uniformă [Kausar 2017]. De asemenea, solicitările intense la care sunt supuse materialele de umplură în cursul procesului de omogenizare pot duce la modificarea formei și dimensiunilor particulelor conductoare, procese de care trebuie ținut seama în alegerea sistemului de omogenizare și în stabilirea parametrilor de lucru.

Parametrii de proces din timpul extrudării cablurilor, așa cum sunt temperatura de topire, presiunea, viteza de rotire a șneului, tipul matriței utilizate, mediul de răcire, pot afecta proprietățile finale (electrice, mecanice) ale acestora. Adeseori acești parametri de proces sunt predispuși la fluctuații și pot conduce la obținerea de cabluri de calitate slabă, o creștere a costului și timpului de fabricație, precum și risipa de materiale [Adesanya 2020].

*

Cablurile de încălzire sunt utilizate atât în domeniile rezidențial și comercial pentru încălzirea spațiilor interioare, protecția la îngheț a conductelor de apă, degivrarea aleilor și a acoperișurilor) cât și în aplicații industriale specifice, în condiții agresive de mediu, pentru menținerea temperaturii de proces pentru fluidele industriale, exploatarea în siguranță a platformelor petroliere marine la temperaturi scăzute, încălzirea puțurilor de foraj, transportul petrolului etc. Încălzirea prin sisteme de cabluri electrice răspunde competitiv nu numai cerințelor tehnice ci și economice, dar utilizarea eficientă a energiei electrice impune asigurarea unui grad ridicat de izolare termică a clădirilor [Kausar 2017].

Metoda de dimensionare cablurilor se bazează pe procesul de transfer termic care are loc în cadrul sistemului integral, dar care este în conformitate cu rezultatele obținute prin modelarea proceselor de transfer termic complexe, prin radiații între suprafețe și prin convecție între acestea și aer.

ICPE SA are experiență dovedită în obținerea de cabluri electrice, inclusiv în obținerea de cabluri de încălzire (fig. 7) [ST592 2004]. Această construcție (Fig. 7) asigură transferul optim de căldură de la elementul rezistiv către exterior în condiții de stabilitate termică deosebită și deplină electrosecuritate. Sarcina specifică este de cca. 8 W/m pentru încălzire totală sau de cca. 5 W/m pentru încălzire suplimentară, sarcină care asigură temperatura maximă a podelei la 29°C în conformitate cu IEC 13149:1997.

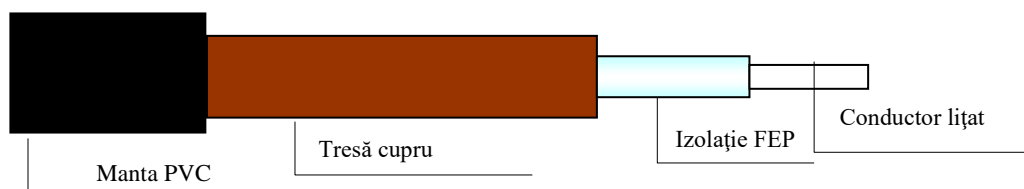


Fig. 7 – Exemplu de cablu de încălzire fără proprietăți de autoreglare termică realizat la ICPE SA [ST592 2004]

Pentru majoritatea clădirilor bine izolate, puterea de 150 W/m^2 este suficientă pentru camerele de zi, însă la băi, unde se cere o temperatură mai ridicată a pardoselii ($30\text{-}33 \text{ }^\circ\text{C}$), se va opta pentru o putere de până la 160 W/m^2 . Cu toate acestea, puterea instalată depinde de structura pardoselii, modul de operare și cerințele utilizatorilor, putând varia între $60\text{-}200 \text{ W/m}^2$ [Fertikov 2019]. Ca regulă generală, la instalarea cablurilor încălzitoare în pardoseală trebuie să se țină seama de recomandările producătorilor privind temperaturile maxime admise de pardoseală.

Dimensionarea izolației termice se realizează pornind de la cunoașterea fluxului termic pe care podeaua trebuie să-l stabilească prin una din fețele sale. Trebuie, de asemenea, să se cunoască și temperaturile mediilor adiacente podelei.

Pentru a aprecia corect starea izolației unui cablu de încălzire este necesar să se cunoască: mărimea inițială a tensiunii de revenire, a curentului de descărcare și a $\text{tg } \delta$. Aceste mărimi depind de proprietățile conductorului și diferă în funcție de fabricantul cablului. Pentru un cablu nou (fără defecte de fabricație) raportul între tensiunea de revenire corespunzătoare tensiunii de încercare $2U_0$ și tensiunea de revenire corespunzătoare tensiunii de încercare U_0 să fie mai mic sau egal cu 2. Rezultatele măsurătorilor pe cabluri noi au arătat ca valorile $\text{tg } \delta$ la $0,1 \text{ Hz}$ ca și la 50 Hz nu depind numai de starea de îmbătrânire a acestora, ci și de tipul de compound folosit la realizarea izolației.

Astfel, izolația unui cablu este îmbătrânită dacă între două diagnosticări succesive [Lin 2017, Fertikov 2019]:

- prezintă puternice nelinearități ale caracteristicilor tensiune de revenire-tensiune de încercare și curent de descărcare - tensiune de încercare;
- valoarea $\text{tg } \delta$ crește (măsurătoarea valorii $\text{tg } \delta$ trebuie făcută la aceeași tensiune și într-un domeniu acceptabil de temperatură);
- raportul între tensiunile de revenire (la $2U_0$ și respectiv la U_0) este mai mare de 3.

Din punct de vedere tehnologic, metoda de obținere a materialului compozit precum și parametrii tehnologici de prelucrare au o influență determinantă asupra proprietăților mecanice.

Construcția cablurilor de încălzire trebuie să respecte prevederile SR EN 60228:2005+AC:2014, IEC 60502-2:2014, SR EN 60811-100:2012+ alte secțiuni. Valori recomandate pentru sarcina admisibilă a cablurilor cu tensiuni nominale U_0/U până la $18/30 \text{ kV}$.

Cablul de încălzire cu proprietăți de autoreglare termică este caracterizat de [OemH 2019]:

- doi conductori paraleli, între care este extrudată o matrice de încălzire semiconductivă cu autoreglare termică. Această matrice trebuie izolată cu un polimer extrudat sau o manta elastomerică, acoperită cu un ecran de împământare metalic continuu care să acopere cel puțin 70% din suprafață și, opțional, o manta exterioară rezistentă la coroziune care conferă, în același timp protecție împotriva umezelii și rezistență mecanică; Mantaua trebuie să prezinte rezistența la UV și factori climatici.

- matricea semiconductivă cu autoreglare termică este realizată din material plastic aditivat cu NDF care prezintă conductivitate electrică la temperaturi joase și este izolatoare la temperaturi ridicate

- cablul de autoreglare trebuie să poată fi suprapus peste el însuși (deși acest lucru ar trebui evitat ori de câte ori este posibil) fără a provoca puncte fierbinți, atunci când suprapunerea este involuntară;

- având o construcție de rezistență paralelă, cablurile de încălzire autoreglabile pot fi tăiate la lungime la fața locului, fără a-i fi afectată pe unitate de lungime;
- trebuie să fie fiabil și rezistent la condiții de mediu, iar instalarea lor trebuie să fie rapidă și simplă.

III. Studiul metodelor de testare a proprietăților electrice ale materialelor compozite carbonice electroconductoare. Definierea metodelor de testare electrică aplicabile cablului cu efect SRT

Utilizarea unor umpluturi semiconductoare sau conductoare, nanometrice sau micrometrică pentru realizarea de compozite cu matrice polimerică conduce la modificări importante ale proprietăților electrice ale compozitelor. Dacă concentrația de umplutură se apropie de valoarea concentrației de percolație, atunci valorile unor proprietăți electrice (conductivitatea și permitivitatea electrică, factorul de pierderi) se pot schimba chiar cu câteva ordine de mărime [Stancu 2013, 2014, 2015].

Pentru fiecare domeniu de utilizare prezintă o importanță mai mare sau mai mică o anumită proprietate electrică. În cazul materialelor compozite carbonice electroconductoare proprietatea esențială este conductivitatea electrică [McLachlan 1990]. În literatura sunt prezentate o serie de modele de determinare a conductivității electrice a compozitelor, prin măsurători efectuate, atât în curent continuu (c.c.) [Stancu 2014, Clingerman 2002], cât și în curent alternativ (c.a.) [Stancu 2015].

Determinarea conductivității electrice în c.c.

Conductivitatea electrică a compozitelor polimerice cu umplutură conductivă depinde, în esență, de valorile concentrației (fracției) de umplere în volum c_v . Pentru valori scăzute ale lui c_v , conductivitatea compozitei ia valori apropiate de cele ale matricei polimerice. Pentru o valoare dată a concentrației de umplutură, cunoscută sub numele de concentrație volumică de percolație (c_{vp}), conductivitatea crește (aproape brusc) cu mai multe ordine de mărime la o creștere foarte redusă a conținutului de umplutură. Prin urmare, concentrația de percolație este aceeași valoare a concentrației de umplutură pentru care se formează o rețea conductoare în interiorul compozitului. Pentru valori ale concentrației de umplutură mai mari decât c_{vp} , conductivitatea crește în continuare, apropiindu-se de cea a materialului de umplutură.

Există mai multe modele care estimează valorile conductivității, pe baza conținutului de umplutură, a proprietăților fizice ale matricei și ale umpluturii, a proprietăților structurale ale compozitelor, a caracteristicilor interfețelor matrice-umplutură, a formelor și dimensiunilor particulelor etc. Acestea pot fi clasificate în patru clase: statistice, termodinamice, geometrice și structurale [Clingerman 2002]. Cele mai utilizate modele aparțin primului grup și sunt modele bazate pe fenomenul de percolare. Printre acestea se evidențiază modelele lui Kirkpatrick [Kirkpatrick 1983], Zallen [Zallen 1983], Bueche [Bueche 1972] și McLachlan [McLachlan 1990], dar toate țin cont doar de conținutul de umplutură și de conductivitățile electrice ale componentelor. Un model îmbunătățit este modelul termodinamic elaborat de Mamunya și colab. [Mamunya 2002], în care pentru estimarea conductivității compozitului cu o concentrație de umplutură c_v mai mare decât c_{vp} , se folosesc relațiile:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_c + \lg \sigma_m - \lg \sigma_p \left(\frac{c_v - c_{vp}}{F - c_{vp}} \right)^k \quad (1)$$

$$k = \frac{Kc_{vp}}{(c_v - c_{vp})^{0.75}} \quad (2)$$

$$K = A - B\gamma_{mf}, \gamma_{mf} = \gamma_m + \gamma_f - 2(\gamma_m / \gamma_f)^{0.5} \quad (3)$$

unde σ reprezintă conductivitatea compozitului, σ_c - conductivitatea la percolație, σ_m - conductivitatea la F , F - valoarea maxima a factorului de împachetare, γ_{mf} - tensiunea interfacială, γ_m - energia de suprafață a matricei polimerice, γ_f - energia de suprafață a materialului de umplură și A și B - constante [Mamunya 2002].

Factorul de împachetare a umplurii F este dat de ecuația:

$$F = \frac{V_f}{V_f - V_p} \quad (4)$$

unde V_f este volumul ocupat de particulele de umplură la cea mai mare valoare a lui F și V_p - volumul ocupat de polimer (spațiul dintre particulele de umplură). Pentru particule sferice monodispersate F este egal cu 0,64.

Pentru valori ale conținutului de umplură mai mici decât cea de percolație, variația conductivității cu concentrația de umplură se poate determina cu relația:

$$\sigma = \frac{b}{(c_p - c_v)^s} \quad (5)$$

unde b este o constantă de material (în funcție de conductivitatea umplurii) și s este exponentul critic corespunzător tranziției conductivității electrice la percolație.

Determinarea experimentală a conductivității electrice în curent continuu se face pe baza curenților de absorbție și de resorbție [Notingher 2008, Taranu 2020]. Astfel, la aplicarea unei tensiuni treapta U_0 pentru durata t_a la bornele unui condensator (având electrozii de suprafața A și dielectricul de grosime g), apare un curent de intensitate $i_a(t)$, numit și curent de absorbție (Fig. 8):

$$i_a(t) = i_i(t) + i_p(t) + i_{ss}(t) + i_c(t) \quad (6)$$

unde $i_i(t)$ este intensitatea curentului de incarcare a condensatorului cu vid, $i_p(t)$ este intensitatea curentului de polarizare, $i_{ss}(t)$ este intensitatea curentului datorat sarcinii spațiale și $i_c(t)$ este intensitatea curentului de conducție la momentul t ($t \in 0 \dots t_a$).

Componenta $i_i(t) = \epsilon_0 \cdot \frac{\partial E}{\partial t}$ se datorează încărcării condensatorului cu dielectric vid (cu permitivitatea ϵ_0) și se anulează foarte rapid. Drept urmare, în cazul măsurătorilor obișnuite, prima parte a curbei $i_a(t)$ din figura 1 nu este înregistrată.

Componenta $i_p(t)$ este data de polarizarea dielectricului (electronică, ionică, de orientare, interfacială), respectiv dată de deplasări foarte mici ale unui număr mare de sarcini legate (electroni, ioni, radicali liberi, molecule polare). Când tensiunea aplicată se anulează, aceste sarcini revin în pozițiile inițiale. Cu cât concentrația de sarcini electrice este mai mare, cu atât $i_p(t)$ este mai mare. O parte importantă a curentului $i_p(t)$ este data de deplasările reduse ale radicalilor liberi și ale moleculelor polare (deplasări de orientare); concentrația de radicali liberi depinde foarte mult de starea de îmbătrânire a dielectricului.

Componenta $i_{ss}(t)$ corespunde deplasării sarcinilor spațiale existente în volumul dielectricului și care pot fi generate în timpul procesului tehnologic (rupturi ale lanțurilor moleculare etc.), degradării în exploatare (termică, electrică, mecanică etc.) și injecției de sarcină la suprafețele electrozilor cu muchii nerotunjite, cu protuberante etc. După anumite intervale de timp, curenții $i_p(t)$ și $i_{ss}(t)$ se anulează.

Componenta $i_c(t)$ corespunde intensității curentului de conducție:

$$i_c(t) = A \cdot \sigma_{cc}(t) \cdot \frac{U_0}{g} \quad (7)$$

unde $\sigma_{cc}(t)$ reprezintă variația în timp a conductivității electrice în CC (S/m).

Curentul de conducție este dat de convecția electronilor și a ionilor. Acesta nu fluctuează mult în timp, din momentul aplicării până la anularea tensiunii, și permite determinarea conductivității dielectricului. Purtătorii de sarcină provin din injecțiile de la electrozi, tunelările banda-banda, ionizarea impurităților etc. Pe de altă parte, concentrația purtătorilor de sarcină depinde și de intensitatea câmpului electric aplicat, de temperatura, radiație, umiditate etc. și este corelată cu îmbătrânirea dielectricului.

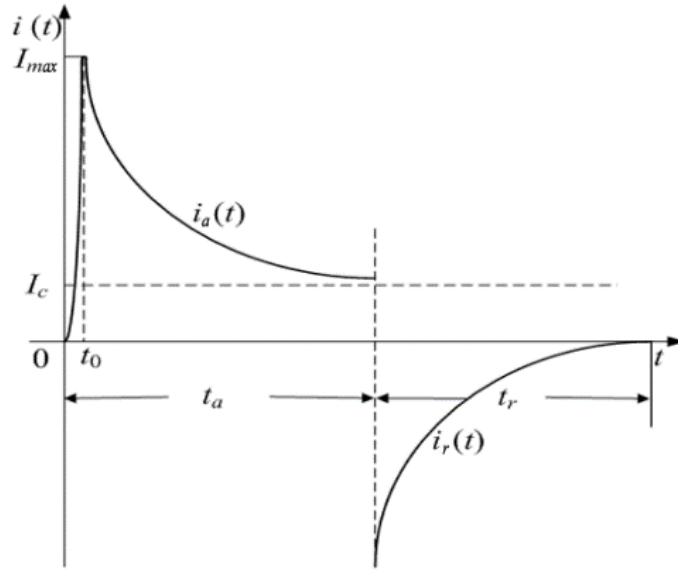


Fig. 8. Variația în timp a intensității curentului i în dielectricul unui condensator la aplicarea unei tensiuni treapta, înainte ($i_a(t)$) și după ($i_r(t)$) anularea tensiunii

Daca se decuplează sursa de tensiune ($U_0 = 0$) și se scurtcircuitază armaturile condensatorului, are loc descărcarea condensatorului iar prin dielectricul său trece un curent tranzitoriu, numit și curent de resorbție, cu intensitatea lui notată cu $i_r(t)$:

$$i_r(t) = i_d(t) + i_{dp}(t) + i'_{ss}(t) \quad (8)$$

unde $i_d(t)$ este intensitatea curentului de descărcare al condensatorului având ca dielectric vidul, $i_{dp}(t)$ este intensitatea curentului de depolarizare și $i'_{ss}(t)$ este intensitatea curentului corespunzător sarcinii spațiale la momentul t (unde $t \in (t_a \dots t_r)$).

Pe durata aplicării tensiunii, o parte din purtătorii de sarcină care generează curentul de sarcină spațială $i_{ss}(t)$ se pot fixa în alte gropi de potențial sau, ajungând la electrozi, sunt neutralizați. Drept urmare, curentul $i'_{ss}(t)$ este mai redus decât $i_{ss}(t)$. Pe de altă parte, reducându-se sarcina spațială se reduce și sarcina separabilă la suprafețele dintre zonele omogene și, deci, și polarizația de neomogenitate (interfacială) și, respectiv, curentul corespunzător acesteia (deci $i_{dp}(t) < i_p(t)$).

Daca tensiunea U_0 are valori reduse (sub 1 kV, în câmpuri electrice slabe), iar durata de aplicare a acesteia este suficient de mare, în cazul sistemelor de izolație uzuale nu se produc transformări importante (degradări chimice notabile) care să modifice concentrația de dipoli electrici sau mărimea sarcinii spațiale. Drept urmare, componentele de polarizare și de sarcină spațială ale curenților de absorbție și de resorbție se pot considera a fi egale, respectiv $i_p(t) = i_{dp}(t)$; $i_{ss}(t) = i'_{ss}(t)$; $i_{a_{desc}}(t) = i_{r_{desc}}(t)$ și $i_c(t)$ se poate scrie sub forma:

$$i_c(t) = i_a(t) - i_r(t) = I_c \quad (9)$$

Conductivitatea electrică σ_{cc} poate fi calculată cu următoarea expresie:

$$\sigma_{cc} = \frac{\epsilon_0}{C_0 \cdot U_0} \cdot I_c \quad (10)$$

sau, în cazul situațiilor în care se cunoaște distanța dintre electrozi g și aria comună a celor doi electrozi, A , cu relația:

$$\sigma_{cc} = \frac{I_c}{U_0} \cdot \frac{g}{A} \quad (11)$$

În general, cum $i_p(t) \neq i_{dp}(t)$; $i_{ss}(t) \neq i'_{ss}(t)$, relația (9) nu este îndeplinită și conductivitatea electrică are o expresie de forma:

$$\sigma_{cc}(t) = \frac{\epsilon_0}{C_0 \cdot U_0} \cdot (i_p(t) + i_{ss}(t) + I_C - i_{dp}(t) - i'_{ss}(t)) \quad (12)$$

unde cei doi curenți de încărcare $i_i(t)$ și de descărcare $i_d(t)$ se anulează foarte rapid ($\rightarrow 0$).

Se observa ca $\sigma_{cc}(t)$ are doua componente: o componentă variabilă în timp $\sigma_{cc_{var}}(t)$, care tinde la zero pentru intervale de timp mari si care este corespunzătoare curenților de polarizare si de sarcina spatia si o componenta constanta in timp σ_0 , corespunzătoare curențului de conducție permanent, $I_C = i_c(t)$:

$$\sigma_{cc}(t) = \sigma_{cc_{var}}(t) + \sigma_0 \quad (13)$$

cu

$$\sigma_{cc_{var}}(t) = \frac{\epsilon_0}{C_0 \cdot U_0} \cdot (i_p(t) + i_{ss}(t) - i_{dp}(t) - i'_{ss}(t)) \quad , \quad \text{cu } \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma_{cc_{var}}(t) = 0 \quad (14)$$

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon_0}{C_0 \cdot U_0} \cdot I_C \quad (15)$$

Ținând cont de expresia lui I_C din (9) si a lui σ_{cc} din (12) si (13), conductivitatea electrică se calculează cu relația:

$$\sigma_{dc}(t) = \frac{1}{\rho_v} = \frac{i_a(t) - i_r(t)}{U_0} \cdot \frac{l}{S}; \quad (16)$$

Determinarea experimentală a curenților de absorbție/resorbție se poate face în laborator cu un electrometru Keithley 6517 prevăzut cu o celulă de măsură Keithley 8009 în care se introduc eșantioanele supuse testării.

Pentru măsurarea curenților de absorbție/resorbție se utilizează minimum 15 eșantioane plane cu dimensiunile 100x100x (0,2...2) mm³. Se efectuează următorii pași :

1. Condiționarea eșantioanelor. Eșantioanele se condiționează termic într-o etuvă cu circulație de aer, la 60 °C, timp de 48 ore ;

2. După condiționare se măsoară grosimile eșantioanelor. Se fac măsurători în 5 puncte (în vecinătatea colțurilor și in centru) și se determina grosimea medie (ca medie aritmetica a celor 5 măsurători) ;

3. Se aleg 10 eșantioane cu grosimile cele mai apropiate (diferențe de pana la 5 %) ;

4. Se curata suprafețele eșantioanelor cu un solvent organic și se introduc într-o etuvă la temperatura camerei (30 °C) pentru minimum 12 ore;

5. Se introduce, pe rând, fiecare eșantion în celula de măsură, se măsoară curenții de absorbție/resorbție la 1 min și la 10 min. de la aplicarea tensiunii și se calculează conductivitatea electrică. Tensiunea aplicată poate avea valori între 1 și 100 V;

6. Se prelucrează rezultatele : se calculează conductivitatea medie ca media aritmetica a celor 10 rezultate, se calculează abaterile standard și se elimină rezultatele aberante;

7. Se depolarizează eșantioanele prin introducerea fiecăruia între 2 placi metalice care se pun in scurtcircuit ;

8. Se curăța suprafețele eșantioanelor, se introduc in etuva, se crește temperatura cu 10 cu °C și se mențin 12 ore ;

9. Se măsoară curenții de absorbție/resorbție și se determină valoarea conductivității electrice pentru noua valoare a temperaturii (ca la 30 °C) ;

10. Se continua măsurătorile până la 70 °C ;

11. Pe tot parcursul măsurătorilor se măsoară umiditatea (care se păstrează, pe cat posibil, constantă).

Determinarea conductivității electrice în c.a.

Pe baza curențului de resorbție $i_r(t)$ se determina functia de raspuns dielectric în timp a eșantionului aflat între armaturile condensatorului la tensiunea U_0 . Pentru determinarea răspunsului dielectric în frecvență și, respectiv a conductivității de ca, se utilizează metoda transformatei Fourier [Badicu 2009]. Astfel, daca, la momentul t_0 , se aplică unui dielectric un

câmp electric de intensitate $E_0(t) = E_0 \cdot 1(t)$ (Fig. 9), răspunsul dielectricului la momentul $t \geq t_0$ este polarizația $P(t)$:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi(t) 1(t) E_0 \quad (17)$$

în care $\chi(t)$ este susceptivitatea electrică, ε_0 este permitivitatea vidului și $1(t)$ este funcția treaptă unitate.

Considerând că se aplică un câmp electric treaptă, polarizația corespunzătoare proceselor de polarizare rapidă a dielectricului (electronică și ionică) la valoarea $P(t) = P(t_0) = P_\infty$. Pentru valori foarte mari ale lui t polarizația devine constantă în timp, respectiv $P(t \rightarrow \infty) = P_s$ (fig. 9) și poate fi scrisă cu una din formele (18) sau (19) în care $g(t)$ este o funcție crescătoare și monotonă:

$$P(t) = P_\infty + (P_s - P_\infty) \cdot g(t - t_0) \quad (18)$$

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi_\infty - (\chi_s - \chi_\infty)] \cdot g(t - t_0) \cdot E_0 \quad (19)$$

În cazul unui câmp electric variabil în timp $E(t)$, dependența de timp a polarizației $P(t)$ este dată (prin utilizarea integralei Duhamel) de ecuația:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi_\infty E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - \tau) E(\tau) d\tau, \quad (20)$$

unde $f(t)$ este funcția de răspuns dielectric (funcție monotonă și crescătoare):

$$f(t) = (\chi_s - \chi_\infty) \cdot \frac{\partial g(t)}{\partial t} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\partial g(t)}{\partial t} \quad (21)$$

Câmpul electric $E(t)$ generează o densitate totală de curent $j(t)$ care poate fi scrisă ca sumă a curenților de conducție și de deplasare:

$$j(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 \frac{\partial E(t)}{\partial t} + \frac{\partial P(t)}{\partial t} \quad (22)$$

$$j(t) = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty \delta(t) + f(t)] \cdot E(t) \quad (23)$$

în care σ_0 reprezintă conductivitatea de curent continuu.

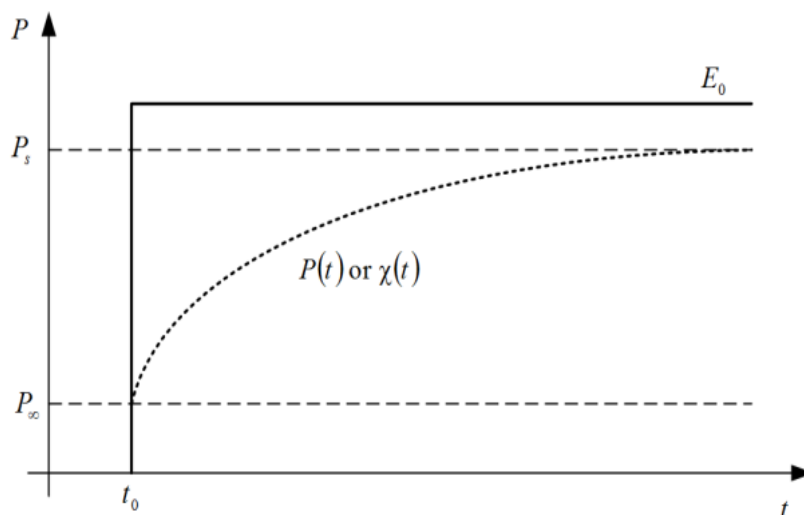


Fig. 9 Polarizația electrică rezultată la aplicarea unui câmp electric de intensitate E_0 .

Trecerea analitică din domeniul timp în domeniul frecvență se poate face cu ajutorul transformatei Fourier, rescriind relațiile (20) și (22) și presupunând că procesele de polarizare sunt instantanee:

$$j(t) = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 \frac{dE(t)}{dt} + \varepsilon_0 \frac{d}{dt} \int_0^t f(t-\tau) E(\tau) d\tau, \quad (24)$$

în care $j(t) \rightarrow j(p), E(t) \Rightarrow E(p), E'(t) \rightarrow pE(p), f(t) \Rightarrow F(p)$ și considerând convoluția ultimului termen din aceasta ecuație, rezulta:

$$j(p) = \sigma_0 E(p) + \varepsilon_0 pE(p) + \varepsilon_0 pF(p)E(p), \quad (25)$$

în care p este operatorul Laplace, iar $p = i\omega$.

$$\underline{j}(\omega) = \underline{E}(\omega) [\sigma_0 + i\omega\varepsilon_0 (I + \underline{F}(\omega))]. \quad (26)$$

Funcția $\underline{F}(\omega)$ reprezintă transformata Fourier a funcției de răspuns dielectric $f(t)$ sau susceptivitatea electrică:

$$\underline{\chi}(\omega) = F(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (27)$$

Din (26) și (27) rezulta:

$$\underline{j}(\omega) = \{ \sigma_0 + \varepsilon_0 \omega \chi''(\omega) + i\omega\varepsilon_0 [1 + \chi'(\omega)] \} \cdot E(\omega) \quad (28)$$

$$\underline{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - i\varepsilon_r''(\omega) = (1 + \chi'(\omega)) - i\chi''(\omega) \quad (29)$$

Cu ajutorul relațiilor (27)-(29) se pot determina componentele permitivității relative complexe (ε_r' și ε_r''), factorul de pierderi dielectrice $\text{tg}\delta$ și componentele conductivității complexe (σ' și σ''):

$$\varepsilon_r'(\omega) = 1 + \chi'(\omega) = 1 + \int_0^{+\infty} f(t) \cos(\omega t) dt \quad (30)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega\varepsilon_0} + \chi''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega\varepsilon_0} + \int_0^{+\infty} f(t) \sin(\omega t) dt \quad (31)$$

$$\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}. \quad (32)$$

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r'', \quad \sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r' \quad (33)$$

în care ω reprezintă pulsația câmpului electric.

În prezent, nu există instalații experimentale care să poată separa pierderile datorate conducției de pierderile datorate polarizării. Din acest motiv, apar diferențe între partea imaginară a permitivității relative complexe măsurată și mărimea ε_r'' definită în relația (30). Pentru a compensa aceste diferențe, relația (31) a fost completată cu termenul $\sigma_0 / \omega\varepsilon_0$.

Conductivitatea de curent alternativ σ_{ca} corespunde energiei disipate în procesele de relaxare dielectrică și nu este legată de cea de curent continuu σ_0 (care corespunde transportului de sarcină electrică) și se poate determina cu relația:

$$\sigma_{ca}(\omega) = \sigma'(\omega) - \sigma_0. \quad (34)$$

Pentru determinarea experimentală a componentelor permitivității relative complexe (ε_r' și ε_r''), a conductivității complexe (σ' și σ'') și a factorului de pierderi ($\text{tg}\delta$) se utilizează un spectrometru dielectric (analizor de impedanță) NOVOCONTROL.

Definirea metodelor de testare electrică aplicabile cablului cu efect SRT

Cablul cu efect SRT se va testa în conformitate cu recomandările din IEC 62631-3 (pentru materialele izolatoare) și IEC 60800-07 [IEC60800].

Determinarea rezistenței electrice a materialului compozit;

Rezistența electrică a stratului din material se determină pentru valori ale temperaturii cuprinse între 30 °C și 70 °C. Pentru aceasta se utilizează 7 eșantioane de cablu cu efect SRT, cu lungimea de 3 m.

1. Pregătirea eșantioanelor. La ambele capete ale eșantionului se înlătură, pe o lungime de 20 cm, straturile exterioare conductoarelor. Două din capetele conductoarelor se izolează, iar celelalte se vor lega la echipamentul Keithley 6517;

2. Se introduce primul eșantion într-o etuva cu temperatura reglabilă și se leagă capetele neizolate la echipamentul Keithley 6517;

3. Se crește temperatura etuvei la 30 °C și se aplică tensiunea de măsurare U (între 1 și 300 V, cc);

4. Se măsoară (cu Keithley 6517) curentul de absorbție I_a ;

5. Se calculează rezistența stratului de compozit R cu relația:

$$R = U/I_a$$

6. Se măsoară valorile rezistenței R pentru celelalte eșantioane și se calculează valoarea medie a rezistenței (R_{med}) ca medie aritmetică a celor 7 valori. Se calculează abaterile față de valoarea medie și se elimină eventualele valori aberante;

7. Se reiau măsurătorile pentru următoarele valori ale temperaturii, respectiv 40, 50, 60 și 70 °C.

Determinarea rezistenței de izolație

Rezistența de izolație a cablului cu efect SRT se determină în conformitate cu recomandările IEC 60800-2009. Pentru aceasta se utilizează trei eșantioane din cablu cu lungimea minimă de 5 m. Se îndepărtează straturile exterioare ale conductoarelor pe o lungime de 20 cm, iar capetele conductoarelor se pun în scurtcircuit. Se introduce fiecare eșantion într-un vas de sticlă cu apă prevăzut cu un încălzitor și un regulator de temperatură. Rezistența trebuie măsurată între conductoarele conectate împreună și mantaua metalică, ecran, tresă sau un înveliș conductor electric echivalent.

1. Se crește temperatura apei la valoarea de 60 °C și se menține 2 h;

2. De la o sursă de cc se aplică o tensiune U de 1000 V între conductoare și electrodul aflat în apă;

3. Cu un mili sau microampermetru se măsoară curentul absorbit I_a la 1 minut și 10 minute;

4. Se calculează rezistența de izolație între conductoare și manta (apa) R_{iz} cu relația

$$R_{iz} = U/ I_a$$

5. Se determină valorile rezistenței de izolație și pentru celelalte 2 eșantioane și se face media aritmetică a rezultatelor. Dacă între valorile lui R_{iz} apar diferențe de peste un ordin de mărime, se reiau măsurătorile pe alte trei eșantioane.

6. Rezistența de izolație măsurată la o tensiune de 1000 V cc, aplicată timp la 1 minut (cu polul pozitiv la apă) nu trebuie să fie mai mică de 50 MΩ.

Încercarea la tensiunea de ținere

Încercarea la tensiunea de ținere a cablului cu efect SRT se efectuează, conform IEC 60800 – 2009, tensiunea aplicându-se între un conductor sau amândouă și mantaua polimerică conectată la pământ. Se folosește un eșantion de cablu de 5 m lungime introdus într-un vas de sticlă umplut cu apă, electrodul de apă fiind legat la pământ.

1. Tensiunea aplicată este sinusoidală cu valoarea efectivă $U_i = 2000 \text{ V}$;
2. Durata aplicării tensiunii este de 5 min.
3. Tensiunea de încercare trebuie crescută gradual, iar valoarea prescrisă este atinsă într-un timp de 2s până la 10s
4. În acest interval de timp eșantionul nu trebuie să se străpungă;
5. Se efectuează și o încercare de rutină pe cabluri, la 2,5 kV c.a. timp de 1 minut sau 3,5kV c.c. timp de 1 minut. În aceste intervale de timp cablul nu trebuie să se străpungă.

DISEMINARE

Activitatea de diseminare a proiectului cu titlul ”CABLU DE ÎNCĂLZIRE CU AUTOREGLARE TERMICĂ PENTRU ÎNCĂLZIREA LOCUINTELOR ȘI PREVENIREA FORMĂRII GHETII PE SUPRAFETELE ADIACENTE CLĂDIRILOR” a constat în realizarea web-sitului de prezentare a proiectului, atât la Coordonatorul proiectului – INCDIE ICPE-CA, cât și la Partenerul 1 – ICPE-SA:

- <http://www.icpe-ca.ro/cablu-de-incalzire-cu-autoreglare-termica-pentru-incalzirea-locuintelor-si-prevenirea-formarii-ghetii-pe-suprafetele-adiacente-cladirilor-acronim-smarthc/>

- www.icpe.ro/smarthc

BIBLIOGRAFIE

Adesanya 2020 – A. Adesanya, A. Abdulkareem, Adesina L.M. Predicting extrusion process parameters in Nigeria cable manufacturing industry using artificial neural network. *Heliyon* 6(7), e04289 (2020)

Badicu 2009 - L.V. Badicu, P.V. Notingher, L.M. Dumitran, G. Tanasescu, D. Popa, Use of Dielectric Spectroscopy to Estimate the Condition of Cellulose-Based Insulation, *Journal of Electrical and Electronics Engineering*, 2(1), 7-12 (2009)

Baker 2004 - A.M.M. Baker, J. Mead: Thermoplastics, in: C.A. Harper: *Plastics, Elastomers and Composites*. IVth Ed. Mc Graw-Hill, Ch. 1 (2004)

Bhattacharya 1986 - S. Bhattacharya, *Metal-Filled Polymers*. New York: Marcel Dekker, p. 172 (1986)

Bokobza 2014 - L. Bokobza, Enhanced electrical and mechanical properties of multiwall carbon nanotube rubber composites, *Polym. Adv. Technol* 23, 1543–1549 (2012)

Bokobza 2015 - L. Bokobza, Jean-Luc Bruneel, Michel Couzi, Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites, *C* 1, 77-94 (2015)

Brydson 1995 - J.A. Brydson: *Plastics Materials*, 6/e, Butterworth-Heinemann, Oxford, 130–141 (1995)

Bueche 1972 - F. Bueche, Electrical resistivity of conducting particles in an insulating matrix, *J. Appl. Phys.*, 43(11), 4837-4389 (1972)

Chen 2017 - J. Chen, X. Cui, K. Sui et al: Balance the electrical properties and mechanical properties of carbon black filled immiscible polymer blends with a double percolation structure. *Composites Science and Technology* 140, 99 – 105 (2017)

Chu 2014 - H. Chu, Z. Zhang, Y. Liu, J. Leng: Self-heating fiber reinforced polymer composite using meso/macropore carbon nanotube paper and its application in deicing. *Carbon* 66, 154-163 (2014)

Clingerman 2002 - M. L. Clingerman, J. A. King, K. H. Schulz, J. D. Meyers, Evaluation of Electrical Conductivity Models for Conductive Polymer Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 83 (6), 1341-1356 (2002)

Deng 2014 - H. Deng, L. Lin, M. Ji, S. Zhang et al: Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Prog Polym Sci* 39(4): 627-655 (2014)

Dong 2004 - X.M. Dong, R.W. Fu, M.Q. Zhang et al: Electrical resistance response of carbon black filled amorphous polymer composite sensors to organic vapors at low vapor concentrations. *Carbon* 42(12): 2551-2559 (2004)

Edenbaum 1992 - J. Edenbaum: *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, Ed. Van Nostrand Reinhold, Springer New York p. 615 (1992)

EE.com - <https://www.evaluationengineering.com/home/article/13001136/all-about-esd-plastics> accesat noiembrie 2020

Feller 2003 – J.F. Feller. Conductive Polymer Composites: Influence of Extrusion Conditions on Positive Temperature Coefficient Effect of Poly(butylene terephthalate)/Poly(olefin)–Carbon Black Blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 2151-2157 (2004)

Fertikov 2019 – M.G. Fertikov, I. Ya. Dyatlov, N.M. Trufanova. Studying Thermal Behavior in Various Configurations of a Heating Cable. *Russian Electrical Engineering*, 89, 633-636 (2018)

IEC60800 - ***IEC 60800-07, Heating cables with a rated voltage of 300/500 V for comfort heating and prevention of ice formation, (2009)

Kausar 2017 – A. Kausar. Contemporary applications of carbon black-filled polymer composites: An overview of essential aspects. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 34 (3), 256-299 (2017)

Kirkpatrick 1983 - S. Kirkpatrick, *Percolation and Conduction*, *Rev. Mod. Phys.*, 45 (4), 574-588 (1973)

Lin 2017 – L.Lin, Research on low temperature environment self-regulating heating cable actively intervene in temperature field of the concrete curing, Conference Paper: International Conference on Clean Water, Air and Soil, DOI: 10.26480/cleanwas.01.2017.24.26 (2017)

Luo 2003 - J.J. Luo, I.M. Daniel: Characterisation and modeling of mechanical behaviour of polymer/clay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **63(11)**:1607–1616 (2003)

Makuuchi 2012 - K. Makuuchi, S. Cheng, *Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications*. John Wiley & Sons Ch 6 (2012)

Mamunya 2002 - Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis and E.V. Lebedev, Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metalpowders, *Europ. Polym. J.*, 38, 1887–1897 (2002)

McLachlan 1990 - D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham, Electrical Resistivity of Composites, *Journal American Ceramic Society*, 73 (8), 2187–2203 (1990)

Meyer 1974 - J. Meyer: Stability of Polymer Composites as Positive-Temperature-Coefficient Resistors *Polym. Eng. Sci.* **14(10)** 706 - 716 (1974)

Miyasaka 1982 - K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima et al. *J Mater Sci* **17**1610 - 1616 (1982)

Nakaramontri 2018 - Y. Nakaramontri, C. Kummerlöwe, N. Vennemann, S. Wisunthorn, S. Pichaiyut, C. Nakason, Effect of bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) on properties of carbon nanotubes and conductive carbon black hybrid filler filled natural rubber nanocomposites. *eXPRESS Polymer Letters* 12, 867–884 (2018)

Narkis 1999 - M. Narkis, G. Lidor, A. Vaxman, L. Zuri: Innovative ESD thermoplastic composites structured through melt flow processing. *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.* 23(4) 239-245 (2000)

Notingher 2008 - P. V. Notingher et al., Influence of the Ageing State of Insulation Systems on Absorption/Resorption Currents, *Rev. Roum. Sci. Techn. – Électrotechn. Énerg.*, 23(2) 163–177 (2008)

Oem.com - <https://oemheaters.com/topic/self-regulating> accesat Noiembrie 2020

- Pan 2016** - Y. Pan, X. Liu, X. Hao: Enhancing the electrical conductivity of carbon black-filled immiscible polymer blends by tuning the morphology *Eur. Polym. J.* **78** 106 - 115 (2016)
- PCN 1999** - PeroChemical News (PCN), weekly, William F. Bland Company, Chapel Hill, North Carolina, 1998 and 1999
- Prolongo 2008** - G. Prolongo, M. Burón, M.R. Gude, R. Chaos-Morán, M. Campo, A. Ureña: Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **68** 2722–2730 (2008)
- Rosner 2001** - R.B. Rosner: Conductive Materials for ESD Applications: An Overview. *EEE Trans. Device Mater. Rel.*, **1(1)** 9-16 (2001)
- Sau 1998** - K.P. Sau, T.K. Chaki, D. Khastgir: Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend. *Polymer* **39(25)** Pages 6461-6471 (1998)
- Setnescu 2018** - Compozit Electroconductor cu Efect de Auto-Reglare Termică și Procedeu de Obținere a Acestuia. CBI (RO) OSIM A/01053, 05.12.2018 (2018)
- Sichel 1982** - E. Sichel, Ed., *Carbon Black-Polymer Composites*. New York: Marcel Dekker, p. 53. (1982)
- ST592 2004 - ST 592-2004: Cabluri de încălzire electrica, ICPE SA
- Stancu 2013** - C. Stancu, P.V. Notingher, Electrical Conductivity of Polyethylene-Neodymium Composites, Proceedings of 8th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE 2013), Bucharest, 23-25 May, Paper MATEL 1, 1-6 (2013)
- Stancu 2014** - C. Stancu, P.V. Notingher, D. Panaitescu, V. Marinescu, Dielectric Losses in Polyethylene/Neodymium Composites, Proceedings of 14th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM 2014), Brasov, Romania, 223-230 (2014)
- Stancu 2015** - C. Stancu, P.V. Notingher, Electromagnetic Properties of Polyethylene-Neodymium Composites, 17th International Symposium Materials, Methods & Technologies (MMT), June 7-11, 2015, Elenite Holiday Village, Bulgaria, Journal of International Scientific Publications: *Materials, Methods & Technologies*, Vol. 9, 488-508 (2015)
- Statistic 2020** - <https://www.statista.com/statistics/944471/global-market-value-of-composites/> accesat noiembrie 2020
- Staudinger 2020** - U. Staudinger, L. Jakisch, L. Hilbig: Dispersion and Localization Behavior of Modified MWCNTs in Immiscible Polymer Blends of Polystyrene and Polybutadiene and in Corresponding Nanostructured Block Copolymers. *J. Compos. Sci.* **4**, 40 (2020)
- Sumita 1992** - M. Sumita, K. Sakata, Y. Hayakawa, et al: Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid Polym. Sci.* **270(2)**, 134 - 139 (1992).
- Taranu 2020** - L.V. Taranu, Acumularea si efectele sarcinii spatiale in jonctiunile cablurilor de cc, Teza de doctorat, Universitatea Politehnica din Bucuresti, (2020) (manuscris).
- Thongruang 2002** - Thongruang W., Spontak R., Balik C. M.: Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study. *Polymer*. **43** 3717 -3 725 (2002)
- Zallen 1983** - R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York (1983)
- Zhang 2012** - Zhang Yi-C, Dai K., Pang H. et al: Temperature and Time Dependence of Electrical Resistivity in an Anisotropically Conductive Polymer Composite with in situ Conductive Microfibrils *J. Appl. Polym. Sci.* **124**, 1808–1814 (2012)

Director Proiect,
Dr. Chim. Marius LUNGULESCU

