



UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI
FACULTATEA DE INGINERIE ELECTRICĂ
DEPARTAMENTUL DE MAȘINI, MATERIALE ȘI ACȚIONĂRI ELECTRICE

TEZĂ DE DOCTORAT
-REZUMAT-

MODELAREA FENOMENELOR ELECTROMAGNETICE DIN
MATERIALE DIELECTRICE NANOSTRUCTURATE

Autor: As. drd. ing. Elena - Laura ANDREI (căsăt. ENACHE)

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Florin CIUPRINA

București
2022

CUPRINS

MULȚUMIRI	3
LISTĂ DE ABREVIERI.....	4
CAPITOLUL I	
INTRODUCERE.....	9
1. Scopul cercetării.....	9
2. Obiective	11
3. Structura lucrării.....	11
CAPITOLUL II	
STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND MATERIALELE NANOSTRUCTURATE.....	15
2.1. MATERIALE NANOSTRUCTURATE – ISTORIE, OBȚINERE, CLASIFICARE, APLICAȚII.....	15
2.2. Materiale nanostructurate utilizate în ingineria electrică	28
2.2.1. Nanostructurare prin introducere de nanoparticule în materialele polimerice.....	31
2.2.2. Nanostructurare prin existența unor defecte în materialele polimerice.....	36
2.3. Modele dezvoltate pentru materialele nanostructurate dielectrice utilizate în ingineria electrică.....	38
2.4. Concluzii	48
CAPITOLUL 3	
CARACTERIZAREA ȘI MODELAREA UNOR MATERIALE POLIMERICE NANOSTRUCTURATE FOLOSIND ANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE DIELECTRICĂ .	51
3.1. PRINCIPIUL DE MĂSURĂ UTILIZAT ÎN SPECTROSCOPIA DIELECTRICĂ	52
3.2. FENOMENELE EVIDENȚIATE PE BAZA SPECTROSCOPIEI DIELECTRICE	56
3.2.1. Polarizarea electrică în dielectrici solizi.....	56
3.2.2. Conducția electrică în izolatoare solide.....	60
3.2.3. Dinamica sarcinilor electrice în dielectricii polimerici	61
3.3. MODELE PENTRU ANALIZA ȘI PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE ...	66
3.4. INFLUENȚA NANOPARTICULELOR ANORGANICE ASUPRA RĂSPUNSULUI DIELECTRIC AL NANOCOMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLICLORURĂ DE VINIL.....	69
3.4.1. Determinări experimentale.....	69
3.4.2. Prelucrarea rezultatelor experimentale.....	70
3.4.3. Analiza răspunsului dielectric al nanocompozitelor pe bază de PVC	71
3.4.4. Influența variațiilor de temperatură asupra proprietăților dielectrice ale nanocompozitelor pe bază de PVC	73
3.4.5. Influența temperaturii asupra conductivității electrice a nanocompozitelor PVC-TiO ₂	77
3.4.6. Concluziile studiilor referitoare la răspunsul dielectric al nanocompozitelor pe bază de PVC.....	80
3.5. INFLUENȚA NANOSTRUCTURĂRII ASUPRA RĂSPUNSULUI DIELECTRIC AL UNOR NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE POLIETILENĂ	81
3.5.1. Determinări experimentale.....	81
3.5.2. Prelucrarea rezultatelor experimentale.....	83
3.5.3. Influența nanoparticulelor de dioxid de titan asupra răspunsului dielectric al nanocompozitelor pe bază de polietilenă	83
3.5.4. Influența temperaturii asupra proprietăților dielectrice ale materialelor nanostructurate pe bază de polietilenă cu concentrații diferite de dioxid de titan.....	85
3.5.1. Influența umidității și a solicitărilor termice asupra proprietăților electrice ale nanocompozitului PE-Al ₂ O ₃	91
3.5.2. Concluziile studiilor referitoare la răspunsul dielectric al nanocompozitelor pe bază de polietilenă.....	96
3.6. INFLUENȚA NANOSTRUCTURĂRII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE ALE COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ	97
3.6.1. Determinări experimentale.....	97

3.6.2. Influența diferitelor tipuri de nanoparticulelor asupra răspunsului dielectric al nanocompozitelor pe bază de polipropilenă.....	101
3.6.3. Influența umpluturilor organice asupra proprietăților dielectrice ale materialelor nanostructurate pe bază de polipropilenă.....	111
3.6.4. Influența variațiilor de temperatură asupra proprietăților dielectrice ale materialelor nanostructurate pe bază de polipropilenă cu umpluturi organice.....	113
3.6.5. Concluzii	115
CAPITOLUL 4	
MODELAREA MULTIFIZICĂ A NANOCOMPOZITULUI PP-SiO₂	118
4.1. CONTEXTUL TEORETIC AL MODELARII MULTIFIZICE	120
4.1.1. Etapele modelarii multifizice	120
4.1.2. Problema fundamentală a câmpului electromagnetic în diferite regimuri	122
4.2. MODEL STRUCTURAL AL NANOCOMPOZITULUI PP-SiO ₂	127
4.2.1. De la polimer la nanocompozite polimerice. Structură și legături între particulele constitutive	127
4.2.2. Dipolii corespunzători legăturilor chimice și fizice din nanocompozitul PP-SiO ₂	129
4.2.3. Modelarea proprietăților dielectrice ale zonei de interfață a nanocompozitului PP-SiO ₂	136
4.3. MODELAREA ÎN REGIM ELECTROSTATIC A NANOCOMPOZITULUI PP-SiO ₂	139
4.3.1. Modelarea conceptuală a nanocompozitului PP-SiO ₂	139
4.3.2. Proprietățile electrice ale subdomeniilor și condițiile de frontieră aferente modelului numeric ENIC al nanocompozitului PP-SiO ₂	141
4.3.3. Rezultatele modelarii numerice a nanocompozitului PP-SiO ₂ și compararea acestora cu valorile experimentale	144
4.4. CONCLUZII	146
CAPITOLUL 5	
ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE ALE INTERFEȚEI NANODIELECTRICILOR ÎN FUNCȚIE DE FRECVENȚA PRIN MODELARE NUMERICĂ ȘI SPECTROSCOPIE DIELECTRICĂ	149
5.1. ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE ALE ZONEI DE INTERFAȚĂ A NANOCOMPOZITULUI PP-SiO ₂ AFLAT LA TEMPERATURA CAMEREI	149
5.2. RĂSPUNSUL DIELECTRIC DEPENDENT DE FRECVENȚĂ AL ZONEI DE INTERFAȚĂ A NANOCOMPOZITULUI PP-SiO ₂ LA DIFERITE TEMPERATURI	159
5.3. VALIDAREA MODELULUI PENTRU ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR ZONEI DE INTERFAȚĂ PENTRU ALTE NANOCOMPOZITE	162
5.4. CONCLUZII	166
CONCLUZII.....	168
1. CONCLUZII GENERALE	168
2. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	171
3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ.....	173
BIBLIOGRAFIE	174

Cuvinte cheie: nanostructurare, interfață, nanocompozite polimerice, nanoparticule, relaxare dielectrică, conducție electrică, spectru dielectric, modelare numerică, regim electrostatic, regim cvasistaționar electric, problemă inversă, optimizare

CAPITOLUL I

INTRODUCERE

Această teză de doctorat abordează domeniul materialelor nanocompozite polimerice destinate ingineriei electrice, cunoscute și sub numele de nanodielectrice, axându-se pe dezvoltarea înțelegerii modului în care nanostructurarea, adică modificarea structurii chimice a unui material la nivel nanometric influențează comportamentul acestuia sub acțiunea unui câmp electromagnetic în diferite condiții de mediu. Nanostructurarea nu reprezintă doar adăugarea de umpluturi de dimensiuni nanometrice într-o matrice polimerică, ci toate modificările de structură ce au loc la nivel nanometric într-un material (pe distanțe cuprinse între 1 și 100 nm). În cadrul cercetărilor efectuate în cadrul doctoratului au fost analizate materiale dielectrice nanostructurate pe bază de polimeri a căror structură a fost modificată prin adăugarea de nanoparticule. De asemenea, a fost analizat și modul în care expunerea acestor materiale la diferiți factori de mediu (temperatura și umiditate) influențează suplimentar modificarea structurii acestora și, implicit, a performanțelor lor electrice și dielectrice. Pentru caracterizarea individuală a componentelor nanometrice ale materialelor nanostructurate, denumite nanostructuri, lucrurile se complică și mai mult deoarece modificarea structurii la nivel nanometric creează o nouă entitate (componentă), zona de interfață. În această zonă caracteristicile geometrice, cât și proprietățile chimice și fizice sunt diferite față de starea inițială a fiecărei componente în parte a sistemului total. Această zonă este foarte importantă deoarece, fiind la nivel de ordinul nanometrilor, ajunge să aibă o pondere imensă în materialul nanostructurat. Descifrarea proprietăților și structurii acestei zone de interfață s-a dovedit până în prezent a fi calea ce conduce la îmbunătățirea proprietăților polimerului de bază, deoarece interacțiunile la scară nanometrică dintre componentele individuale se manifestă în performanța macroscopică a sistemului final. Cum nu există o determinare experimentală care să ilustreze cum fiecare moleculă, cu fiecare atom, respectiv cu fiecare electron, din această zonă de interfață interacționează cu câmpul electromagnetic, modelarea reprezintă principala cale de abordat pentru evidențierea acestor interacțiuni care se manifesta la nivel nanometric.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în analiza și modelarea spectrelor dielectrice ale unor materiale nanocompozite polimerice și realizarea de modele fizice și numerice care să pună în evidență dinamica sarcinilor electrice din aceste materiale dielectrice urmărind fenomenele de conducție și polarizare electrică. Pentru realizarea obiectivului propus, au fost realizate măsurări prin spectroscopie dielectrică ținând cont de diferiți factori de mediu precum temperatura și umiditatea. Spectrele dielectrice obținute au furnizat, pe de o parte, informații necesare înțelegerii comportamentului materialelor dielectrice nanostructurate sub influența unui câmp electromagnetic, iar pe de alta parte, au reprezentat o sursă de informare necesară modelării numerice. Un alt obiectiv important al tezei l-a reprezentat evidențierea importanței spectroscopiei dielectrice în caracterizarea din punct de vedere electric a materialelor dielectrice nanostructurate, prin punerea în evidență a sarcinilor electrice din interior și a dinamicii acestora.

În primul capitol se prezintă importanța temei alese și scopul cercetărilor efectuate, obiectivele principale ale acestei lucrări, precum și o prezentare succintă a capitolelor din această teză.

Cel de-al II-lea capitol prezintă un studiu bibliografic al stadiului actual al cercetărilor în domeniul materialelor nanostructurate. Deoarece tema centrală a acestei lucrări este modelarea fenomenelor ce au loc în materialele dielectrice nanostructurate ca urmare a aplicării unui câmp electric, ultima parte a studiului documentar privind stadiul actual al

materialelor dielectrice nanostructurate este dedicat modelelor dezvoltate pentru aceste materiale.

Capitolul al III-lea debutează cu prezentarea unor considerații teoretice despre metoda spectroscopiei dielectrice utilizată pentru analiza interacțiunii dintre câmpul electromagnetic și materiale. În continuarea capitolului al III-lea sunt prezentate determinările experimentale realizate pe mai multe seturi de eșantioane din materiale dielectrice nanostructurate, pe bază de policlorură de vinil, polietilenă sau polipropilenă cu diferite nanoumpluturi (dioxid de siliciu, dioxid de titan, trioxid de aluminiu sau microfibrile celulozice), cu scopul de a urmări efectele nanostructurării asupra fenomenelor de polarizare electrică și conducție electrică pe baza spectrelor dielectrice ale acestor materiale.

Capitolul al IV-lea este axat pe caracterizarea și modelarea structurală a unui material nanocompozit polimeric dintre cele analizate în capitolul precedent și anume un material nanostructurat pe bază de polipropilenă (PP) și dioxid de siliciu (SiO_2). Plecând de la structura chimică a acestui material și având la bază unele dintre modelele structurale din literatură, în cel de-al patrulea capitol se propune un model structural ce pune în evidență legăturile chimice și fizice ce s-ar putea forma în zona de interfață dintre nanoparticule și polimer. Cu acest model structural se estimează tipurile și concentrațiile de dipoli din diferitele regiuni ale nanodielectricului, cu care se determina apoi valorile permitivităților electrice din fiecare regiune a materialului. Aceste valori sunt utilizate ulterior pentru dezvoltarea unui model numeric în regim electrostatic al nanodielectricului PP- SiO_2 .

În cadrul **capitolului al V-lea** a fost analizată influența frecvenței asupra dinamicii sarcinii electrice prin realizarea unui model numeric în regim cvasistaționar electric cu ajutorul căruia s-a evidențiat caracterul dispersiv al interfeței, s-a modelat interfața pentru a evidenția rolul acesteia în modificarea proprietăților dielectrice dependente de frecvență într-un material nanostructurat pe bază de polipropilenă și dioxid de siliciu. Acest model bazat pe informațiile găsite în literatură și pe rezultatele cercetărilor prezentate în capitolele precedente permite estimarea proprietăților electrice ale zonei de interfață, la temperatura camerei sau în urma variațiilor de temperatură. În finalul capitolului este analizată utilizarea modelului propus pe mai multe tipuri de materiale nanocompozite polimerice cu umpluturi de formă și compoziție diferite (dioxid de titan sub formă de anatas și rutil) sau matrice polimerică de bază diferită (polietilena), cu scopul dezvoltării și validării acestui model.

În finalul lucrării, Capitolul al VI-lea, sunt evidențiate concluziile acestei teze de doctorat, sunt reunite contribuțiile originale la realizarea cercetărilor și sunt prezentate posibilele căi de urmat pentru viitor cu scopul dezvoltării ulterioare a acestui subiect, modelarea fenomenelor electromagnetice din materialele dielectrice nanostructurate.

CAPITOLUL II

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND MATERIALELE NANOSTRUCTURATE

Materialele nanostructurate reprezintă structuri solide formate din cel puțin un element structural (grăuți/clustere, cristalite sau molecule) de ordinul nanometrilor (între 1 și 100 nm) [1]. Aceste elemente structurale sunt numite nanostructuri [1].

În ultimii ani, materialele nanostructurate au generat un interes extins în cercetare și industrie datorită caracteristicilor lor fizico-chimice (punct de topire, rezistența la umiditate, rezistența mecanică, conductivitate termică și electrică, permitivitate electrică, rigiditate electrică etc.) superioare componentelor individuale din care sunt obținute. Acest major avantaj al materialelor nanostructurate vine din caracterul “personalizabil” (*custom made*) al

materialelor “obișnuite” obținut prin modificarea structurii acestora la nivel de atom sau moleculă.

În funcție de tipul nanostructură conținută majoritatea materialele nanostructurate pot fi clasificate în patru mari categorii [2, 3]:

1. Materiale nanostructurate ce conțin nanostructuri pe baza de carbon

Sunt acele materiale nanostructurate ce conțin nanostructuri formate din atomi de carbon și care au formă sferică (fulerenele, nanodiamantele), de folie (grafen) sau tubulară (nanotuburile de carbon) [2].

2. Materiale nanostructurate ce conțin nanostructuri anorganice

În domeniul nanostructurilor de natură anorganică, nanoparticulele de formă sferică prezintă o importanță specială, deoarece obținerea lor în laborator, precum și producerea lor în masă este mai ușoară și mai ieftină față de alte nanostructuri, ca de exemplu nanotuburile de carbon [4].

3. Materiale nanostructurate ce conțin nanostructuri organice

Dendrimerii, lipozomii, miclelele, nanoparticule polimerice etc. sunt cunoscute de obicei ca fiind nanostructuri organice. Acestea nanostructuri sunt realizate în principal din materiale organice, excluzând nanostructurile pe bază de carbon [2].

4. Alte materiale nanostructurate compozite

În aceasta categorie intră celelalte tipuri de nanostructuri prezente în materialele nanostructurate ce nu au fost prezentate anterior [2] și anume: materialele nanocristaline [5], materialele nanoporoase [6], materialele nanofibroase (nanofibrile) [7, 8], nanofire, nanoflori, nanoarcuri [9-11].

Un alt tip de clasificare al materialelor nanostructurate în funcție de materialele utilizate pentru matrice este următoarea: nanocompozite cu matrice ceramică (Al_2O_3 și SiO_2 fiind cele mai folosite), nanocompozite cu matrice metalică (aliaje metalice pe bază de Cu, Al, Au, Ag, Mg ș.a) și nanocompozite cu matrice polimerică (polimeri termoplastici/termorigizi precum polietilena, polipropilena, poliesterul, PVC-ul, rășina epoxidică, poliamida ș.a) [12].

Având în vedere clasificarea prezentată anterior, în funcție de tipul nanostructurii conținute și tipul matricei utilizate, materialele ce urmează a fi analizate în cadrul acestei teze de doctorat sunt materiale nanostructurate pe bază de polimeri termoplastici cu componente de natura anorganică (nanoparticule) și organică (microfibrile).

2.1. MATERIALE NANOSTRUCTURATE UTILIZATE ÎN INGINERIA ELECTRICĂ

În ultimii ani domeniul electric a cunoscut o expansiune uimitoare. Odată cu dezvoltarea acestui domeniu, din necesitatea unor materiale din ce în ce mai performante din punct de vedere al proprietăților electrice s-a dezvoltat și domeniul materialelor nanostructurate utilizate în ingineria electrică (materiale nanostructurate cu proprietăți conductoare, materiale nanostructurate semiconductoare, materiale nanostructurate cu proprietăți magnetice, materiale cu proprietăți cu proprietăți electroizolante), făcând astfel, ca nanotehnologia să aibă un impact major asupra industriei și cercetării [13].

Nanostructurarea **materialelor cu proprietăți cu proprietăți electroizolante** utilizate în ingineria electrică se poate realiza în două moduri: prin adăugarea de umpluturi de dimensiuni nanometrice (nanoparticule) în materiale electroizolante pure (polimeri), caz în care aceste materiale se numesc materiale nanocompozite polimerice, sau prin expunerea

materialelor electroizolante la diferiți factori externi de mediu (temperatura, umiditate, presiune), radiații sau solicitări electrice (câmp electric intens).

2.2.1. Nanostructurare prin introducere de nanoparticule în materialele polimerice

Nanocompozitele polimerice reprezintă materiale compozite ce au ca matrice polimerică de bază, un polimer termoplast (PE, PP, PA, PS, PVC, PDMS) sau termorigid (rășină epoxidică) în care sunt dispersate particule de dimensiuni nanometrice (1-100 nm). Aceste particule ce au dimensiuni de ordinul nanometrilor se numesc nanoumpluturi sau nanoparticule.

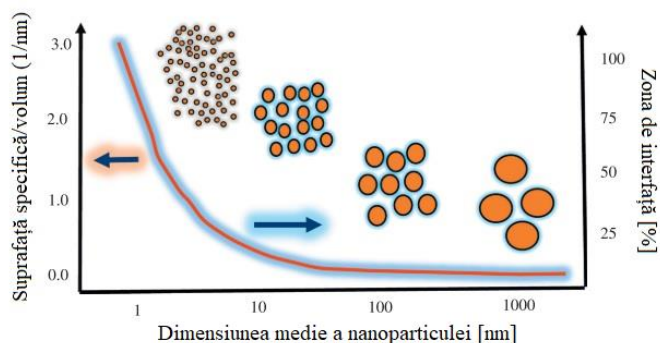


Fig. 2.1. Relația dintre suprafața specifică și volumul compozitului comparativ cu dimensiunea medie a nanoparticulelor [14].

Înțelegerea și controlul proprietăților acestor noi materiale, nanocompozitele polimerice, pot conduce la utilizarea lor în felurite aplicații din domeniul electric. Dar, pentru acest lucru este nevoie să se cunoască nu numai proprietățile polimerului de bază și ale nanoumpluturii, cât și proprietățile zonei ce se formează între acești doi constituenți ai noului material, o zonă de interfață. Zona de interfață, deși are o grosime, și deci un volum, bine definite, este menționată în literatură doar prin cuvântul „interfață”, care va fi utilizat pe tot parcursul acestei teze. Așa cum se poate vedea în **Fig. 2.1.**, aria suprafeței specifice este foarte mare dacă dimensiunea umpluturii scade, deci și zona de interfață va fi implicit mai mare.

Dintre aplicațiile deja existente pe piața mondială și cu un imens potențial fac parte și cele din industria electrică și electronică (senzori, stocarea informațiilor, izolații de cabluri), dar și cele din partea de stocarea de energie (supercondensatoare, electrozi de baterii, membrane pentru celule de combustie).

2.2.2. Nanostructurare prin existența unor defecte în materialele polimerice

Existența sau apariția diferitelor defecte în materialelor polimerice determină de asemenea modificări ale structurii la nivel atomic. Rezistența la solicitări electrice (solicitări normale atunci când echipamentele sunt în funcțiune sau supratensiuni cauzate de fenomene electrice, echipamente de rețea etc) se poate vedea în timp în cazul materialelor polimerice electroizolante aflate sub tensiune fie sub formă de descărcări parțiale, fie prin apariția arborescentelor de apă sau electrice.

2.2. MODELE DEZVOLTATE PENTRU MATERIALELE NANOSTRUCTURATE DIELECTRICE UTILIZATE ÎN INGINERIA ELECTRICĂ

Proprietățile zonei de interfață nu se pot determina experimental, ci doar modela, în primul rând prin reprezentări grafice (pentru a o putea „vedea”, pentru a determina cantitativ cât se extinde aceasta într-un volum dat) sau prin reprezentări de structura care să ofere

informații privind comportamentul fizico-chimic al acesteia. Pentru această zonă de interfață au fost dezvoltate o multitudine de modele, printre care și cele de mai jos:

1. Modelul dublului strat electric difuz din interfață [15].
2. Modelul stratului dual al interfeței [16].
3. Modelul interfeței multi-core (multistrat) [17].
4. Modelul volumului interfazic [18].
5. Modelul legii putere pentru interfețe [19].
6. Modelul structural dezvoltat în cadrul ELMAT [20, 21].
7. Modelul ENIC [20, 22].
8. Modelul 2D al interfazei [23].

CAPITOLUL 3

CARACTERIZAREA ȘI MODELAREA UNOR MATERIALE POLIMERICE NANOSTRUCTURATE FOLOSIND ANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE DIELECTRICĂ

În acest capitol, mai întâi este descrisă metoda spectroscopiei dielectrice, prin prezentarea principiului de măsură, a fenomenelor din materiale evidențiate prin spectroscopia dielectrică și a modelelor utilizate pentru analiza și prelucrarea datelor experimentale. În continuarea capitolului se prezintă o serie de studii experimentale, efectuate pe baza determinărilor prin spectroscopie dielectrică, în care se evidențiază influența nanostructurării asupra dinamicii sarcinilor electrice din materialele testate.

3.1. PRINCIPIUL DE MĂSURĂ UTILIZAT ÎN SPECTROSCOPIA DIELECTRICĂ

Spectroscopia dielectrică (SD), sau spectroscopia de impedanță, este o metodă de măsurare a proprietăților dielectrice ale unui material în funcție de frecvența câmpului electric. Principiul de măsură utilizat în spectroscopia dielectrică, este prezentat în cele ce urmează. Într-o celulă de măsură, un eșantion plan de grosime d este montat între doi electrozi, având aria A , formând un condensator plan. Condensatorului format i se aplică o tensiune sinusoidală U_0 de o frecvență f egală cu $\omega/2\pi$, unde ω este pulsația [24]. Această tensiune determină apariția unui curent de intensitate I_0 de aceeași frecvență, dar care este defazat înaintea tensiunii cu un unghi ϕ , așa cum se poate vedea în figura de mai jos.

Relațiile dintre tensiune, intensitatea curentului și defazajul dintre ele sunt determinate de către proprietățile electrice ale eșantionului (permitivitate relativă și conductivitate electrică), dar și de forma eșantionului (aria electrozilor și distanța dintre electrozi sau grosimea eșantionului).

3.2. FENOMENELE EVIDENȚIATE PE BAZA SPECTROSCOPIEI DIELECTRICE

Pentru interpretarea rezultatelor experimentale obținute prin spectroscopie dielectrică, precum și pentru elaborarea modelelor numerice ale nanodielectricilor studiați, un aspect foarte important îl reprezintă înțelegerea fenomenelor de conducție și polarizare electrică.

Măsurările prin spectroscopie dielectrică din cadrul cercetărilor efectuate pentru elaborarea acestei teze de doctorat au fost realizate pe materiale nanostructurate pe baza de polimeri, în plaja de frecvențe 10^{-2} - 10^6 Hz. Alura tipică a spectrului dielectric al materialelor testate în această plajă de frecvențe este cea prezentată în figura 3.1.

Această variație tipică a părții reale și a părții imaginare a permitivității complexe

semnalează prezența unei relaxări dielectrice pentru frecvențe medii sau mari și a unei conducții pentru frecvențe mici. Partea spectrului de la frecvențe mici poate conține, pe lângă componenta datorată conducției, și o componentă datorată polarizării la electrod.

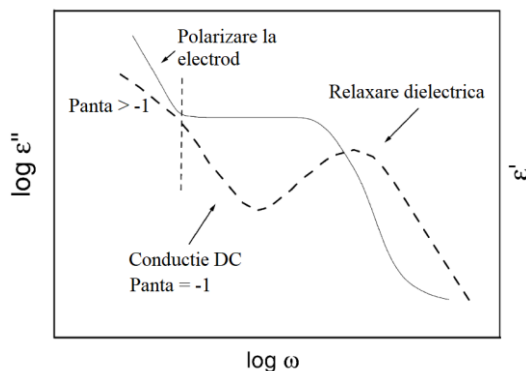


Fig. 3.1. Variație tipică pentru ϵ' (linie continuă) și ϵ'' (linie întreruptă) cu frecvența în dielectrice polimerice [25].

Prin relaxare dielectrică se înțelege încetarea unor procese de polarizare existente în material peste anumite frecvențe ale câmpului electric, numite frecvențe proprii de relaxare. Relaxarea dielectrică este prin definiție procesul de restabilire a echilibrului în cadrul unui sistem în urma înlăturării unei acțiuni a câmpului electric [26], adică încetarea unui anumit mecanism de polarizare la o anumită frecvență proprie de relaxare. Pentru gama de frecvențe analizată în această teză de doctorat, peste frecvențele industriale încetează polarizarea de neomogenitate, iar peste frecvențele radio încetează polarizarea de orientare.

3.3. MODELE PENTRU ANALIZA ȘI PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

Procesele de relaxare dielectrică sunt de obicei analizate folosind funcții de aproximare. Pornind de la funcția clasică Debye, s-au sugerat formule diferite atât pentru frecvență cât și pentru domeniul de timp pentru a descrie spectrele dielectrice observate experimental, unde simetria vârfului de relaxare dispăre. Cele mai importante dintre aceste abordări au fost discutate în cadrul acestei teze de doctorat.

Analiza materialelor dielectrice nanostructurate din punct de vedere electric implică pe lângă analiza cu ajutorul unor funcții de aproximare a datelor experimentale ale întregului sistem și o analiză individuală a componentelor (matrice polimerică, umplutură, zona de interfață). Această din urmă analiză este de obicei necesară în modelarea materialelor nanostructurate ce are ca și scop prezicerea anumitor comportamente ale acestora sub acțiunea unui câmp electromagnetic. În acest sens au apărut diferite modele empirice de analiză și prelucrare a datelor experimentale, reunite sub numele de teorii ale mediilor echivalente (eng. *Effective Medium Theory – EMT*).

3.4. INFLUENȚA NANOPARTICULELOR ANORGANICE ASUPRA RĂSPUNSULUI DIELECTRIC AL NANOCOMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLICLORURĂ DE VINIL

În procesul de obținere al eșantioanelor în cadrul ICECHIM București, matricea polimerică de PVC a fost amestecată într-un plastograf Brabender LabStation folosind metoda amestecului direct, cu umpluturile anorganice (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3).

Pentru determinarea experimentală a părții reale și imaginare a permitivității electrice relative (ϵ_r' și ϵ_r''), a factorului de pierderi ($\text{tg } \delta$) și a părții reale a conductivității electrice (σ') a fost utilizat un spectrometru dielectric NOVOCONTROL, echipat cu celula de măsură ZGS. Măsurările s-au efectuat în plaja de frecvențe 10^{-2} - 10^6 Hz pentru trei valori de temperatură, o

dată pentru o creștere a temperaturii și o dată pentru o descreștere a temperaturii.

Tabelul 3.1. Nanocompozite polimerice pe bază de policlorură de vinil cu nanoparticule anorganice [27].

NR. CRT.	EȘANTION	CONCENTRAȚIILE MASICE DIN AMESTECURI
1	PVC pur	100% PVC
2	PVC-SiO₂ 5%	95% PVC , 5% SiO₂
3	PVC-TiO₂ 5%	95% PVC , 5% TiO₂
4	PVC-Al₂O₃ 5%	95% PVC , 5% Al₂O₃

În vederea utilizării spectrelor dielectrice pentru analiza dinamicii sarcinilor electrice din materialele dielectrice nanostructurate, rezultatele experimentale au fost prelucrate suplimentar folosind aplicația software WinFIT de la Novocontrol. Această aplicație software permite aproximarea spectrelor dielectrice cu funcția Havriliak–Negami (HN) la care se adaugă un termen pentru conductivitatea DC, ecuația considerată pentru aproximarea variației cu frecvența a permitivității complexe $\varepsilon_r(\omega)$ fiind [28]:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega) = -j \left(\frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega} \right)^N + \sum_k \left[\frac{\Delta\varepsilon_k}{(1 + (j\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta} + \varepsilon_\infty \right] \quad (3.1)$$

3.4.1. Analiza răspunsului dielectric al nanocompozitelor pe bază de PVC

În primul rând, se poate observa o creștere a valorilor ε_r' în toate cele trei nanocompozite pe baza de PVC în comparație la PVC pur, în special la frecvențe joase. Această creștere a permitivității electrice (ε_r') se poate datora noilor dipoli introduși în matricea polimerică de bază (PVC) prin nanostructurare [29]. Se poate observa că cele mai mari valori pentru ε_r' au fost obținute în cazul nanocompozitelor PVC-Al₂O₃, în timp ce nanocompozitele PVC-TiO₂ prezintă valori apropiate de polimerul de bază. În ceea ce privește tg δ , în figura 3.2. (b) se pot observa valori mai mici ale pierderilor pentru nanocompozitele PVC-TiO₂ în comparație cu PVC-ul pur și celelalte două nanocompozite, pentru întreaga gamă de frecvențe [30].

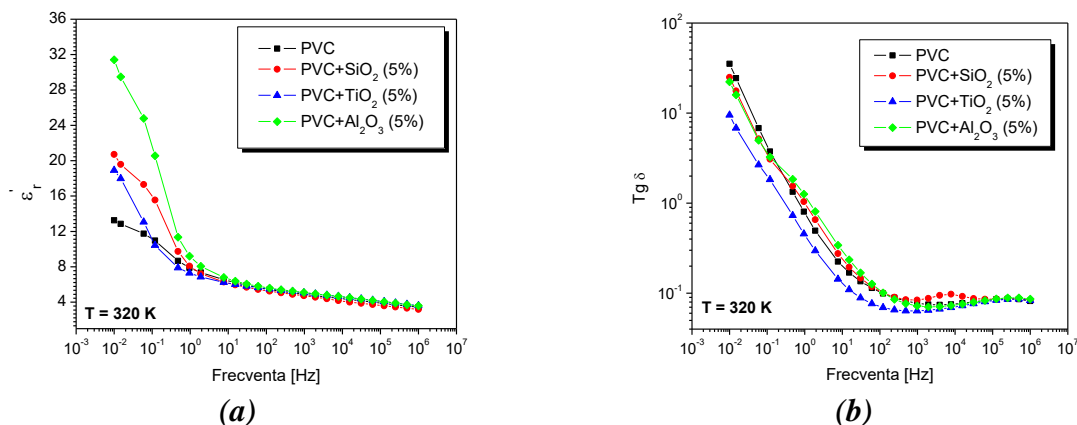


Fig. 3.2. Variația cu frecvența a părții reale a permitivității complexe (a) și a tangentei unghiului de pierderi (b) pentru PVC pur și nanocompozitul pe bază de PVC la temperatura de 320 K [30].

3.4.2. Influența variațiilor de temperatură asupra proprietăților dielectrice ale nanocompozitelor pe bază de PVC

Spectrele dielectrice reprezentative nu arată o dependență tipică de frecvență a părții reale și imaginare a permitivității complexe. Acest comportament a mai fost întâlnit și în alte materiale dielectrice nanostructurate și indică o așa-numită „dispersie la frecvențe joase”. [30] [25]. De asemenea, rezultatele prezentate arată cum frecvența caracteristică a LFD crește pe măsura creșterii temperaturii de la aproximativ 10⁻¹ Hz la 310 K, la 1-10 Hz la 340 K.

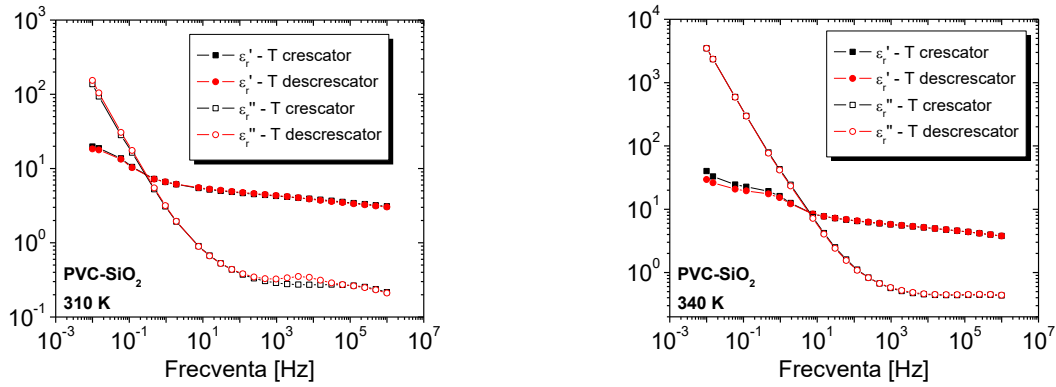


Fig. 3.3. Variația părții reale și imaginare a permitivității complexe cu frecvența pentru nanocompozitul PVC-SiO₂, pentru măsurări realizate crescător și descrescator, la 310 K și la 340 K [30].

O altă remarcă cu privire la spectrele dielectrice din figurile de mai sus, este diferența mică dintre răspunsul dielectric obținut pentru o creștere a temperaturii comparativ cu cel obținut pentru o descreștere a temperaturii. Aceasta diferență este pusă pe seama „istoricului” materialelor testate și depinde de temperatură de măsură și de tipul de umplură adăugat în PVC [30].

Se poate observa că pe măsură ce temperatura crește, atât permitivitatea relativă, cât factorul de pierderi cresc pentru întreaga gamă de frecvență, atât pentru PVC pur cât și pentru toate nanocompozitele pe bază de PVC [30].

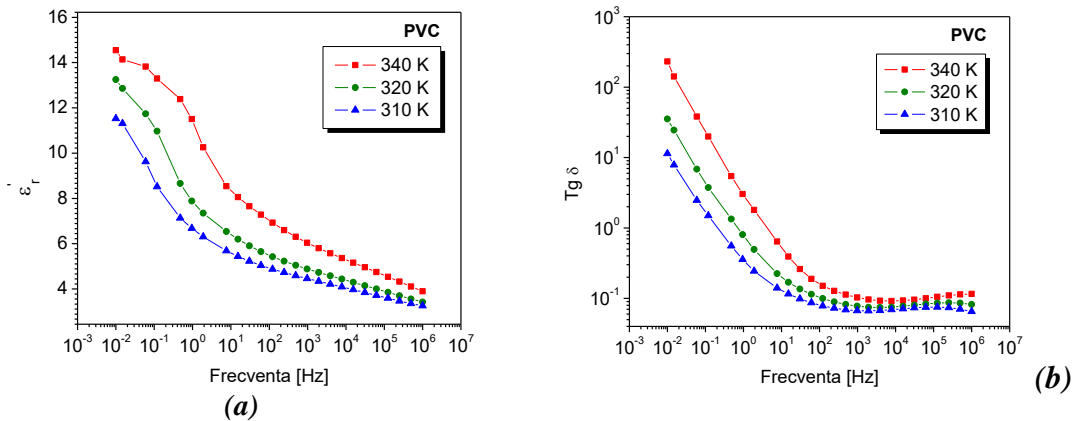


Fig. 3.4. Variația părții reale a permitivității complexe (a) și a tangentei unghiului de pierderi (b) cu frecvența pentru PVC pur, pentru măsurări realizate descrescator [30].

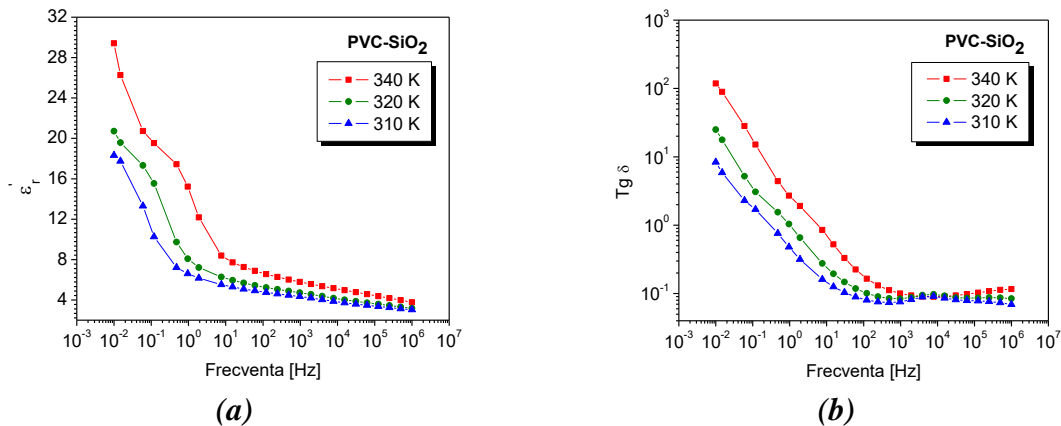


Fig. 3.5. Variația părții reale a permitivității complexe (a) și a tangentei unghiului de pierderi (b) cu frecvența pentru nanocompozitul PVC-SiO₂, pentru măsurări realizate descrescator [30].

3.4.3. Influența temperaturii asupra conductivității electrice a nanocompozitelor PVC-TiO₂

Prezența nanoparticulelor de TiO₂ în PVC conduce la creșterea performanțelor electroizolante ale polimerului, scăderea conductivității la nanocompozit față de polimerul pur fiind de peste un ordin de mărime la temperaturi mai mari ca 320 K. Valorile exponentului N al primului termen din ecuația 1 are valori cuprinse între 0,79 și 0,91, ceea ce, conform modelului propus în [129, 133-135], indică o conducție predominant electronică prin hopping atât în PVC pur cât și în nanocompozit. Energiile de activare rezultate prin aproximarea acestor variații sunt de 0,92 eV pentru PVC și de 1,03 eV pentru nanocompozit. Aceste valori indică o îngreunare a conducției prin hopping la nanocompozit față de polimerul nedopat [31, 32].

Din aproximarea variațiilor σ' cu frecvența folosind lege universală propusă de Jonscher (**Tabelul 3.3.**) rezultă valori pentru σ_{DC} foarte apropiate de cele obținute anterior cu ecuația HN (3.1) (**Tabelul 3.2.**) din analiza variațiilor lui ϵ_r'' cu frecvența pentru materialele studiate. Energia de activare a conducției electronice prin hopping care rezulta din utilizarea legii universale propuse de *Jonscher* are valori asemănătoare cu cea obținută cu ecuația Havriliak-Negami ce conține un factor pentru conductivitatea DC. Utilizarea oricărei din cele două abordări pentru extragerea valorilor conductivității DC conduce la aceleași rezultate.

Tabelul 3.2. Valorile conductivității σ_{DC} conform aproximării variației $\epsilon_r''(\omega)$ pentru cele trei temperaturi analizate [31]

	σ_{DC} [S/m]		
	310 K	320 K	340 K
PVC	$9,52 \cdot 10^{-11}$	$3,78 \cdot 10^{-10}$	$2,08 \cdot 10^{-9}$
PVC-TiO ₂ (5%)	$3,05 \cdot 10^{-11}$	$9,65 \cdot 10^{-11}$	$9,06 \cdot 10^{-10}$

Tabelul 3.3. Valorile conductivității σ_{DC} conform aproximării variației $\sigma'(\omega)$ pentru cele trei temperaturi analizate [32].

	σ_{DC} [S/m]		
	310 K	320 K	340 K
PVC	$5,54 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,36 \cdot 10^{-9}$
PVC-TiO ₂ (5%)	$1,54 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$6,26 \cdot 10^{-10}$

3.5. INFLUENȚA NANOSTRUCTURĂRII ASUPRA RĂSPUNSULUI DIELECTRIC AL UNOR NANOCOMPOZITE PE BAZĂ DE POLIETILENĂ

Eșantioanele testate în cadrul acestui studiu au fost realizate la ICECHIM București din nanocompozite polimerice pe bază de polietilenă (PE) cu umpluturi anorganice de dioxid de titan sub formă de anatas (TiO₂A) sau rutil (TiO₂R) și trioxid de aluminiu (Al₂O₃). [27].

Tabelul 3.4. Nanocompozite polimerice pe bază de polietilenă cu nanoumpluturi anorganice.

NR.CRT.	EȘANTION	CONCENTRAȚIILE MASICE DIN AMESTECURI
1	PE pur	95% PE, 5% PE-g-AM (1% AM)
2	PE-TiO₂R 2%	93% PE, 5% PE-g-AM (3% AM), 2% TiO ₂ R
3	PE-TiO₂R 5%	90% PE, 5% PE-g-AM (3% AM), 5% TiO ₂ R
4	PE-TiO₂A 2%	93% PE, 5% PE-g-AM (3% AM), 2% TiO ₂ A
5	PE-TiO₂A 5%	90% PE, 5% PE-g-AM (3% AM), 5% TiO ₂ A
6	PE-Al₂O₃ 2%	93% PE, 5% PE-g-AM (3% AM), 2% Al ₂ O ₃

Metoda de obținere este metoda amestecului direct.

Pentru determinarea experimentală a părții reale și imaginare a permitivității electrice relative (ϵ_r' și ϵ_r'') a fost utilizat spectrometrul dielectric NOVOCONTROL, echipat cu celula de măsură ZGS în același interval de frecvență și la diferite temperaturi.

3.5.1. Influența nanoparticulelor de dioxid de titan asupra răspunsului dielectric al nanocompozitelor pe bază de polietilenă

Influența formei umpluturii anorganice, sferă sau cilindru, asupra lui ϵ_r' se distinge prin faptul ca nanoumpluturile de forma sferică conduc la o permitivitate relativă mai mare față de cele cilindrice, indiferent de concentrația în care sunt adăugate. Variația lui ϵ_r'' cu frecvența câmpului electric este diferită în funcție de tipul de nanoumplutură adăugat în polietilena, procesele de relaxare și conducție producându-se diferit.

3.5.2. Influența temperaturii asupra proprietăților dielectrice ale materialelor nanostructurate pe bază de polietilenă cu concentrații diferite de dioxid de titan

Se poate observa că pe măsura creșterii temperaturii, valorile părții reale a permitivității relative devin mai mici pentru toată gama de frecvențe atât pentru polietilena pură, cât și pentru nanocompozit. Această scădere a valorilor ϵ_r' cu temperatura se datorează agitației termice și dilatației termice și a fost observată și în studiile noastre anterioare privind nanocompozitele pe baza de polietilenă [25, 20, 33].

Variația cu frecvența a părții imaginare a permitivității complexe ϵ_r'' arată o activitate de relaxare considerabil mai slabă pentru polietilena pură în comparație cu nanocompozitele.

Variația lui ϵ_r'' cu temperatura și frecvența pentru nanocompozitul cu umpluturi sferice este mai complexă, indicând următoarele evenimente de relaxare dielectrică: o relaxare segmentală ce apare la frecvențe joase (F_j) o relaxare interfacială ce apare la frecvențe medii (F_m) și o altă relaxare la nivel de legătură chimică datorată grupărilor laterale prezentă la frecvențe înalte (F_i). Toate aceste procese de relaxare sunt dependente de temperatură, fiind controlate și activate termic.

Energiile de activare termică pentru relaxările F_j și F_m prezente în nanodielectrici au fost obținute 0,81 eV și respectiv 1,25 eV pentru nanocompozitul cu 2% nanoumplutură și 1,01 eV și respectiv 1,04 eV pentru nanocompozitul cu 5% nanoumplutură. În mod similar s-a obținut și energia de activare termică pentru vârful principal observat pentru PE în gama de frecvențe 10 - 10³ Hz a cărei valoarea a fost 1,03 eV.

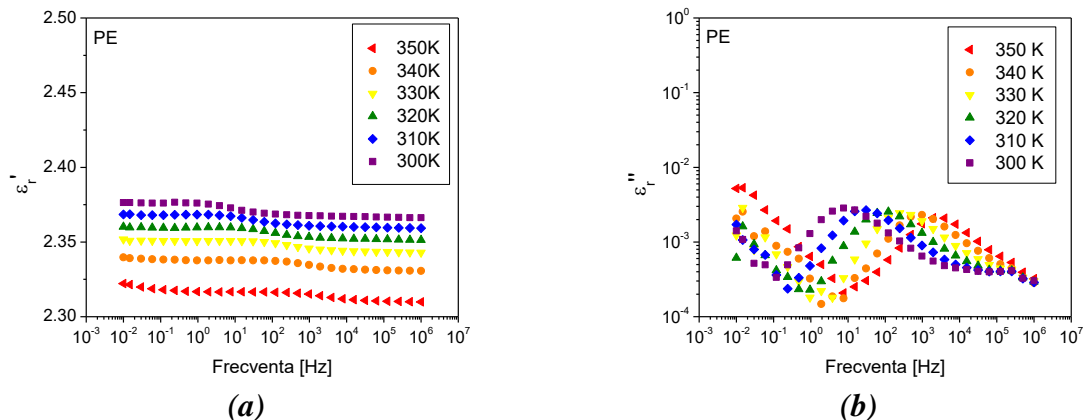


Fig. 3.6. Variația părții reale (a) și imaginare (b) a permitivității complexe cu frecvența pentru matricea polimerică, PE pentru o variație descrescătoare a temperaturii.

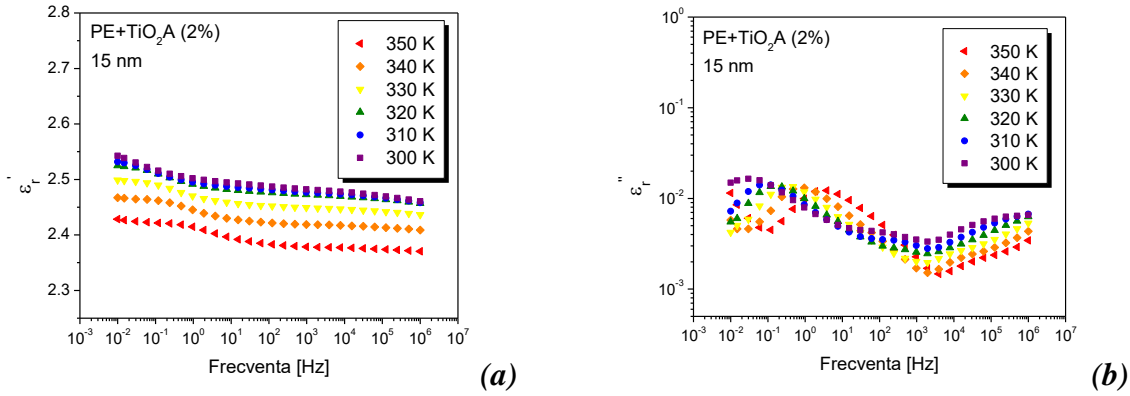


Fig. 3.7. Variația părții reale (a) și imaginare (b) a permitivității complexe cu frecvența pentru nanocompozitul PE-TiO₂A 2% pentru o variație descrescătoare a temperaturii.

3.5.1. Influența umidității și a solicitărilor termice asupra proprietăților electrice ale nanocompozitului PE-Al₂O₃

Valorile părții reale a permitivității, ϵ_r' pentru nanocompozitele analizate pe măsură creșterii temperaturii în întreg intervalul de frecvență, și pentru toate condițiile testate (inițial, umed și pentru cele trei stadii de solicitare termica). Principalul responsabil pentru acest comportament este agitația termică, care împiedică orientarea dipolilor în diferitele regiuni prezente în materialul nanostructurat. În variația lui ϵ_r'' cu frecvența se pot observa pentru toate cele trei condiții experimentale testate apariția a trei mecanisme de relaxare dielectrică. Pentru a ilustra aceste trei procese aferente polarizării electrice, spectrele dielectrice au fost approximate cu ecuația Havriliak-Nagami (HN).

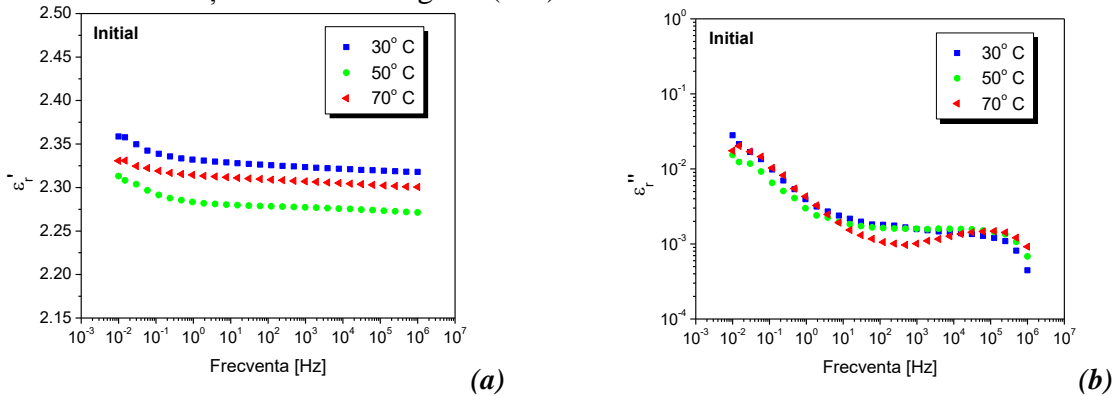


Fig. 3.8. Variația părții reale (a) și imaginare (b) a permitivității complexe cu frecvența pentru nanocompozitul PE-Al₂O₃ în starea inițială, la diferite temperaturi [33].

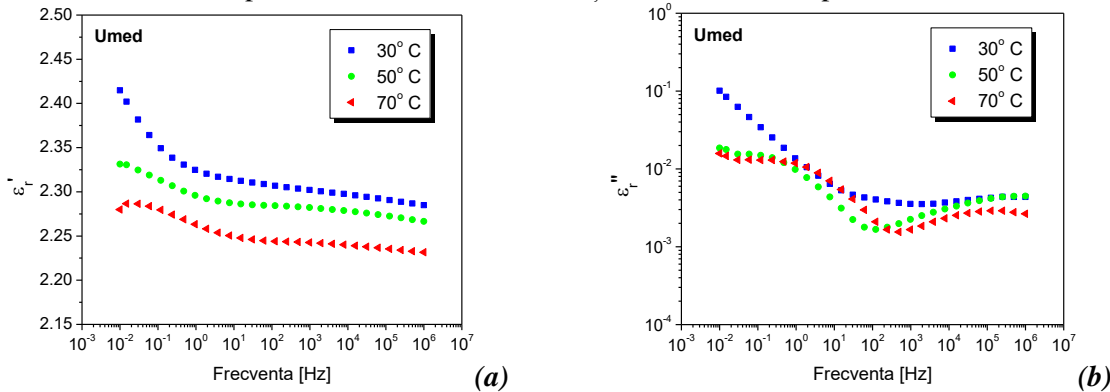


Fig. 3.9. Variația părții reale (a) și imaginare (b) a permitivității complexe cu frecvența pentru nanocompozitul PE-Al₂O₃ afectat de umiditate, la diferite temperaturi [33].

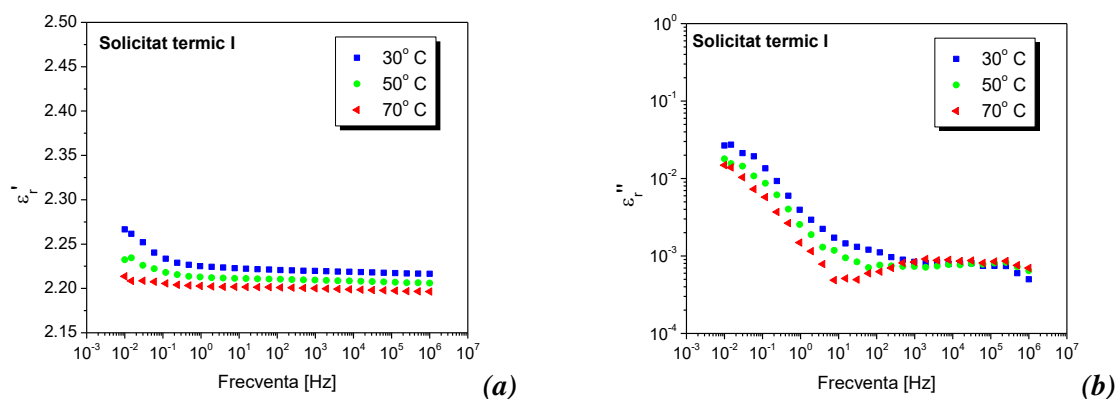


Fig. 3.10. Variația părții reale (a) și imaginare (b) a permitivității complexe cu frecvența pentru nanocompozitul PE-Al₂O₃ după prima solicitare termică, la diferite temperaturi [33].

Influența umidității și a solicitărilor termice asupra proprietăților electrice ale nanocompozitului PE-Al₂O₃ arată diferențe mici în valorile ϵ_r' atât între stările „umed” și „inițial”, cât și între cele trei stadii de solicitare termică și starea „inițial”. Micile diferențe ale valorilor lui ϵ_r' , în jur de 1% după expunerea la apă și mai puțin de 5% după expunerea la căldură, împreună cu micile diferențe în ceea ce privește comportament pierderilor dielectrice după ce eșantioanele au fost umezite și îmbătrânite termic, subliniază o stabilitate dielectrică ridicată a materialului nanocompozit PE-Al₂O₃ (2%).

3.6. INFLUENȚA NANOSTRUCTURĂRII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE ALE COMPOZITELOR PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ

Al treilea set de eșantioane care au fost testate este nanocompozite polimerice pe bază de polipropilenă (PP) cu umpluturi anorganice de dioxid de siliciu (SiO₂), dioxid de titan (TiO₂) și trioxid de aluminiu (Al₂O₃) în concentrație de 5% realizate în cadrul ICECHIM București. [27].

Tabelul 3.5. Nanocompozite polimerice pe bază de polipropilenă cu nanoumpluturi anorganice

NR. CRT.	EȘANTION	CONCENTRAȚIILE MASICE DIN AMESTECURI
1	PP pur	95% PP , 5% PP-g-AM (1% AM)
2	PP-SiO₂ 5%	90% PP , 5% PP-g-AM (1% AM), 5% SiO₂
3	PP-TiO₂ 5%	90% PP , 5% PP-g-AM (1% AM), 5% TiO₂
4	PP-Al₂O₃ 5%	90% PP , 5% PP-g-AM (1% AM), 5% Al₂O₃

Pentru a compara răspunsul dielectric al unor nanocompozite pe bază de PP cu umpluturi anorganice cu răspunsul dielectric al unor nanocompozite tot pe bază de PP, dar cu umpluturi organice a fost realizat și un al patrulea tip de eșantioane, materiale polimerice nanostructurate ce au în compoziție microfibrile organice celulozice. Metoda de obținere este metoda amestecului direct pentru ambele tipuri de nanocompozite pe bază de PP.

Tabelul 3.6. Materiale polimerice nanostructurate pe bază de polipropilenă cu umpluturi organice

NR. CRT.	EȘANTION	CONCENTRAȚIILE MASICE DIN AMESTECURI
1	PP pur	95% PP , 5% PP-g-AM (1% AM)
2	PP-fibre A 5%	90% PP , 5% PP-g-AM (1% AM), 5% fibre A
3	PP-fibre B 5%	90% PP , 5% PP-g-AM (1% AM), 5% fibre B
4	PP-fibre C 5%	90% PP , 5% PP-g-AM (1% AM), 5% fibre C

Spectrele dielectrice ale permitivității complexe s-au determinat în domeniul de frecvență

cuprins între 10^{-2} și 10^6 Hz în gama de temperatură 300 K - 350 K cu ajutorul unui spectrometru dielectric NOVOCONTROL, echipat cu celula de măsură ZGS.

În cazul acestui studiu pe lângă determinările prin spectroscopie dielectrică utilizarea unor tehnici de măsurare complementare (analiza termogravimetrică, chemiluminescență și analiza proprietăților mecanice) conturează mai bine punctul de vedere despre un anumit comportament electric regăsit în materialele dielectrice nanostructurate analizate în cadrul acestei teze de doctorat și conferă totodată valabilitate studiului.

3.6.1. Influența diferitelor tipuri de nanoparticulelor asupra răspunsului dielectric al nanocompozitelor pe bază de polipropilenă

În urma adăugării de nanoparticule în matricea polimerică de bază, polipropilena, se observa faptul ca valorile lui ϵ_r' ale nanocompozitelor cu nanoparticule de SiO_2 , TiO_2 respectiv Al_2O_3 sunt mai mari comparativ cu cele ale matricei de bază (**Fig. 3.11. (a)**). Acest lucru se datorează, la frecvențe înalte, dipolilor care se formează datorita nanostructurării materialului, iar la frecvențe scăzute, datorita polarizării MWS produsă în zona de interfață dintre nanoumplutură și polimer, a cărei arie crește o data cu concentrația de umplutura conform modelului multistratificat propus de *Tanaka* [17].

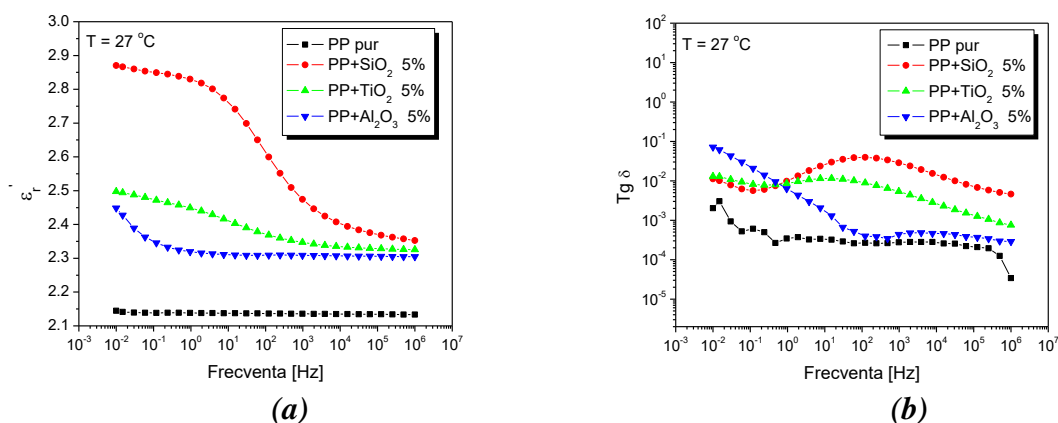


Fig. 3.11. Variația părții reale a permitivității complexe (a) și a tangentei unghiului de pierderi (b) cu frecvența pentru compozite pe bază de PP cu diferite tipuri de nanoumpluturi anorganice (SiO_2 , TiO_2 și Al_2O_3) la temperatura de 27 °C [8].

În ceea ce privește factorul de pierderi, așa cum se poate vedea în figura 3.11 (b) acesta crește cu până la două ordine de mărime prin adăugarea de nanoparticule în polimerul de bază pe întreaga gamă de frecvențe. Creșterea cea mai mică, sub un ordin de mărime, este în cazul nanocompozitelor cu particule de Al_2O_3 în gama de frecvențe 10^2 - 10^6 Hz.

Pentru nanocompozitul PP- SiO_2 procesul de relaxare dielectrică devine important și este semnalat prin existența unui vârf în variația cu frecvența a valorilor părții imaginare a permitivității electrice corelat cu scăderea valorilor părții reale a permitivității electrice. În literatură acest tip de relaxare este cunoscut sub numele de relaxare de tip α .

Figura 3.12 arată o comparație între variația spectrelor dielectrice ale nanocompozitului PP- SiO_2 pentru creșterea și descreșterea temperaturii. În figura de mai jos este clar evidențiat cum sensul de variație a temperaturii influențează puternic comportamentul dielectric al nanocompozitului.

Aceasta deplasare a maximumului valorilor părții imaginare a permitivității poate fi pus pe seama a două fenomene ce au loc simultan și se influențează reciproc: activarea termică a orientării dipolilor ca urmare creșterii mobilității moleculare cu temperatura și modificarea conținutului de apă în urma creșterii/descreșterii temperaturii aplicate nanocompozitului. Ponderea pe care o au cele două fenomene în deplasarea relaxării dielectrice reprezintă încă

un semn de întrebare, ceea ce conduce în viitorul apropiat la efectuarea a mai multor teste prin spectroscopie dielectrică și nu numai, care să evidențieze pe de-o parte un comportament pur activat termic (uscarea materialului și apoi măsurarea prin spectroscopie dielectrică cu variații crescătoare și descrescătoare ale temperaturii), iar pe de altă parte un comportament dielectric pur influențat de umiditate (umezirea treptată a materialului, repetarea testelor de spectroscopie dielectrică la 300 K, repetarea analizei TGA). După efectuarea acestor teste se poate calcula energia de activare pur termică sau a relaxării dielectrice cu umiditatea.

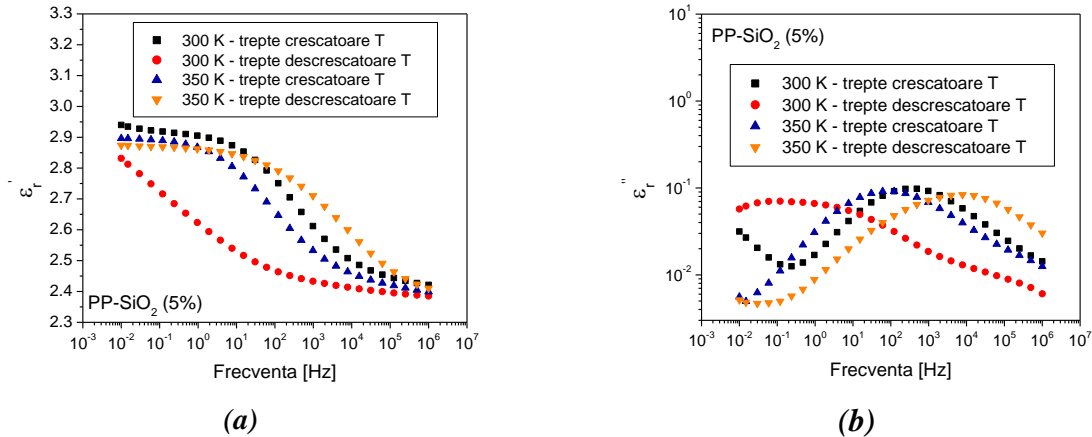


Fig. 3.12. Variațiile lui ϵ_r' (a) și ϵ_r'' (b) cu frecvența pentru nanocompozitul PP-SiO₂ la 300 K și la 350 K pentru o variație crescătoare și descrescătoare a temperaturii [34].

3.6.2. Influența umpluturilor organice asupra proprietăților dielectrice ale materialelor nanostructurate pe bază de polipropilenă

Rezultatele obținute pentru materialele nanostructurate pe bază de PP cu umpluturi organice evidențiază îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitelor PP - microfibrile celulozice comparativ cu polimerul matrice, în special a modulului de elasticitate. De asemenea, s-a putut observa că proprietățile dielectrice (atât partea reală a permitivității complexe cât și tangenta unghiului de pierderi), deși cresc ușor prin introducerea de microfibrile în PP, rămân la valori ce sunt caracteristice unor buni dielectrics, într-o gamă mare de frecvențe. Totodată, a putut fi remarcată o stabilitate a proprietăților dielectrice odată cu creșterea temperaturii.

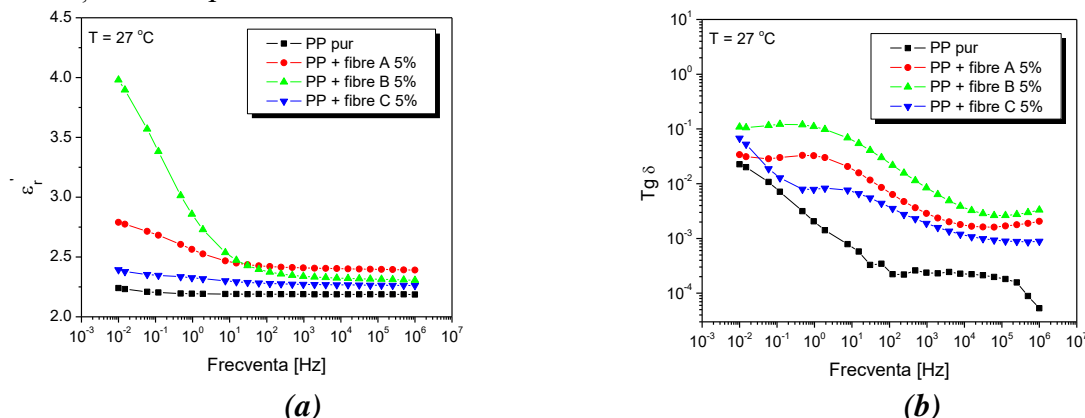


Fig. 3.13. Variația părții reale a permitivității complexe (a) și a tangentei unghiului de pierderi (b) cu frecvența pentru compozite pe bază de PP cu diferite tipuri de umpluturi organice (fibre A, B și C) la temperatura de 27 °C [8].

CAPITOLUL 4

MODELAREA MULTIFIZICA A NANOCOMPOZITULUI PP-SiO₂

În cadrul acestui capitol este continuata prezentarea modelarii materialelor nanostructurate, fiind analizat un singur material dintre cele prezentate în capitolul al III-lea, și anume nanocompozitul PP-SiO₂. Scopul principal al acestui capitol este de a evidenția interfața din acest material nanostructurat din punct de vedere al sarcinilor electrice libere, al dipolilor, ai legăturilor chimice și fizice care pot exista la nivelul acestei interfețe și care sunt responsabile de acel comportament observat prin intermediul analizei spectrelor dielectrice.

4.1. CONTEXTUL TEORETIC AL MODELARII MULTIFIZICE

În cele ce urmează sunt prezentate etapele modelării multifizice, pornind de la modelul conceptual până la modelarea numerică propriu-zisă facilitată de utilizarea unor software-uri moderne și actuale.

Modelarea conceptuală reprezintă prima etapă a modelării, iar în cadrul acesteia se stabilesc modelul geometric și modelul fizic. Așadar în cadrul modelării conceptuale realizează descrierea structurii obiectului modelat (materiale, forme, dimensiuni, părți componente și asamblarea lor) și analiza principiului sau de funcționare. După modelarea conceptuală, prin care s-a realizat modelul geometric și cel fizic al obiectului analizat, urmează **modelarea matematică** unde problema este formulată din punct de vedere matematic. De obicei această problemă presupune rezolvarea unui sistem de ecuații cu derivate parțiale. După ce problema a fost formulată corect urmează rezolvarea ei. La început, este de preferat să se facă o **rezolvare analitică** a problemei, adică aceasta să fie mult simplificată față de cea originală. În cele mai multe cazuri soluțiile analitice se obțin pe baza unor modele geometrice mult simplificate, cum ar fi cazul modelului geometric 1D sau 2D (dacă este relevant). Obținerea unor soluții exacte, în cazul unor configurații complicate presupune utilizarea calculatoarelor pentru a evalua soluția, urmărind astfel o abordare **numerică**. În cadrul acestei lucrări, pentru analiza numerică s-a utilizat metoda elementului finit. În prezent, această metodă este cea mai utilizată în comparație cu celelalte metode numerice pentru analiza câmpului. După elaborarea modelului urmează evaluarea și verificarea sa. **Verificarea** presupune ca modelul să fi fost construit în acord cu cerințele date de formularea matematică a problemei, iar **validarea** presupune ca formularea precedentă să fie una corectă, în acord cu realitatea [35].

4.2. MODEL STRUCTURAL AL NANOCOMPOZITULUI PP-SiO₂

4.2.1. Dipolii corespunzători legăturilor chimice și fizice din nanocompozitul PP-SiO₂

Nanocompozitul PP-SiO₂ este un material compozit format din polipropilenă - PP și nanoparticule anorganice de dioxid de siliciu - SiO₂, ce au diametrul de $d = 15$ nm și se găsesc în concentrație masică de 5%.

Pentru reprezentarea zonei de interfață de la suprafața nanoparticulei de silice pentru cazul nanocompozitul PP-SiO₂ s-a plecat de la modelul lui Todd [19], Astfel, s-au considerat trei zone distincte în nanocompozit, și anume: *zona 1* reprezentată de sfere identice cu diametrul $d = 2r$ (nanoparticule anorganice de tipul SiO₂), *zona 2* reprezentată de interfața nanoparticulă – matrice polimerică de grosime $g_i = g_1 + g_2 + g_3$, formată din 3 straturi cu dimensiuni diferite, *zona 3* reprezentată de matricea polimerică de bază (**Fig. 4.1.**).

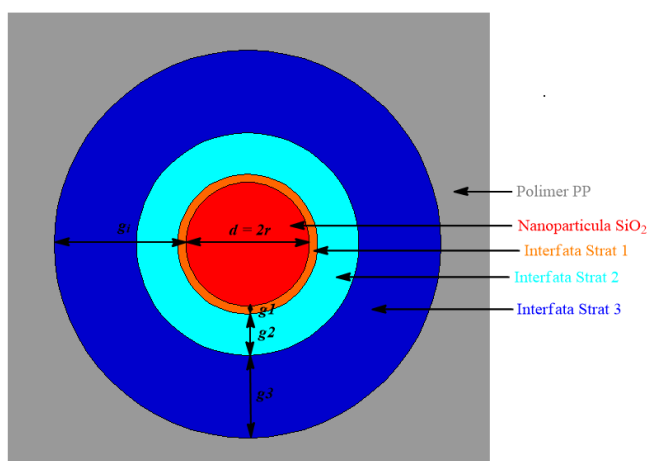


Fig. 4.1. Cele trei zone distincte din structura nanocompozitului PP-SiO₂.

Așadar, s-a considerat zona de interfață ca fiind formată din următoarele trei straturi [21, 34] (**Fig. 4.1**):

1. Strat 1

Primul strat, se consideră ca are dimensiuni moleculare (~ 1 nm) și este format din ioni sau dipoli adsorbiți (fizic - prin forțe Van der Waals sau chimic - prin adsorbție și crearea de legături chimice). Astfel, legăturile ce se pot forma în stratul 1 sunt:

- Legături chimice ce se formează între nanoparticulă de SiO₂ și lanțurile de PP prin intermediul AM (punți de hidrogen între grupările hidroxil **O-H** adsorbite la suprafața nanoparticulelor (puternic hidrofile) în timpul procesului tehnologic de obținere și moleculele de AM, precum și legături covalente duble și simple de **C=O**, **H-H**, **O-O** și **C-O**) (**Fig. 4.2**).
- Marea majoritate a legăturilor chimice dintre nanoparticula de SiO₂ și apa (**H-O-H**), adsorbită în timpul procesului de fabricație sau din mediul înconjurător (**Fig. 4.1**).
- Legături chimice de tipul **C-C**, **C-H** ce provin de la capetele lanțurilor de PP, dar care în primul strat sunt în cantitate neglijabilă (**Fig. 4.2**) [21].

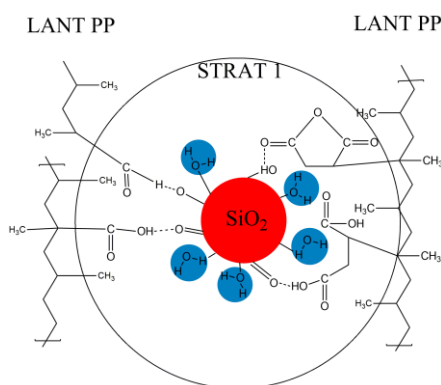


Fig. 4.2. Legăturile chimice și fizice ce se pot realiza în stratul 1.

2. Strat 2

Începând cu ce de-al doilea strat polimerul își modifică conformația și/sau mobilitatea lanțului polimeric datorită prezentei nanoumpluturii. În acest sens, al doilea strat este atribuit:

- capetelor de lanțuri polimerice de PP, prin legături chimice de tipul **C–H**, **C–C** (ce provin de la grupările funcționale ale PP: CH, CH₂, CH₃) (**Fig. 4.3.**);
- legăturilor chimice stabilite între PP grefată cu AM și nanoparticulă de tipul **O–H**, **C–O** și **C=O** (**Fig. 4.3.**). Între atomii de H de la capetele lanțurilor de PP din stratul 2 și grupările hidroxil adsorbite la suprafața nanoparticulelor se formează punți de hidrogen. În stratul 2 se formează o încregătură a lanțurilor polimerice între care se stabilesc forțe de natură electrostatică, ce au o tendință de ordonare a lanțurilor de PP;
- restul de legături chimice ce provin de la apa adsorbită de nanocompozit, legături de tipul **H–O–H** (**Fig. 4.3.**).

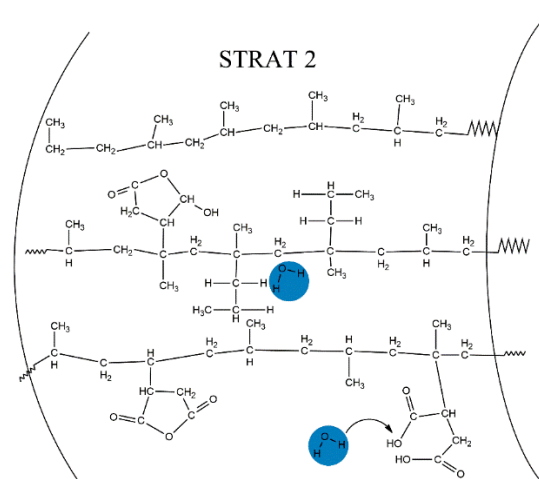


Fig. 4.3. Legăturile chimice și fizice ce se pot realiza în stratul 2.

3. Strat 3

Al treilea strat este o regiune ce se leagă și interacționează superficial cu cel de-al doilea strat. Acest strat este atribuit:

- ghemurilor macromoleculare de PP care devin din ce în ce mai dezordonate de la primul strat înspre al treilea și între care se stabilesc legături de natură chimică, în special legături covalente de tipul **C–C**, **C–H**. După terminarea zonei de interfață, PP își recapătă structura semicristalină (**Fig. 4.4.**);
- resturilor de PP grefată cu AM, deci legături chimice de tipul **O–H**, **C–O** și **C=O** (**Fig. 4.4.**).

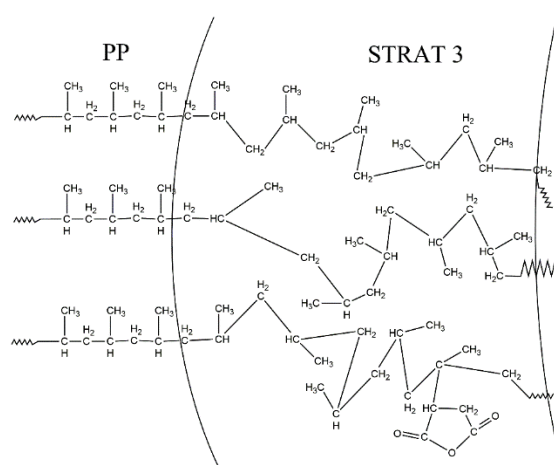


Fig. 4.4. Legăturile chimice și fizice ce se pot realiza în stratul 3.

4.2.2. Modelarea proprietăților dielectrice ale zonei de interfață a nanocompozitului PP-SiO₂

Modelul structural al nanocompozitului PP-SiO₂ ține seama de posibilele tipuri de dipoli electrici care ar putea apărea așa cum s-a prezentat anterior, precum și structura acestui material în zona de interfață. În continuare sunt enumerate pe ipotezele modelului de calcul al numărului de dipoli electrici pentru fiecare strat al interfeței nanoparticulă - polimer ce urmează a fi folosit pentru extragerea permitivității electrice a regiunilor interfeței:

1. Se considera **interfața** ca fiind formată din trei straturi de grosimi diferite [17, 15, 21]:

$$g_{strat1} = 1 \text{ nm}, g_{strat2} = 5 \text{ nm}, g_{strat3} = 10 \text{ nm};$$

2. Conform modelului lui *Tanaka* [17], vom presupune **densitatea zonei de interfață** egală cu cea a matricei chiar și după introducerea de nanoparticule:

$$\rho_{strat1} = \rho_{strat2} = \rho_{strat3} = \rho_{PP} = 0,9 \text{ g/cm}^3;$$

Volumele straturilor de interfață se calculează plecând de grosimile considerate pentru fiecare, iar mai apoi se extrag masele aferente fiecărui strat al interfeței.

3. Se considera **modelul Debye** [36] care presupune inexistența interacțiunilor între dipoli. Existența unor sarcini libere, electroni sau ioni nu afectează orientarea lor după direcția câmpului cu o anumită frecvență, iar acest lucru simplifică complexitatea modelului în scopul realizării unei prime iterații a acestui model structural. În același timp, considerarea unui model Debye nu poate fi decât un punct de plecare, deoarece în realitate mediul (materialul) analizat nu este în totalitate omogen și poate conține molecule polare care să afecteze mișcarea pe distanțe scurte a acestor sarcini legate.
4. În **stratul 1** se va considera existența dipolilor electrici de tip: $\text{C}^{\delta+} \leftarrow \text{O}^{\delta-}$, $\text{O}^{\delta-} \rightarrow \text{H}^{\delta+}$, $\text{H}^{\delta+} \leftarrow \text{O}^{\delta-} \rightarrow \text{H}^{\delta+}$.
5. În **stratul 2** se va considera existența dipolilor electrici de tip: $\text{C}^{\delta-} \rightarrow \text{H}^{\delta+}$, $\text{C}^{\delta+} \leftarrow \text{O}^{\delta-}$, $\text{O}^{\delta-} \rightarrow \text{H}^{\delta+}$, $\text{H}^{\delta+} \leftarrow \text{O}^{\delta-} \rightarrow \text{H}^{\delta+}$.
6. În **stratul 3** se consideră existența dipolilor electrici de tip $\text{C}^{\delta-} \rightarrow \text{H}^{\delta+}$, $\text{C}^{\delta+} \leftarrow \text{O}^{\delta-}$, $\text{O}^{\delta-} \rightarrow \text{H}^{\delta+}$.
7. Pentru calculul permitivității relative a fiecărui strat al interfeței se va utiliza relația (4.1).

$$\epsilon_{r_strat_k} = 1 + \chi_{i_strat_k} + \chi_{o_strat_k}, \quad k = 1, 2, 3 \quad (4.1)$$

Susceptivitățile ionice și de orientare ale fiecărei legături polare ce se formează în fiecare strat al zonei de interfață s-au calculat utilizând relația micro – macro, dintre mărimea locală, polarizabilitatea electrică, α și mărimea globală, susceptivitatea electrică, χ . Se va considera egală concentrația volumică de dipoli ce se orientează și de ioni ce participă la polarizarea de deformare ionică ($N_i = N_o$).

8. Constanta structurala γ se va considera ținând cont de simetria sau asimetria moleculelor participante la fenomenul de polarizare.

4.3. MODELAREA ÎN REGIM ELECTROSTATIC A NANOCOMPOZITULUI PP-SiO₂

În aceasta secțiune este prezentat un model numeric în regim electrostatic al nanocompozitului PP-SiO₂. Acest model numeric, denumit ENIC (din eng. *electrostatic numerical with interface charge*), a fost dezvoltat cu scopul de a simula comportamentul dielectric al acestui material nanocompozit [20]. Modelul numeric se bazează pe modelul structural prezentat în secțiunea precedentă. Astfel, utilizând ipotezele și dipolii aferenți grupărilor funcționale considerate în interfața nanoparticulă-polimer, mai întâi s-au estimat

valorile permitivității relative ale fiecărui strat al interfeței. Aceste valori, împreună cu cele pentru permitivitățile pentru PP și SiO₂, au fost utilizate pentru subdomeniile din modelul ENIC. După construirea și rezolvarea modelului, soluția numerică obținută a fost folosită pentru determinarea permitivității echivalente a nanocompozitului PP-SiO₂, iar valoarea astfel obținută a fost comparată cu cea determinată experimental prin spectroscopie dielectrică.

Calculul permitivității echivalente s-a făcut pornind de la determinarea capacității totale a nanocompozitului care se consideră a fi constituit dintr-o interconectare de condensatoare elementare legate în serie și în paralel [20, 22]. Proprietățile electrice ce trebuie impuse pentru subdomeniile modelului numeric al nanocompozitului PP-SiO₂, dezvoltat în regim electrostatic, sunt permitivitatea electrică și densitatea de sarcină electrică volumică.

Valorile permitivității electrice pentru fiecare zonă a nanocompozitului (matrice polimerică, zona de interfață formată din trei straturi, zona de suprapunere a straturilor de interfață și nanoparticulă) sunt au fost determinate plecând de la modelul structural descris anterior și de la datele de catalog pentru PP și SiO₂. Cunoscând concentrația volumică a dipolilor de pe fiecare strat, s-a estimat permitivitatea electrică a fiecărei zone (subdomeniu) considerate în interfață. Variația densității de sarcină de la matricea polimerică la nanoparticulă prin zona de interfață (**Fig. 4.5.**) s-a considerat conform modelelor propuse de Lewis [15] și Tanaka [17]. Referitor la condițiile pe frontieră s-au impus condiții Dirichlet pe fața superioară și pe cea inferioară a cubului elementar (planurile opuse xOy). Pe planurile de simetrie, xOz și yOz, s-a considerat condiția Neumann nulă.

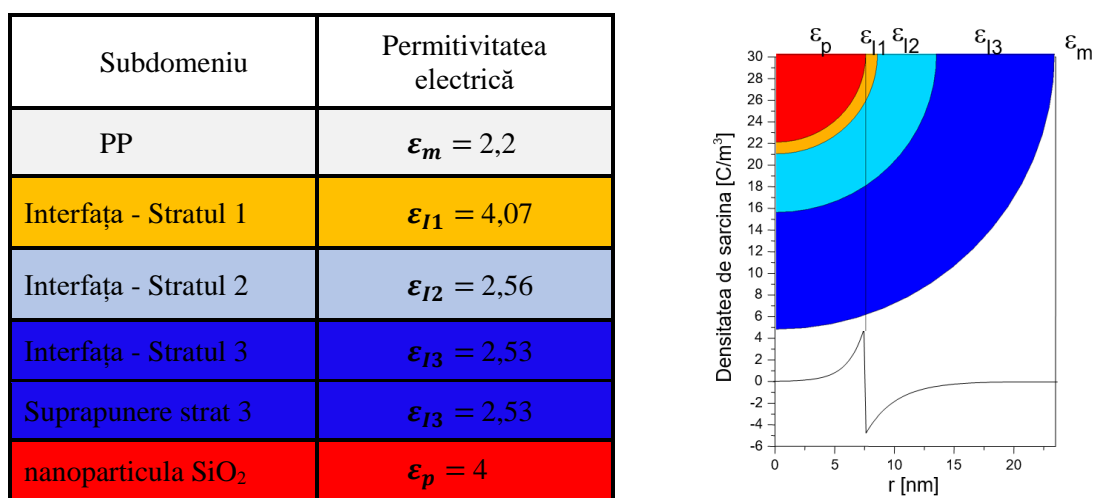


Fig. 4.5. Distribuția de sarcina și permitivitatea electrică relativă pentru fiecare subdomeniu considerat în modelul numeric [20].

Rezultatele numerice și cele experimentale au fost discutate ținând cont că simularea numerică a fost făcută în regim electrostatic în timp ce determinările prin spectroscopie dielectrică s-au efectuat sub acțiunea unui câmp electric armonic.

Variația câmpului electric de-a lungul unei linii perpendiculare pe cele două armături și care trece prin centrele nanoparticulelor este reprezentată în **Fig. 4.7** pentru nanocompozitul PP-SiO₂. Această variație este reprezentată pentru cele două cazuri considerate ale problemei numerice: un model numeric în care nu este luată în considerare nicio sarcină electrică și un model în care s-a luat în considerare o distribuție exponențială de sarcină electrică în cele trei straturi ale zonei de interfață. Din **Fig. 4.7** se poate observa neuniformitatea variației câmpului electric din nanocompozitul PP-SiO₂, dar și perturbarea acestuia asociată distribuției de sarcină electrică din zona de interfață. De asemenea, din variația câmpului electric se poate

observa că valorile acestuia sunt mai mari în zona de interfață, în straturile din apropierea nanoparticulei, pe când în nanoparticulă este foarte scăzut.

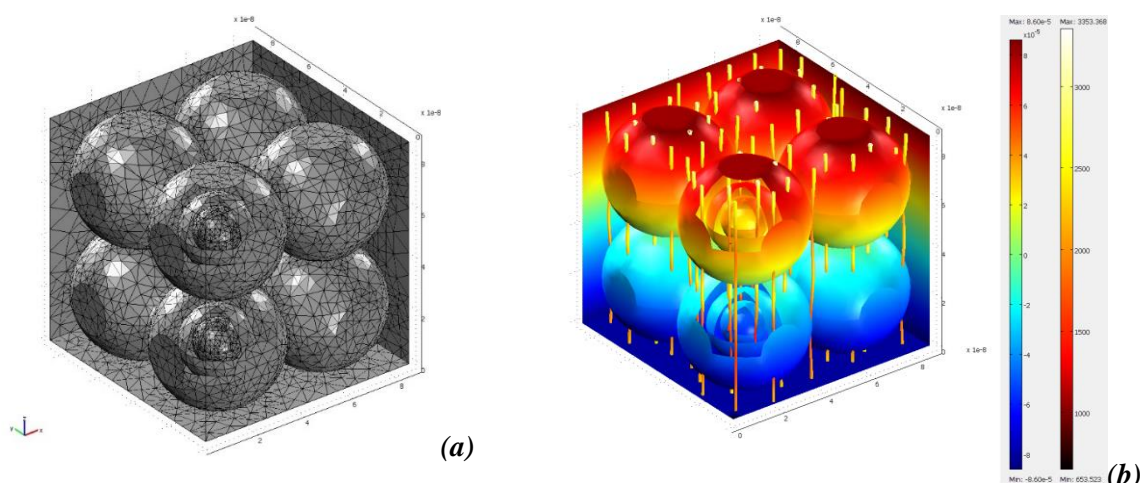


Fig. 4.6. Rețeaua de discretizare în elemente finite ale câmpului electrostatic 3D (a) și distribuția potențialului electric scalar (rainbow) și a câmpului electric (tuburi) (b) pentru nanocompozitul PP-SiO₂.

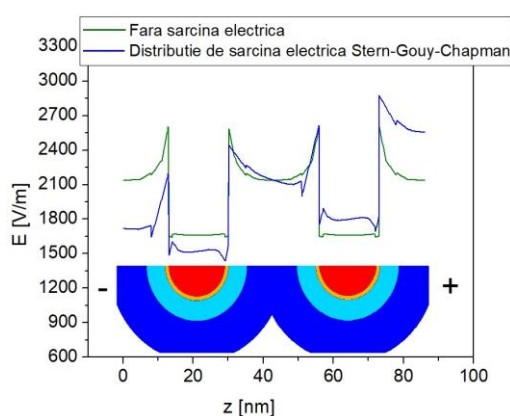


Fig. 4.7. Distribuția intensității câmpului electric de-a lungul unei linii perpendiculare pe armături ce trece prin nanoparticule pentru nanocompozitul PP-SiO₂.

Tabelul 4.1. Comparații între valorile permitivității relative echivalente obținute cu ajutorul modelului ENIC și experimental.

Permitivitatea echivalentă	Model numeric	Spectroscopie dielectrică	Eroare relativă [%]
ENIC, fără sarcină electrică	2,46	2,42 ($f = 10^6$ Hz)	1,57
ENIC, cu sarcină electrică	2,86	2,94 ($f = 10^{-2}$ Hz)	2,63

Soluția numerică obținută în urma postprocesării acestui model a fost folosită pentru estimarea permitivității echivalente a nanocompozitului PP-SiO₂. Așa cum se poate vedea în **Tabelul 4.1.** erorile relative pentru valorile permitivității electrice echivalente sunt sub 3%, ceea ce validează presupunerile făcute atât în modelul structural, cât și în cel numeric. Prin compararea valorilor experimentale măsurate prin spectroscopie dielectrică cu estimările modelului ENIC se poate observa din **Tabelul 4.1** o corelație interesantă: la frecvențe joase (10^{-2} Hz), valorile măsurate sunt approximate cu o eroare de 2,63% de valorile calculate cu modelul ENIC în prezența distribuției exponențiale de sarcină, în timp ce la frecvențe ridicate

(10^6 Hz) valorile măsurate sunt comparabile cu o eroare de 1,57% cu valorile calculate cu modelul ENIC în absența sarcinii spațiale.

CAPITOLUL 5

ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE ALE INTERFEȚEI NANODIELECTRICILOR ÎN FUNCȚIE DE FRECVENȚA PRIN MODELARE NUMERICA ȘI SPECTROSCOPIE DIELECTRICĂ

În acest capitol este prezentată o metodă de estimare a proprietăților dielectrice dependente de frecvență ale zonei de interfață care există în nanodielectricii pe bază de polipropilenă cu nanoparticule de SiO_2 . Această metodă are la bază un model numeric cvasistaționar electric în plan 3D, unde subdomeniile nanocompozitului (matrice polimerică, nanoparticule și interfață) sunt considerate materiale dispersive [37]. Scopul principal al acestei metode, care în fond reprezintă o problemă inversă, a fost acela de a găsi proprietățile dielectrice dependente de frecvență ale interfeței, astfel încât rezultatele modelării, adică valorile părții reale a permitivității electrice efective și valorile factorul de pierderi dielectrice, să fie apropiate de rezultatele experimentale obținute prin SD.

5.1. ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR DIELECTRICE ALE ZONEI DE INTERFAȚĂ A NANOCOMPOZITULUI PP-SIO₂ AFLAT LA TEMPERATURA CAMEREI

Pentru modelarea numerică a nanodielectricului PP-SiO₂ au fost considerate nanoparticule sferice de SiO₂ cu diametrul de 15 nm care sunt distribuite uniform într-o matrice polimerică de PP, fiecare nanoparticulă fiind înconjurată de o regiune de interfață de 10 nm grosime. Domeniul de calcul al modelului 3D simplificat, similar cu cel al modelului din capitolul al IV-lea, este redus la o celulă elementară constând într-un cub care conține opt nanoparticule.

Modelul numeric a fost realizat utilizând software-ul COMSOL Multiphysics, în regim cvasistaționar electric, în ipoteza unui mediu liniar, izotrop și fără polarizație permanentă și câmp electric imprimat. Soluția problemei s-a obținut în urma rezolvării ecuației fundamentale a regimului cvasistaționar electric. Pentru definirea condițiilor de frontieră se consideră pe de o parte simetriile geometrice din planurile laterale xOz și yOz și astfel se impune condiția Neumann, iar pe fețele superioară și inferioară se impune condiția Dirichlet.

Proprietățile de material atribuite celor trei subdomenii ale modelului numeric provin fie din date experimentale, fie din literatură. S-a presupus că în fiecare subdomeniu există o permitivitate electrică dependentă de frecvență, în timp ce conductivitatea electrică a fost considerată constantă într-o primă aproximare. Astfel, conductivitatea electrică a PP a fost setată $\sigma_{PP} = 10^{-17}$ S/m, așa cum a rezultat din măsurările noastre cu un electrometru Keithley 6517 (măsurarea curenților de absorbție/resorbție). Conductivitățile electrice atribuite subdomeniilor aferente nanoparticulelor și interfeței au fost între 10^{-15} S/m [38], și respectiv 10^{-13} S/m, pe baza unor rezultate experimentale din literatura de specialitate. Conductivitatea electrică stabilită pentru subdomeniile atribuite interfeței s-a considerat mai mare față de valoarea impusă PP și nanoparticulelor, deoarece unele studii au arătat în cazul materialelor polimerice cu umpluturi de silice o creștere a conductivității cvasi-DC pentru frecvențe mici, explicând acest fenomen prin existența unui strat dublu-electric ce se formează la nivelul interfeței [15] strat a cărei influență a fost considerată și în cadrul modelului numeric dezvoltat în regim electrostatic din Capitolul al IV-lea.

Valorile permitivității electrice au fost atribuite subdomeniilor modelului, prin procesarea rezultatelor obținute prin SD pentru PP și nanocompozit. Așadar, scopul principal

al acestui studiu a fost acela de a găsi valorile optime ale permitivității electrice ce trebuie să fie atribuite nanoparticulelor și zonei de interfață astfel încât rezultatele, adică variațiile cu frecvența ale permitivității și ale factorului de pierderi dielectrice, valorile efective pentru acest nanodielectric, să fie cât mai apropiate posibil de rezultatele experimentale obținute prin SD. Pentru a rezolva această problemă, care este de fapt o problemă inversă, într-o primă iterație am considerat nanodielectricul ca un material bicompozit, o componentă (A) fiind matricea polimerică PP și cealaltă componentă (B) nanoparticulele înconjurate de o zonă de interfață. Folosind fie metoda Bruggeman asimetric fie metoda liniară, separat pentru partea reală a permitivității și pentru partea imaginară a permitivității, am găsit, în intervalul $10^{-2} - 10^6$ Hz, valorile ϵ_B pentru constituentul B (nanoparticule + interfață), prin utilizarea valorilor pentru ϵ_{ech} și ϵ_A din măsurătorile prin SD pentru nanodielectricul PP-SiO₂ și, respectiv, pentru PP pur.

Într-o primă aproximare (CAZ I - Fig. 5.1. (a)), valorile ϵ_B au fost atribuite atât nanoparticulelor, cât și subdomeniilor interfeței.

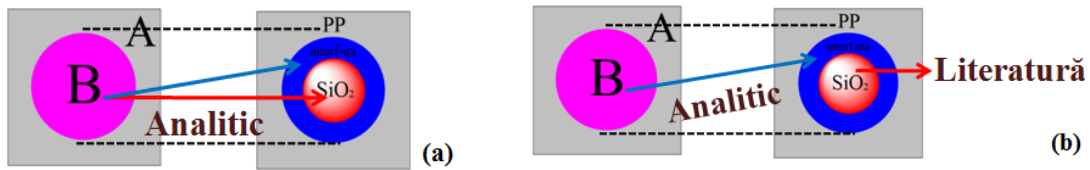


Fig. 5.1. Atribuirea valorilor permitivității electrice gasite pentru componenta B subdomeniilor modelului geometric: CAZ I (a) și CAZ II (b).

Rezultatele numerice obținute cu acest model realizat în COMSOL Multiphysics au fost comparate cu rezultatele experimentale obținute prin SD iar apoi, problema inversă a fost rezolvată prin ajustarea valorilor dependente de frecvență pentru permitivitatea atribuită zonei de interfață și nanoparticulelor cu scopul de a minimiza eroarea, calculată ca distanță relativă euclidiană, între rezultatele numerice și cele experimentale (cu relațiile 5.1 și 5.2).

$$err' = \frac{|\epsilon'_{rech}(f) - \epsilon'_{rexp}(f)|}{|\epsilon'_{rexp}(f)|} \cdot 100 = \min \quad (5.4)$$

$$err'' = \frac{|\epsilon''_{rech}(f) - \epsilon''_{rexp}(f)|}{|\epsilon''_{rexp}(f)|} \cdot 100 = \min \quad (5.5)$$

În figura 5.2 sunt prezentate variațiile cu frecvență ale ϵ'_r și $\text{tg } \delta$ obținute experimental (pătrate) prin spectroscopie dielectrică și determinate numeric (cercuri) prin utilizarea procedurii descrise anterior, folosind modelul Bruggeman asimetric (BA) pentru a aproxima valorile permitivității electrice atribuite atât nanoparticulei cât și interfeței (CAZ I). Se constată o asemănare între rezultatele numerice și cele experimentale în cazul părții reale a permitivității complexe, cu o eroare relativă mai mică de 3%. În schimb, în privința valorilor rezultate pentru factorul de pierderi, forma variației $\text{tg } \delta$ cu frecvență este similară pentru rezultatele numerice și cele experimentale, dar valorile numerice sunt semnificativ mai mici decât cele experimentale, cu excepția frecvențelor joase apropiate de 10^{-2} Hz unde sunt mai apropiate, eroarea euclidiană fiind $\approx 75\%$. Pentru a reduce această eroare, se va utiliza un factor de scalare a valorile obținute cu ajutorul modelului BA pentru partea imaginară a permitivității și se vor păstra neschimbate valorile părții reale ale permitivității complexe. Variația distanței relative euclidiene indică o valoare optimă de 3,9 a factorului de scalare, pentru care eroarea este minimă, ϵ'_{rech} având o foarte mică variație în acest interval. Se poate remarca în figura 5.2 o bună corelare a rezultatelor numerice cu cele obținute prin spectroscopie dielectrică, eroarea fiind de 23% pentru $\text{tg } \delta$ și 2,6% eroarea pentru ϵ'_r .

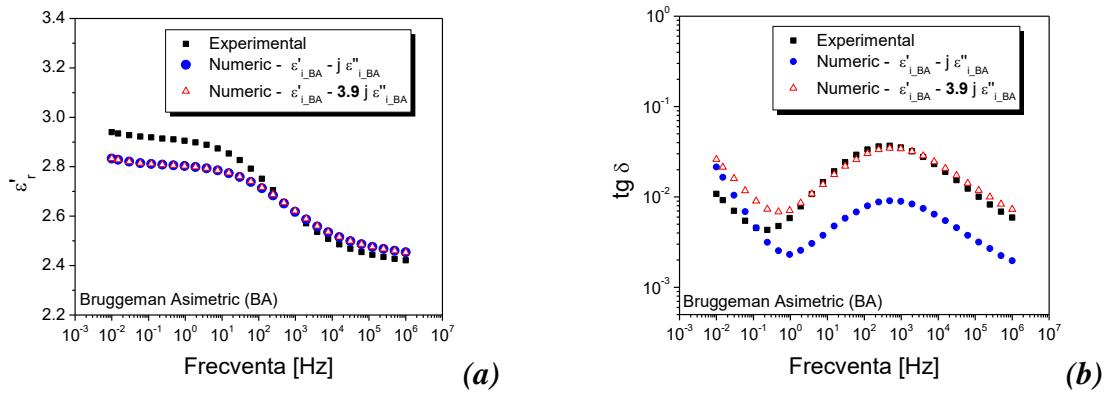


Fig. 5.2. Variația lui ϵ_r' (a) și a lui $\text{tg } \delta$ (b) cu frecvența pentru nanocompozitul PP-SiO₂ obținută experimental și numeric prin utilizarea modelului BA [37] - CAZ I.

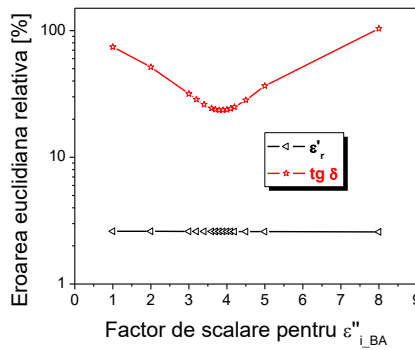


Fig. 5.3. Erori ale rezultatelor numerice în funcție de valoarea factorului de scalare utilizat pentru partea imaginară a permitivității obținută cu formula BA [37] - CAZ I.

Pe lângă modelul BA, a fost testat și modelul liniar (LM). Rezultatele numerice obținute cu LM înainte de orice ajustare sunt apropiate de rezultatele experimentale atât pentru partea reală a permitivității complexe, cu o eroare de 1,9%, cât și pentru factorul de pierderi, eroarea fiind de 15% [37].

Totuși, până acum, acest comportament dielectric a fost obținut considerând nanoparticulele și interfața ca un ansamblu, fără a sublinia care este contribuția fiecăreia dintre ele. În aceste condiții, s-a considerat pentru o a doua iterație (Fig. 5.1 (b) - CAZ II) a modelului numeric că valorile găsite pentru partea reală și cea imaginara să fie atribuită doar zonei de interfață, iar pentru subdomeniul nanoparticulelor de SiO₂ se atribuie valori constante preluate din literatură cu scopul de a analiza care dintre cele două subdomenii are un rol mai important.

S-au obținut diferențe mici dintre rezultatele obținute pentru cele două abordări (0,4% pentru ϵ_r' și 7,16% pentru $\text{tg } \delta$), ceea ce indică faptul că comportamentul dielectric obținut cu ajutorul modelului BA ajustat sau modelului LM poate fi atribuit în principal zonei de interfață.

5.2. RĂSPUNSUL DIELECTRIC DEPENDENT DE FRECVENȚĂ AL ZONEI DE INTERFAȚĂ A NANOCOMPOZITULUI PP-SiO₂ LA DIFERITE TEMPERATURI

Studiul prezentat în aceasta secțiune are ca scop analiza răspunsului dielectric dependent de frecvență al regiunii de interfață pentru nanocompozit PP-SiO₂ la diferite temperaturi. Estimarea proprietăților dielectrice ale interfeței a fost efectuată utilizând procedura descrisă în secțiunea precedentă.

Permitivitatea electrică complexă a interfeței a rezultat în urma aplicării procedurii de optimizare ce utilizează modelul LM și doi factori de scalare, câte unul pentru fiecare dintre componentele permitivității electrice complexe.

Valorile erorilor euclidiene dintre rezultatele numerice și cele experimentale pentru $\epsilon'_{rech}(f)$ și $\epsilon''_{rech}(f)$, obținute înainte și după optimizarea permitivității complexe a interfeței, la fiecare temperatura analizată, este prezentată în **Tabelele 5.1** și **5.2**.

Tabelul 5.1. Eroarea euclidiană pentru partea reală a permitivității complexe echivalente.

Eroarea euclidiană $\epsilon'_{rech}(f)$ [%]						
	300 K	310 K	320 K	330 K	340 K	350 K
Cu optimizare	2,73	2,72	2,56	2,23	2,27	1,72
Fără optimizare	12,25	12,24	12,75	13,21	13,43	14,33

Tabelul 5.2. Eroarea euclidiană pentru partea imaginară a permitivității complexe echivalente.

Eroarea euclidiană $\epsilon''_{rech}(f)$ [%]						
	300 K	310 K	320 K	330 K	340 K	350 K
Cu optimizare	14,89	15,35	16,22	15,37	15,80	14,31
Fără optimizare	157,66	164,04	156,39	149,49	169,73	162,08

Odată estimate cele două componente ale permitivității electrice dependente de frecvență pentru zona de interfață, acestea au fost comparate cu cele obținute experimental pentru întregul nanodielectric cu scopul de a sublinia rolul interfeței asupra comportamentului dielectric al nanocompozitului PP-SiO₂.

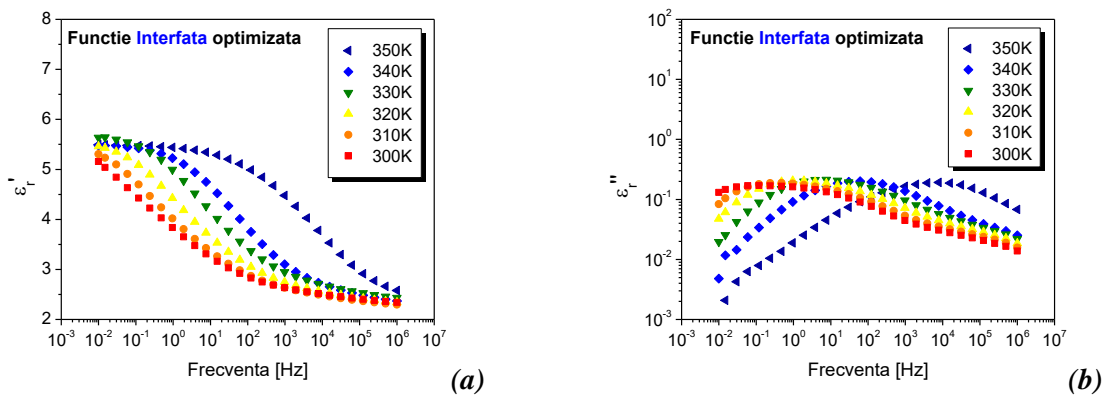


Fig. 5.4. Variația lui ϵ'_r (a) și a lui ϵ''_r (b) cu frecvența pentru interfața modelată a nanocompozitului PP-SiO₂, folosind modelul LM ajustat optim [39].

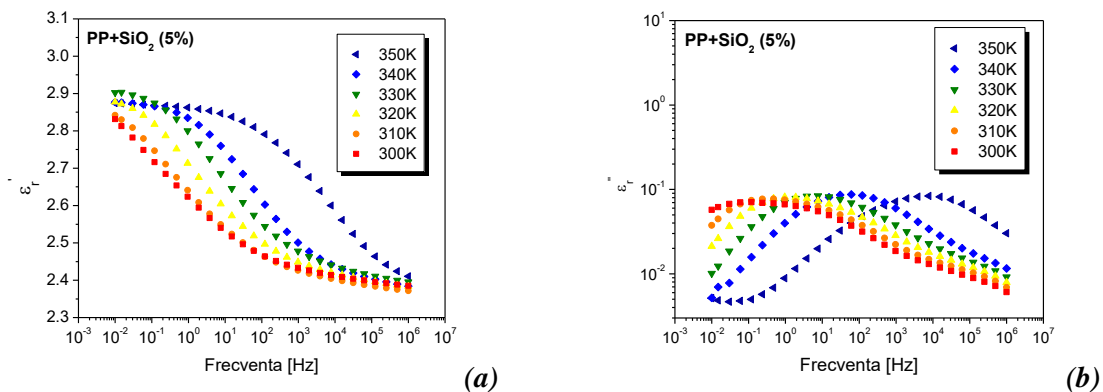


Fig. 5.5. Variația lui ϵ'_r (a) și a lui ϵ''_r (b) cu frecvența pentru nanocompozitul PP-SiO₂ [39].

Frecvențele de relaxare și deplasarea vârfurilor sunt aceleași atât în cazul interfeței cât

și în cazul nanocompozitului, ceea ce indică faptul că răspunsul dielectric al interfeței domină răspunsul dielectric al întregului material nanostructurat. Valorile permitivității reale și imaginare ale interfeței sunt mai mari decât cele ale nanodielectricului pentru orice frecvență din interval, ceea ce arată influența valorilor reduse ale permitivităților electrice (partea reală și imaginară) ce provin de la matricea polimerică asupra permitivităților echivalente ale nanocompozitului PP-SiO₂ [39].

În concluzie, rezultatele studiului prezentat în această secțiune demonstrează că abordarea noastră de a găsi factorii de scalare optimi pentru ajustarea modelului LM poate fi utilă pentru a estima permitivitatea dependentă de frecvență a zonei de interfață regăsită în nanodielectrice prin rezolvarea unei probleme numerice inverse.

5.3. VALIDAREA MODELULUI PENTRU ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR ZONEI DE INTERFATA PENTRU ALTE NANOCOMPOZITE

Pentru a valida procedura prezentată în secțiunile anterioare, aceasta a fost aplicată și pentru alte materiale nanostructurate. Un alt material nanostructurat căruia i s-a aplicat procedura de estimare a proprietăților zonei de interfață a fost un nanocompozit având o matrice polimerică din polietilena (PE) și nanoparticule sferice (cu diametrul de 15 nm) de TiO₂ în concentrație de 2%.

Rezultatele obținute pentru nanodielectricul PE-TiO₂ cu 2% nanoparticule sunt în conformitate cu rezultatele obținute anterior pentru nanodielectricul PP-SiO₂ cu 5% în nanoparticule și reprezintă o validare a procedurii propuse pentru estimarea răspunsului dielectric al zonei de interfață pentru nanodielectrice cu particule de formă sferică.

Procedura propusă pentru estimarea comportamentului dielectric dependent de frecvență al interfeței a fost testată și în cazul unei alte forme a nanoparticulelor adăugate în matricea polimerică, și anume forma cilindrică (**Fig. 5.6. (a)**) [40]. Deși rezultatele sunt promițătoare, erorile obținute în acest caz au fost semnificativ mai mari față de cazul particulelor sferice, ajungând până la 46%. O variantă luată în calcul pentru a îmbunătăți aceste rezultate este modificarea domeniului de calcul printr-o orientare relativă diferită a nanoparticulelor vecine (**Fig. 5.6. (b)**), care să contribuie la creșterea omogenității în cubul elementar.

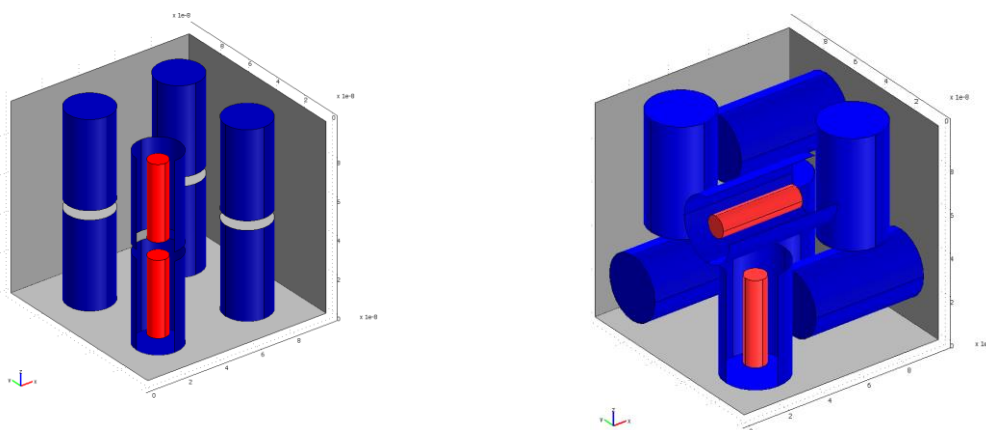


Fig. 5.6. (a) Domeniul de calcul pentru modelul numeric al nanocompozitului PE-TiO₂ (cilindric) [40] **(b)** varianta propusă pentru îmbunătățire.

CONCLUZII

1. CONCLUZII GENERALE

1. Din stadiul actual al materialelor nanostructurate, în care accentul a fost îndreptat către studiul materialelor dielectrice nanostructurate s-a putut observa numărul semnificativ de aplicații pentru care acestea sunt proiectate, cercetate și dezvoltate. Aplicațiile din domeniul ingineriei electrice unde se pretează utilizarea acestor materiale sunt numeroase și se alătură cu succes domeniului medical și al ingineriei medicale. Totodată, din acest studiu bibliografic s-a ajuns la concluzia că abordarea temei legate de modelarea fenomenelor care apar ca urmare a interacțiunii câmpului electromagnetic cu materialele dielectrice nanostructurate este una cuprinzătoare și multidisciplinară.
2. Efectele nanostructurării asupra fenomenelor de polarizare și conducție electrică care apar ca urmare a interacțiunii câmpului electromagnetic cu materialele dielectrice nanostructurate sunt analizate cu scopul de a înțelege comportamentul electric și dielectric al acestor noi materiale. Studiarea acestor efecte poate fi realizată din două puncte de vedere: caracterizare experimentală folosind instrumente dedicate și tehnici speciale sau modelare numerică, structurală, analitică bazată pe informații obținute din determinările experimentale. În cadrul acestei lucrări au fost abordate ambele direcții de cercetare, deoarece scopul final a fost înțelegerea comportamentului zonelor de interfață care apar în aceste materiale ca urmare a nanostructurării și care sunt definatorii pentru proprietățile și performanțele finale ale acestor materiale.
3. În cadrul celui de-al treilea capitol s-a putut observa cum utilizarea metodei de analiză experimentală prin spectroscopie dielectrică oferă informații despre dinamica sarcinilor electrice în prezența câmpului electric din materialele dielectrice nanostructurate și implicit despre efectele nanostructurării asupra fenomenelor de polarizare și conducție electrică. Această caracterizare experimentală este una de actualitate și s-a dovedit a fi capabilă să ofere o perspectivă amplă asupra comportamentului în câmp electric al acestor materiale dielectrice nanostructurate. Completarea informațiilor oferite de metoda de analiză prin spectroscopie dielectrică cu altele privind structura chimică și proprietățile mecanice ale materialelor a condus la sintetizarea de modele conceptuale, fizice, iar în final de modele numerice în diferite regimuri ale câmpului electromagnetic.
4. Din analiza spectrelor dielectrice obținute pe trei tipuri de eșantioane din PVC, PE și PP cu diferite nanoumpluturi (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 și microfibrile celulozice) s-a ajuns la următoarele concluzii:
 - Nanostructurarea s-a remarcat în toate materialele analizate prin prezența unei polarizări de tip MWS (interfaciale) datorată acumulărilor de sarcini electrice în zonele de interfață dintre nanoparticule și polimeri. Aceste sarcini electrice intensifică celelalte mecanisme de polarizare care pot exista la aceste frecvențe în materiale nanocompozite polimerice. Totodată, această relaxare este influențată de tipul de nanoumplutură adăugată în polimer, acest aspect fiind evidențiat în special în nanocompozitele pe baza de PE și TiO_2 de tip anatas sau rutil.
 - Un proces de relaxare de tip α , a putut fi observat în plaja de frecvențe mici (specific regiunilor cristaline) și medii (specific regiunilor amorfe) pentru nanocompozitele pe bază de polimeri semicristalini cum sunt PP și PE. Prezența anhidridei maleice atât în PE pur, cât și în PP pur a condus la o amplificare a acestor procese de relaxare de tip α . La frecvențe mari, radio, s-a putut remarca un proces de relaxare de tip β .
 - Pentru PVC pur, cât și pentru nanocompozitele pe bază de PVC, a putut fi observat un comportament cvasi-DC (dispersie de la frecvențe joase).
 - Efectul parazit ce poate apărea în unele măsurări de SD așa cum a putut fi observat în cazul nanocompozitelor PE- Al_2O_3 și PP- SiO_2 este polarizarea la electrod, ce

maschează conducția sau relaxarea structurală ce pot fi prezente la frecvențe mici. Pentru o mai bună analiză și corelare a rezultatelor obținute, utilizarea modulului electric a condus la eliminarea acestui efect parazit.

- Creșterea temperaturii și a agitației termice poate îngreuna orientarea dipolilor și astfel se produce o scădere a valorilor părții reale a permitivității complexe. De asemenea, temperatura reprezintă și un activator al proceselor de conducție și relaxare dielectrică, acestea devenind mai semnificative pe măsura intensificării agitației termice. Totodată, creșterea temperaturii poate activa noi dipoli inactivi la temperaturi scăzute și astfel poate conduce la valori mai mari ale permitivității relative, așa cum s-a putut observa de exemplu în cazul materialelor nanostructurate pe bază de PP cu microfibrile celulozice.
 - Apa prezentă în nanocompozitele pe bază de PE, PP și PVC acționează ca un plastifiant, măbind volumul liber și dând posibilitatea dipolilor să se orienteze mai mult și mai ușor după direcția și sensul câmpului electric. Acest efect de plastifiant al apei apare în toate materialele studiate și este evidențiat de către rezultatele obținute prin SD prin relaxarea dielectrică de la frecvențe mici și medii. Pe de altă parte, dacă se consideră apa absorbită, legată, ca un strat conductor intrus în polimerul izolator, vorbim de o zonă de separație unde se pot acumula sarcini electrice ce intensifica fenomenele de polarizare și de conducție.
 - Pe lângă analizele calitative menționate anterior pentru nanocompozitele pe bază de PVC și PE s-a realizat o analiză cantitativă prin modelarea spectrelor dielectrice cu ajutorul funcției de aproximare HN și extragerea unor energii specifice proceselor de conducție electrică sau polarizare electrică. Aceasta analiză a oferit o imagine mai detaliată asupra purtătorilor de sarcină ce intervin în dinamica moleculară observată prin SD, prin identificarea mai precisă a tipurilor și parametrilor relaxărilor și conducției prezente în aceste materiale nanodielectrice.
5. În cadrul capitolului al patrulea a fost urmărită caracterizarea și modelarea din punct de vedere structural, cu accent pe zona de interfață a unuia dintre materialele analizate anterior și anume nanocompozitul PP-SiO₂. Astfel, s-a realizat o legătură dintre structura chimică a acestui nanocompozit și proprietățile lui electrice, concretizată printr-un model structural al zonei de interfață. Acest model structural a ținut cont de informațiile legate de cantitatea de nanoparticule, anhidrida maleică, polimer și posibilele legături chimice ce se pot forma între acestea, de determinările experimentale prin TGA care au oferit informații cu privire la apa existentă în nanocompozit și de informațiile preluate din studiul bibliografic realizat în cel de-al doilea capitol, unde au fost prezentate modele ale acestei zone de interfață. Rezultatul obținut a constat pentru început în identificarea dipolilor și modelarea răspunsului acestora ținând cont de tăria legăturilor chimice și fizice de la nivelul fiecărei molecule polare în parte.
 6. Mai departe, prin intermediul modelului structural propus pentru nanocompozitul PP-SiO₂, s-a putut estima valoarea permitivității electrice pentru fiecare din cele trei straturi considerate în interfața nanoparticulă - polimer. Aceste valori ale permitivității electrice introduse în cadrul unui model numeric dezvoltat în regim electrostatic a condus la obținerea unor diferențe sub 3% între valorile permitivității electrice estimate numeric și cele determinate experimental la frecvențe joase (dacă se ține cont de acumularea de sarcină spațială din zona de interfață) și la frecvențe înalte (dacă se consideră cazul în care aceasta sarcină electrică nu mai are suficient timp să se poată acumula în zona de interfață).
 7. Din variația câmpului electric rezultată din modelul numeric din regim electrostatic al nanocompozitul PP-SiO₂ s-a putut observa că valorile intensității câmpului electric sunt mai mari în zona de interfață, în straturile din apropierea nanoparticulei, pe când în nanoparticulă este foarte scăzut.

8. În cadrul capitolului al cincilea a fost elaborat un model numeric care să pună în evidență proprietățile electrice și dielectrice ale zonei de interfață ținându-se cont de caracterul dispersiv al materialelor dielectrice. În acest sens s-a urmărit variația permitivității electrice a zonei de interfață cu frecvența câmpului electric, deoarece, așa cum a fost deja evidențiat, proprietățile dielectrice ale materialelor nanocompozite sunt controlate de interfața polimer-nanoparticule. Cum prin spectroscopie dielectrică sau prin intermediul altei tehnici de analiză experimentală acest lucru nu era posibil, apelarea la modelarea numerică a reprezentat cea mai bună soluție. În acest context, în capitolul al cincilea este prezentată o metodă de estimare a proprietăților dielectrice dependente de frecvență ale zonei de interfață care există în nanodielectricii PP-SiO₂. Această metodă constă într-o problemă inversă de rezolvare a unui model numeric 3D în regim cvasistaționar electric, unde subdomeniile nanocompozitului (matrice polimerică, nanoparticule și interfață) sunt considerate materiale dispersive.
9. Rezultatele obținute cu modelul dezvoltat în regim cvasistaționar electric au arătat că procedura propusă, prin rezolvarea de probleme inverse pentru estimarea proprietăților dielectrice dependente de frecvență ale interfeței polimer-nanoparticule, este foarte utilă și reproductibilă și pentru alte tipuri de materiale dielectrice nanostructurate.

2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

- Realizarea unui studiu documentar amplu, format din trei părți principale cu privire la domeniul materialelor nanostructurate. În prima parte a studiului sunt prezentate informații privind istoricul materialelor nanostructurate, tehnici de obținere ale acestor nanostructuri prezente în materialele nanostructurate și diferite clasificări ale materialelor nanostructurate, în funcție de dimensiunea, conținutul nanostructurilor, în funcție de tipul de material utilizate pentru matrice. Mai departe, în partea a doua a studiului bibliografic, cum domeniul în care este elaborată această teză de doctorat este inginerie electrică sunt prezentate materialele nanostructurate utilizate în domeniul electric, accentul fiind pe materialele dielectrice nanostructurate. Ultima parte a studiului bibliografic este dedicată modelelor dezvoltate pentru materialele dielectrice nanostructurate care sunt reprezentative pentru analiza realizată în această lucrare cu privire la modelarea fenomenelor electromagnetice din nanodielectrici.
- Realizarea unui studiu documentar cu privire la fenomenele principale (conducție și polarizare electrică) care apar ca urmare a interacțiunii materialelor dielectrice nanostructurate cu câmpul electric, fenomene care se pot distinge într-o variație tipică cu frecvența pentru dielectricii polimerici. Evidențierea principalelor tipare care pot fi observate în urma analizei unui spectru dielectric al unui material dielectric nanostructurat.
- Realizarea unei analize complexe (calitative - prin analizarea tiparelor unui spectru dielectric al unui material dielectric nanostructurat și cantitative - aproximarea spectrelor dielectrice cu ajutorul funcției de aproximare HN și extragerea energiei de activare a proceselor de conducție electrică sau relaxare dielectrică) a rezultatelor obținute prin spectroscopie dielectrică pentru trei materiale dielectrice nanostructurate.
- Elaborarea unui model structural pentru un nanodielectric PP-SiO₂ unde s-a ținut cont de cantitatea de nanoparticule, anhidridă maleică, polimer și de posibilele legături chimice ce se pot forma între acestea, dar și de determinările experimentale prin TGA și s-au evidențiat posibilele grupări polare și legăturile chimice dintre acestea. Acest model a fost elaborat utilizând informații din modele de structură pentru alte materiale dielectrice nanostructurate, propuse în literatura de specialitate.
- Estimarea numărului de dipoli pentru nanodielectricul PP-SiO₂, dipoli care se pot forma în fiecare dintre cele trei straturi ale zonei de interfață, precum și un calcul de

estimare a valorilor permitivității relative din fiecare strat în parte. Calculul numărului de dipoli s-a realizat ținând cont că cele trei straturi ale interfeței au grosimi considerate în modelul structural (1, 5 și 10 nm), iar densitatea materialului din aceste straturi este considerată aceeași ca cea a matricei polimerice, PP.

- Efectuarea unui calcul analitic pentru estimarea permitivității electrice relative corespunzătoare fiecărui strat al interfeței nanodielectricului PP-SiO₂, pe baza calculului numărului de dipoli efectuată anterior. Valorile obținute au fost utilizate apoi la rezolvarea modelului ENIC pentru nanodielectricul PP-SiO₂.
- Propunerea unei proceduri pentru estimarea răspunsului dielectric dependent de frecvență al zonei de interfață dintre nanoumplutură și polimer pentru un nanocompozit PP-SiO₂. Abordarea propusă presupune rezolvarea unei probleme inverse și utilizează un model numeric cvasistaționar electric 3D, spectrele dielectrice obținute pentru PP pur și pentru nanocompozitul PP-SiO₂ și o procedură de ajustare a valorilor obținute pentru permitivitatea complexă a zonei de interfață. Procedura este utilă în sensul în care face vizibil comportamentul dielectric și dispersiv al zonei de interfață, comportament care nu poate fi observat printr-o tehnică de determinare experimentală.
- Particularizarea procedurii pentru estimarea răspunsului dielectric dependent de frecvență al zonei de interfață dintre nanoumplutură și polimer pentru un nanocompozit PP-SiO₂ pentru diferite temperaturi, în intervalul 300 - 350 K.
- Particularizarea procedurii pentru estimarea răspunsului dielectric dependent de frecvență al zonei de interfață dintre nanoumplutură și polimer pentru alte tipuri de materiale dielectrice nanostructurate având umplutură diferită (compoziție sau formă) sau matrice polimerică diferită.

O parte dintre studiile prezentate în teză, alături de altele complementare temei acestei teze de doctorat s-au concretizat într-un număr de 22 de articole publicate în volumele unor conferințe ISI (11 dintre acestea) și în reviste cotate ISI (3 dintre acestea), restul articolelor fiind indexate în baze de date internaționale (2 dintre acestea), dar și locale (6 dintre acestea).

3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

- Aprofundarea aspectelor privind energia de activare a relaxării dielectrice influențată de umiditate și/sau temperatura.
- Dezvoltarea modelului structural al nanodielectricului PP-SiO₂ și apoi pentru alte nanocompozite, ținând cont de interacțiunile dintre molecule.
- Dezvoltarea unui model numeric de estimare a proprietăților dielectrice pentru zona de interfață care să țină cont simultan de structura și dinamica acesteia, prin corelarea modelului numeric în regim cvasistaționar electric cu modelul structural ce ține cont de grupările chimice/fizice ce pot apărea ca urmare a nanostructurării și de dinamica acestora în câmp electric.
- Îmbunătățirea procedurii pentru estimarea răspunsului dielectric dependent de frecvență al zonei de interfață a nanodielectricilor cu nanoparticule de formă cilindrică astfel încât să se țină cont mai bine de influența câmpului electric din materiale asupra răspunsului dielectric al interfeței, având în vedere neomogenitatea și anizotropia modelului.
- Realizarea unei rutine, complet automate, care să realizeze optimizarea funcțiilor obiectiv definite, prin conectarea software-lor COMSOL Multiphysics și Matlab și utilizarea unor algoritmi de optimizare cu ajutorul cărora să se rezolve problema inversă definită în capitolul al V-lea cu scopul de a minimiza eroarea, între rezultatele numerice și cele experimentale.

BIBLIOGRAFIE

- [1] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne și M. K. Danquah, „Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations,” *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 9, p. 1050–1074, 2018.
- [2] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, M. Sajjadi, S. M. Sajadi și M. Atarod, „Types of Nanostructures,” *Interface Science and Technology*, vol. 28, 2019.
- [3] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi și F. Faupel, „Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 170, nr. 1-2, pp. 2-27, 2012.
- [4] V. M. Arole și P. S. V. Munde, „Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches – an overview,” *JAAST:Material Science (Special Issue)*, vol. 1, nr. 2, p. 89–93, 2014.
- [5] C. Suryanarayana și C. Koch, „Nanocrystalline materials – Current research and future directions,” *Hyperfine Interactions*, vol. 130, nr. 5, 2000.
- [6] „An Introduction to Nanoporous Materials,” [Interactiv]. Available: <https://www.intechopen.com/online-first/an-introduction-to-nanoporous-materials>. [Accesat 18 09 2019].
- [7] W. J. Orts, J. Shey, S. H. Imam, G. M. Glenn, M. E. Guttman și J.-F. Revol, „Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 13, nr. 4, pp. 301-306, 2005.
- [8] L. Andrei, F. Ciuprina și D. Panaitescu, „Proprietăți dielectrice ale unor compozite pe bază de polipropilenă,” în *Vol. conf. Simpozionul de mașini electrice SME'15*, Bucuresti, 2015.
- [9] W. Xu, „Silicon nanowire anode for lithium-ion batteries: fabrication, characterization and solid electrolyte interphase, dissertation,” [Interactiv]. Available: <https://pdfs.semanticscholar.org/b3f7/60cfc4cd31f8bf63924ebd06c8cbe0263816.pdf>. [Accesat 19 09 2019].
- [10] J. L. Hass, E. M. Garrison, S. A. Wicher, B. Knapp, N. Bridges și D. N. McIlroy, „Synthetic osteogenic extracellular matrix formed by coated silicon dioxide nanosprings,” *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 10, nr. 1, p. 6, 2012.
- [11] M. S. Akhtar, A. Umar, S. Sood, I. Jung și H. H. Hegazy, „Rapid Growth of TiO₂ Nanoflowers via Low-Temperature Solution Process: Photovoltaic and Sensing Applications,” *Materials*, vol. 12, nr. 4, pp. 1-14, 2019.
- [12] C. P. H. Cury, S. K. Gundappa și W. Fernando, „Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities,” *Materials Research*, vol. 12, nr. 1, pp. 1-39, 2009.
- [13] „Global Nanotechnology Market (by Component and Applications), Funding & Investment, Patent Analysis and 27 Companies Profile & Recent Developments - Forecast to 2024,” [Interactiv]. Available: <https://www.researchandmarkets.com/research/zc7qgf/global?w=5>. [Accesat 08 08 2019].
- [14] M. Liang și K. Wong, „Improving the long-term performance of composite insulators use nanocomposite: A Review,” *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 168-173, 2017.
- [15] T. Lewis, „Interfaces: nanometric dielectrics,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, pp. 202 - 212, 2005.
- [16] G. Tsagaropoulos și A. Eisenberg, „Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers,” *Macromolecules*, vol. 28, pp. 6067-6077, 1995.
- [17] T. Tanaka, M. Koyako, N. Fuse și Y. Ohki, „Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics,” *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. 12, nr. 4, pp. 669-681, 2005.
- [18] S. Raetzke și J. Kindersberger, „The Effect of Interphase Structures in Nanodielectrics,” *IEEJ Trans.*, vol. 126, p. 1044, 2006.
- [19] M. G. Todd și F. G. Shi, „Complex permittivity of composite systems: A comprehensive interphase approach,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 12, nr. 3, p. 601–611, 2005.
- [20] F. Ciuprina, L. Andrei, F. Tomescu, I. Plesa și T. Zaharescu, „Electrostatic model of LDPE-SiO₂ Nanodielectrics,” în *IEEE Intern. Conf. Sol. Dielectr.*, Bologna, Italia, 2013.
- [21] I. Plesa, „Influenta umpluturilor anorganice asupra proprietăților dielectrice ale nanocompozitelor polimerice pe baza de polietilena,” Teza de doctorat, UPB, Bucuresti, Romania, 2012.
- [22] L. Andrei, „Caracterizarea și modelarea nanocompozitelor polimerice folosind analiza prin spectroscopie dielectrică,” lucrarea de disertatie UPB, Bucuresti, Romania, 2014.
- [23] Y. Huang, T. M. Krentz, J. K. Nelson, L. S. Schadler, Y. Li, H. Zhao, L. C. Brinson, M. Bell și B. B. a. K. Wu, „Prediction of interface dielectric relaxations in bimodal brush functionalized epoxy nanodielectrics by finite element analysis method,” în *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2014.
- [24] „Novocontrol Technologies, WinDETA 5.65 - Owner's manual,” nr. 9, 2007.
- [25] F. Kremer și A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, 2003.
- [26] R. M. Hill și L. A. Dissado, „The temperature dependence of relaxation processes,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 15, nr. 25, p. 5171–5193, 1982.
- [27] „Raport de cercetare, PARTEA a II-a, Diseminarea cunoștințelor și expoaltarea rezultatelor - Metodologii pentru

- dezvoltarea și caracterizarea de dielectrici din nanocompozite polimerice cu proprietăți electroizolante,” CEEX PoNaDIP 234/2006 Etapa 5, 2008.
- [28] WinFIT32, Owner’s Manual, Nr. 10, Novocontrol Technologies, 2005.
- [29] F. Ciuprina, T. Zaharescu, S. Jipa, I. Plesa, P. Notingher și D. Panaitescu, „Dielectric Properties And Thermal Stability of Gamma-Irradiated Inorganic Nanofiller Modified PVC,” *Journal of Radiation Physics and Chemistry*, vol. 79, nr. 3, pp. 379-382, 2010.
- [30] F. Ciuprina și L. Andrei, „Effects of Temperature and Nanoparticles on Dielectric Properties of PVC,” *UPB Scientific Bulletin Series C: Electrical Engineering*, vol. 77, nr. 4, pp. 383-392, 2015.
- [31] L. Andrei și F. Ciuprina, „ANALIZA CONDUCTIVITĂȚII ELECTRICE A NANOCOMPOZITELOR PVC-TiO₂ PRIN SPECTROSCOPIE DIELECTRICĂ,” în *ACTUALITĂȚI ȘI PERSPECTIVE ÎN DOMENIUL MAȘINILOR ELECTRICE*, Bucuresti, 2020.
- [32] L. Andrei și F. Ciuprina, „Temperature influence on electrical conductivity of PVC-TiO₂ nanocomposites,” în *The 9th International Conference on Modern Power Systems*, Cluj - Napoca, Romania, 2021.
- [33] F. Ciuprina și L. Andrei, „Water and Heat Exposure Influence on Dielectric Response of LDPE-Al₂O₃ Nanocomposites,” în *Vol. Conf. IEEE Intern. Sympos. Fundam. Electr. Eng. (ISFEE 2018)*, Bucuresti, Romania, 2018.
- [34] F. Ciuprina, L. Andrei, D. Panaitescu și T. Zaharescu, „Temperature Influence on Dielectric Properties of PP-SiO₂ Nanocomposites,” în *Vol. IEEE Intern. Conf. Diel. (ICD)*, Montpellier, Franta, 2016.
- [35] D. Ioan, „Modelarea cuplata electrostatica si mecanica a microcomutatoarelor de RF - Formularea problemei,” ToMeMS - Raport intern, Bucuresti, 2012.
- [36] A. K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Xi’an Jiaotong University Press, 2007.
- [37] L. Andrei și F. Ciuprina, „Dielectric Properties Estimation of Nanodielectric Interphase by Numerical Modeling and Dielectric Spectroscopy,” în *Vol. a10a Intern. Symp. Adv. Top. in Electr. Eng. (ATEE 2017)*, Bucuresti, 2017.
- [38] „Silica - Silicon Dioxide (SiO₂),” [Interactiv]. Available: <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1114>. [Accesat 15 2 2020].
- [39] L. Andrei și F. Ciuprina, „Estimation of Frequency Dependent Dielectric Behavior of PP-SiO₂ Nanocomposite Interphase at Different Temperatures,” în *Vol. IEEE 2nd Int. Conf. Dielectr. (ICD 2018)*, Budapesta, Ungaria., 2018.
- [40] F. Ciuprina și L. Andrei, „Interphase dielectric properties of LDPE-TiO₂ nanocomposites,” în *Vol. a11a Intern. Symp. Adv. Top. in Electr. Eng. (ATEE 2019)*, Bucuresti, Romania, 2019.