

# PROPRIETĂȚI ANTI-ÎMBĂTRÂNIRE ALE NANOCOMPOZITELOR LDPE-TiO<sub>2</sub>

Laura ENACHE<sup>1</sup>, Florin CIUPRINA<sup>1</sup>

<sup>1,2</sup>Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București  
laura@elmat.pub.ro<sup>1</sup>, florin@elmat.pub.ro<sup>2</sup>

**Rezumat.** În această lucrare este prezentată o analiză experimentală prin spectroscopie dielectrică a influenței nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra proprietăților electrice ale polietilenei de joasă densitate (low density polyethylene – LDPE), care determină întârzierea îmbătrânirii polimerului solicitat termic. Rezultatele obținute arată că, atât partea reală a conductivității complexe cât și tangenta unghiului de pierderi dielectrice ale nanocompozitului LDPE-TiO<sub>2</sub> analizat, scad timp de o lună sub acțiunea solicitărilor termice la 90 °C, în timp ce valorile acestor proprietăți cresc imediat după aplicarea solicitărilor termice asupra LDPE fără nanoparticule.

## 1. INTRODUCERE

Dezvoltarea tehnologică din ultimii ani a condus la prezența dispozitivelor, echipamentelor și instalațiilor alimentate și/sau acționate electric în toate domeniile și aspectele vieții moderne, de la calculatoare și telefoane mobile, până la automobile (electrice sau nu) și aparatură medicală de ultimă generație. Buna funcționare a acestor echipamente este asigurată deopotrivă de materialele conductoare, semiconductoare și izolatoare din punct de vedere electric. Sistemele de izolație moderne, în marea lor majoritate bazate pe materiale polimerice, trebuie să aibă performanțe ridicate un timp cât mai îndelungat, deoarece ele sunt cele care dictează durata de viață a echipamentelor electrice. Astfel, în cazul mașinilor electrice, deși sistemul de izolație este o componentă pasivă, alegerea unui anumit tip de material influențează semnificativ răcirea și, implicit, performanța mașinilor și echipamentelor electrice din care acestea fac parte. Pentru a prelungi durata de viață a mașinilor și echipamentelor electrice și a reduce costurile lor de întreținere, este esențială dezvoltarea de materiale izolatoare, cu proprietăți anti-îmbătrânire, capabile să reziste un timp îndelungat solicitărilor termice înregistrate în timpul funcționării [1-3].

În studiul de față se analizează efectul îmbătrânirii termice asupra proprietăților electrice ale nanocompozitelor LDPE/TiO<sub>2</sub> în comparație cu proprietățile electrice ale LDPE pur. Efectele anti-îmbătrânire ale nanoparticulelor de dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>) precum îngreunarea formării radicalilor liberi și capacitatea de disipare a căldurii, sunt cunoscute, și astfel, în numeroase studii, TiO<sub>2</sub> a demonstrat că poate îmbunătăți semnificativ stabilitatea termică a polietilenei [4-7]. Deși efectul stabilizator al nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> asupra degradării termice a polimerilor este bine cunoscut, studiile privind comportamentul în timp al acestor nanocompozite, în special în condiții reale, sunt încă insuficiente. Acest lucru este valabil și pentru nanocompozitul LDPE/TiO<sub>2</sub>, ale căror proprietăți anti-îmbătrânire, necesită cercetări mai aprofundate pentru a putea fi exploatate pe scară largă în aplicații industriale [8].

În această lucrare este prezentată o analiza prin spectroscopie dielectrică de impedanță a părții reale a conductivității complexe și a factorului de pierderi ale unui nanocompozit LDPE/TiO<sub>2</sub>, în gama de frecvențe 10 mHz - 1 MHz și într-un interval de temperatură cuprins între 30 și 70 °C, pentru a evalua influența adăugării de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> în polietilenă asupra rezistenței polimerului la solicitări termice la temperatura de 90 °C.

## 2. MATERIALE ȘI METODĂ EXPERIMENTALĂ

### 2.1 Materiale

Materialele utilizate pentru acest studiu au fost polietilena de joasă densitate și nanocompozitul pe bază de polietilena de joasă densitate cu nanoumpluturi de dioxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ). Pentru compatibilizarea și omogenizarea amestecului de nanocompozit, matricea de polietilenă de joasă densitate a fost amestecată cu 5% anhidridă-maleică (AM-PE). Concentrația masică de nanoumplură de dioxid de titan din nanocompozit a fost de 5%, iar nanoparticulele au avut un diametru mediu de 15 nm. Metoda de obținere a fost metoda amestecului direct și s-a utilizat o instalație de tip Brabender LabStation.

### 2.2 Metodă experimentală

Partea reală a conductivității complexe și factorul de pierderi dielectrice ale polietilenei pure și ale nanocompozitului LDPE/ $\text{TiO}_2$  au fost obținute prin spectroscopie dielectrică (SD) folosind un analizor de frecvență de tip ALPHA-A Analyzer de la Novocontrol și o celulă de măsură ZGS. Plaja de frecvență utilizată a fost  $10^{-2}$  -  $10^6$  Hz și au fost testate prin SD câte două eșantioane sub formă de discuri cu diametrul de 30 mm din fiecare material. Măsurătorile au fost efectuate la diferite temperaturi (30 °C, 50 °C și 70 °C) având o perioadă de stabilizare de 10 minute înainte de măsurătoarea propriu-zisă de la fiecare temperatură.

Pentru a evidenția proprietățile anti-îmbătrânire ale nanocompozitului LDPE/ $\text{TiO}_2$  față de LDPE fără nanoparticule, măsurările prin spectroscopie dielectrică asupra ambelor materiale testate au fost efectuate atât în starea inițială, cât și după îmbătrânirea termică. Eșantioanele testate au fost îmbătrânite termic la 90 °C, în mai multe cicluri de îmbătrânire, într-un cuptor cu circulație forțată de aer Caloris-ECv-100, așa cum se poate observa în Tabelul 1.

Tabelul 1.  
Modul de îmbătrânire termică.

	LDPE/ $\text{TiO}_2$ [zile]	LDPE [zile]
Primul ciclu de îmbătrânire	13	16
Al doilea ciclu de îmbătrânire	27	49
Al treilea ciclu de îmbătrânire	67	-

## 3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

În Fig. 1 sunt prezentate variațiile cu frecvența ale părții reale ( $\sigma'$ ) a conductivității complexe și ale tangentei unghiului de pierderi ( $\text{tg } \delta$ ) pentru polietilena pură și pentru nanocompozitul LDPE/ $\text{TiO}_2$  la temperatura de 30 °C, în starea inițială și după îmbătrânirea termică. Analizarea celor două mărimi oferă o imagine clară asupra comportamentului electric și asupra proprietăților anti-îmbătrânire ale nanocompozitului LDPE/ $\text{TiO}_2$ .

Din punct de vedere al spectrului tangentei unghiului de pierderi, în Fig. 1 (b) și (d) se poate observa că atât polietilena, cât și nanocompozitul prezintă un comportament dielectric similar cu cel raportat anterior [7, 9, 10]. Pentru polimerul pur sunt vizibile două relaxări dielectrice de tip  $\alpha$ , ambele amplificate de prezența anhidridei maleice din amestec: o relaxare principală în zona amorfă la o frecvență de aproximativ 10 Hz și o relaxare secundară în zona cristalină la frecvențe mai mici,  $10^{-2}$  Hz. Adăugarea de nanoparticule vine cu o creștere a mobilității lanțurilor polimerice în apropierea interfeței cu nanoparticulele și în plus cu o relaxare la frecvențe înalte atribuită mișcărilor locale ale grupurilor laterale și moleculelor de apă absorbite de nanocompozit [7, 9, 10]. Atunci când are loc o relaxare dielectrică, dipolii se

rearanjează, ceea ce conduce, de asemenea, la o creștere temporară a conductivității electrice. Această creștere se manifestă ca un vârf în spectrul de conductivitate, așa cum se poate observa în Fig. 1 (a) și (c).

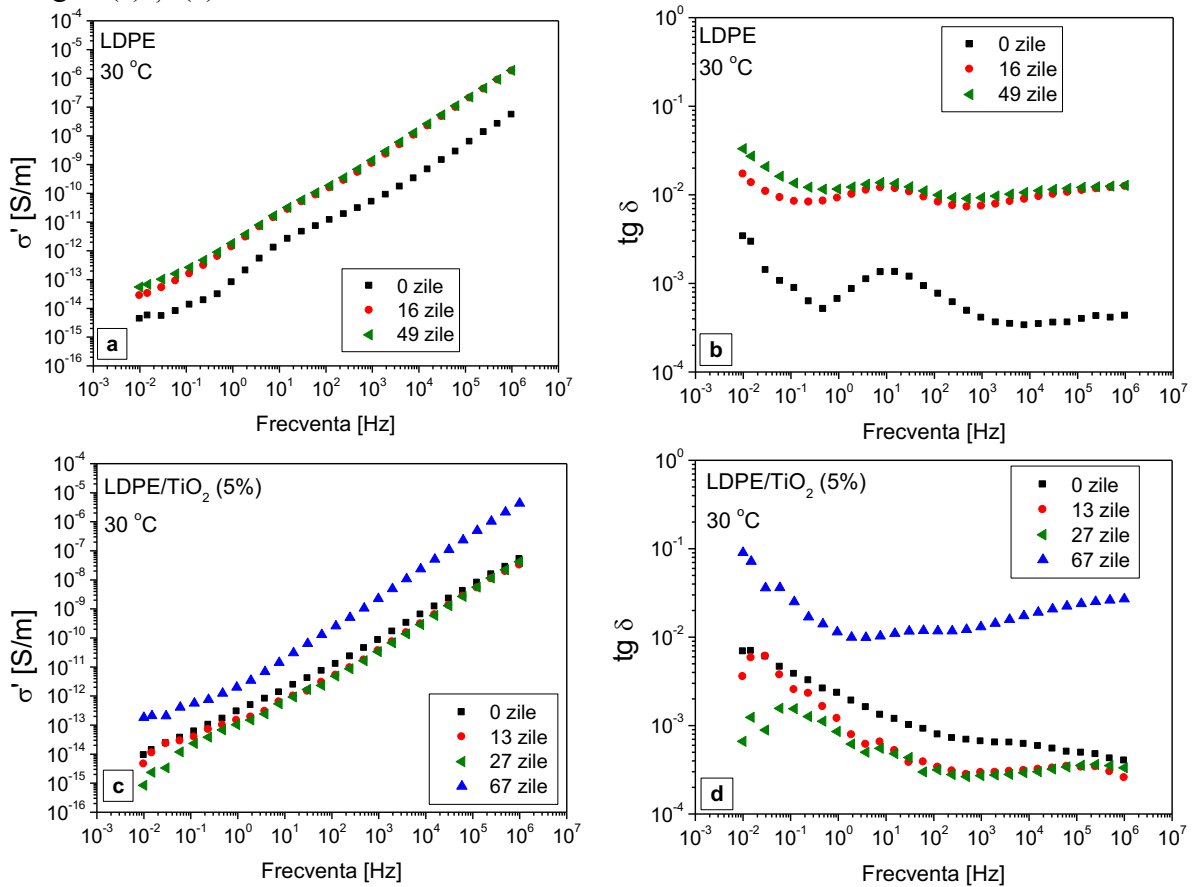


Fig. 1. Variația în funcție de frecvență a părții reale a conductivității complexe pentru LDPE (a) și pentru LDPE/TiO<sub>2</sub> (c) și a factorului de pierderi pentru LDPE (b) și LDPE/TiO<sub>2</sub> (d) la 30 °C.

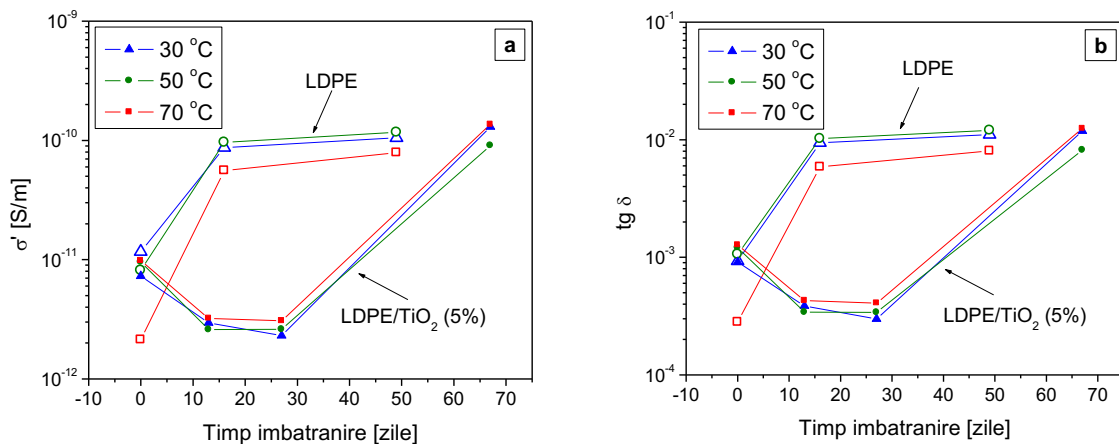


Fig. 2. Variația cu timpul de îmbătrânire a părții reale a conductivității complexe (a) și a factorului de pierderi (b) pentru LDPE (simboluri goale) și nanocompozitul LDPE/TiO<sub>2</sub> (simboluri pline) la diferite temperaturi, pentru frecvența de 60 Hz.

Variațiile lui  $\sigma'$  și ale  $\text{tg } \delta$  cu durata solicitărilor termice evidențiază rezistența mărită la îmbătrânire a nanocompozitului LDPE/TiO<sub>2</sub>, prin valori mai mici față de LDPE, și chiar decât

în starea inițială, la toate cele trei temperaturi testate (30, 50 și 70 °C) până la o durată a solicitărilor termice de aproximativ o lună.

În ce privește scăderea valorilor conductivității  $\sigma'$  în primele două etape de solicitări termice ale nanocompozitului, aceasta se poate datora atât unui număr mai mic de purtători de sarcină, cât și unei mobilități reduse a acestor purtători în timpul solicitărilor termice. Una din cauzele scăderii numărului de purtători de sarcină, cât și a mobilității acestora sub acțiunea căldurii, poate fi eliminarea unor molecule de apă din nanocompozit, existente în acesta înaintea solicitărilor termice [4]. Pe de altă parte, adăugarea de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  conduce la umplerea parțială a golurilor și, implicit, la reducerea volumului liber din LDPE, ceea ce poate îngreuna formarea radicalilor liberi din polimer. Toate aceste cauze contribuie la întârzierea îmbătrânirii termo-oxidative a nanocompozitului LDPE/ $\text{TiO}_2$ .

Reducerea numărului de molecule de apă din nanocompozit în primele două etape de solicitări termice conduce, pe lângă scăderea numărului de sarcini electrice nelegate, și la scăderea numărului de dipoli electrici. În consecință, consumul de energie pentru conducția și polarizarea electrică din nanocompozit scade în aceste prime două etape, această scădere fiind evidențiată de valori mai reduse ale  $\text{tg } \delta$  pentru nanocompozitul solicitat termic.

#### 4. CONCLUZII

Prezentul studiu arată că nanocompozitul LDPE/ $\text{TiO}_2$  testat are o rezistență semnificativ mai mare la îmbătrânirea termică față de LDPE fără nanoparticule, așa cum este evidențiat de rezultatele prin spectroscopie dielectrică la diferite temperaturi, după o durată de solicitări termice de două luni. Performanțele îmbunătățite privind rezistența la îmbătrânire termică a nanocompozitului poate fi datorată unei structuri mai dense, precum și întârzierii formării de radicali liberi ca urmare a prezenței nanoparticulelor de dioxid de titan.

#### BIBLIOGRAFIE

1. G.C. Stone, I. Culbert, E.A. Boulter, H. Dhirani, *Electrical insulation for rotating machines: design evaluation aging testing and repair*, chapter 2: Evaluating Insulation Materials and Systems, John Wiley & Sons, **21**, 2014.
2. P.J. Tavner, L. Ran, J. Penman, H.G. Sedding, *Condition Monitoring of Rotating Electrical Machines*, The Institution of Engineering and Technology, London, 2008.
3. Hemmati, Rasul; Wu, Fan; EL-Refaie, M. Ayman, *Survey of Insulation Systems in Electrical Machines*, Electrical and Computer Engineering Faculty Research and Publications. **537**, 2019.
4. J. Liu, Y. Wang, K. Xiao, Z. Zhang, *Research on the Thermal Aging Behaviors of LDPE/ $\text{TiO}_2$  Nanocomposites*, Journal of Nanomaterials, **2017**, 2017.
5. S. Chaudhari, T. Shaikh, P. Pandey, *A review on polymer  $\text{TiO}_2$  nanocomposites*. J. Eng. Res. Appl. **3**, 5, pp. 1386–1391, 2013.
6. Y. Wang, C. Wang, Z. Zhang, K. Xiao, *Effect of Nanoparticles on the Morphology, Thermal, and Electrical Properties of Low-Density Polyethylene after Thermal Aging*, Nanomaterials, **7**, 10, 320, 2017.
7. L. Enache, F. Ciuprina, *Influence of Thermal Aging on Dielectric Behavior of LDPE/ $\text{TiO}_2$  Nanocomposites*, Proc. of 13th IEEE International Conference and Exposition on Electrical and Power Engineering, pp.1-4, Iași, Oct. 2024.
8. Linda S. Schadler, J. Keith Nelson; *Polymer nanodielectrics—Short history and future perspective*. J. Appl. Phys. **128**, 12: 120902, 2020.
9. F. Ciuprina and L. Andrei, *Interface Role on Temperature Dependent Dielectric Response of LDPE- $\text{TiO}_2$  Nanocomposites*, Proceedings of the 12th Intern. Symp. on Adv. Top. in Electr. Eng. (ATEE), , pp. 1-6, Bucharest, 25-27 March, 2021.
10. L. Andrei, F. Ciuprina, *Temperature Influence on Dielectric Response of LDPE- $\text{TiO}_2$  Nanocomposite*, Proc. of Intern. Sympos. Fundam. Electr. Eng. (ISFEE), pp. 1-4, 2020.