

## UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Facultatea de Inginerie Electrică, Energetică și Informatică Aplicată



# CERCETĂRI PRIVIND REALIZAREA DE MATERIALE COMPOZITE ANIZOTROPE CU APLICAȚII BIO-MEDICALE

-TEZĂ DE DOCTORAT-

REZUMAT

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Ciobanu Romeo Cristian

> Doctorand: Ing. Lucaci (Sabău) Andreea-Maria

IAŞI, 2024

### UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 24 Septembrie 2024 la ora 10.30 în Sala de Conferințe "Dragomir Hurmuzescu" a Facultății de Inginerie Electrică, Energetică și Informatică Aplicată, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

#### " CERCETĂRI PRIVIND REALIZAREA DE MATERIALE COMPOZITE ANIZOTROPE CU APLICAȚII BIO-MEDICALE"

elaborată de doamna LUCACI (SABĂU) ANDREEA-MARIA în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. Prof.dr.ing. Maricel Adam, Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi" din Iași, președinte

2. Prof.dr.ing. Romeo Cristian Ciobanu, Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi" din lași, conducător de doctorat

3. Prof.dr.ing. Florin Ciuprina, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, referent oficial

4. Conf.dr.ing. Mihaela Arădoaei, Universitatea Tehnica "Gheorghe Asachi" din Iasi, referent oficial

5. Cercetator științific II dr. fiz. Magdalena Aflori, Institutul de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" Iași, referent oficial.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de

doctorat.



Secretar universitate, ing. Cristina Nagîț

## CUPRINS

CAPITOLUL I9
ASPECTE TEORETICE PRIVIND REALIZAREA MATERIALELOR NANO-/MICRO-
CONDUCTIVE
1.1. Matrici polimerice uzuale pentru materiale compozite nano/micro-conductive și procese de dispersie specifice
1.1.1. Principiul dispersiei pulberilor nano-conductive
1.2. Soluțiile tehnologice pentru realizarea materialelor compozite nano-/micro-conductive .10
1.2.1. Materiale nanoconductive, descriere generală10
1.2.2. Tendințe tehnologice11
1.3. Proprietățile materialelor nano-conductive avansate
CAPITOLUL II12
ADAPTAREA TEHNOLOGIEI DE COMPOZITARE ÎN CÂMP MAGNETIC ÎN VEDEREA
ORTINERII DE MATERIALE COMPOZITE NANO-/MICRO- CONDUCTIVE
ANIZOTROPE
ANIZOTROPE
ANIZOTROPE
ANIZOTROPE       12         2.1. Adaptarea tehnologiei de compozitare în câmp electromagnetic       12         2.2. Procesul de fabricație a compozitelor nano/micro-conductive       12         2.2.1. Obținerea materialelor compozite cu arhitecturi predefinite       13
ANIZOTROPE       12         2.1. Adaptarea tehnologiei de compozitare în câmp electromagnetic       12         2.2. Procesul de fabricație a compozitelor nano/micro-conductive       12         2.2.1. Obținerea materialelor compozite cu arhitecturi predefinite       13         2.3. Aspecte privind tehnologia de întărire/uscare a structurilor compozite nano-conductive       14
ANIZOTROPE
ANIZOTROPE       12         2.1. Adaptarea tehnologiei de compozitare în câmp electromagnetic       12         2.2. Procesul de fabricație a compozitelor nano/micro-conductive       12         2.2.1. Obținerea materialelor compozite cu arhitecturi predefinite       13         2.3. Aspecte privind tehnologia de întărire/uscare a structurilor compozite nano-conductive       14         2.3.1. Analiza tehnologiei de întărire/uscare a structurilor compozite conductive prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC)       14         2.3.2. Monitorizarea tehnologiei de întărire/uscare a structurilor compozite conductive în timp real       59
ANIZOTROPE       12         2.1. Adaptarea tehnologiei de compozitare în câmp electromagnetic       12         2.2. Procesul de fabricație a compozitelor nano/micro-conductive       12         2.2.1. Obținerea materialelor compozite cu arhitecturi predefinite       13         2.3. Aspecte privind tehnologia de întărire/uscare a structurilor compozite nano-conductive       14         2.3.1. Analiza tehnologiei de întărire/uscare a structurilor compozite conductive prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC)       14         2.3.2. Monitorizarea tehnologiei de întărire/uscare a structurilor compozite conductive în timp real.       15
ANIZOTROPE

3.1. Prezentarea etapelor tehnologiei de compozitare în camp electromagnetic15
3.2. Analiza optică a calității materialelor compozite nano-/micro-conductive cu arhitecturi
predefinite
3.3. Optimizarea tehnologiei filmelor conductive anizotrope17
3.4.Teste în laborator
3.5. Proprietăți fizico-mecanice preliminare:
3.6. Aspecte privind implementarea analizei optice a calității materialelor compozite polimerice
nano-conductive pe linia tehnologică de laborator21
CAPITOLUL IV
EVALUAREA CALITĂȚII MATERIALELOR COMPOZITE NANO-CONDUCTIVE CU
ARHITECTURI PREDEFINITE22
4.1. Aspecte privind evaluarea calității materialelor compozite nano-conductive
4.1.1. Determinarea densității hidrostatice
4.1.2. Determinarea gradului de gonflare/umflare22
4.1.3. Analiza chimică elementală prin spectometrie cu fluorescență de raze X-XRF22
4.2. Aspecte privind testarea proprietăților mecano-reologice
4.2.1. Teste de nanoindentare
4.2.2. Determinarea durității Shore23
4.2.3. Determinarea rezistenței mecanice la tracțiune
4.2.4. Mod de lucru pentru determinarea caracteristicilor mecanice
4.3. Aspecte privind testarea proprietăților termo-reologice
4.3.1. Analize DSC
CAPITOLUL V
OBȚINEREA MODELULUI EXPERIMENTAL DE FILM NANO-CONDUCTIV
ANIZOTROP
5.1. Procesul de realizare la nivel pilot
5.2. Obținerea modelului experimental de film nano-conductiv anizotrop

5.3. Testarea interdisciplinară a modelului experimental de film nano-conducuctiv
anizotrop
5.4. Generarea experimentală de noi materiale conductive anizotrope
5.5. Direcții de aplicabilitate inovativă a filmelor nano-conductive anizotrope cu arhitecturi
predefinite
CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE40
Trecere în revistă a cercetărilor întreprinse40
Concluzii asupra rezultatelor40
Contribuții originale ale autorului42
Diseminarea rezultatelor
BIBLIOGRAFIE

Notă: În cadrul rezumatului tezei de doctorat se prezintă într-o formă succintă introducerea, materialele și metodele de cercetare și o parte din rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat notațiile și numerotarea pentru capitolele, paragrafele, figurile și tabelele utilizate în cadrul tezei de doctorat

## Mulţumiri

Adresez distinse mulţumiri Domnului Prof. Univ. Dr. Ing. Ciobanu Romeo Cristian pentru sprijinul şi înţelegerea acordată pe parcursul studiilor doctorale, ce m-au format din punct de vedere ştiinţific prin realizarea prezentei teze.

Mulțumesc mult și colegilor de la S.C. All Green S.R.L., cu care am colaborat și care mi-au asigurat sprijinul logistic pentru majoritatea măsurătorilor și testelor efectuate.

De asemenea mulțumesc mult și familiei mele care m-a susținut pe perioada acestor studii.

Lucaci (Sabău) Andreea - Maria, 2024

#### **INTRODUCERE**

## Privind tehnologiile curente ale filmelor compozite conductive și aplicabilitatea acestora

Materialele nano-conductive avansate au fost create ca răspuns la cerințele mereu crescânde ale societății. Performanțele deosebite ale noilor generații de materiale rezultă din respectarea cu strictețe și exploatarea inteligentă a legăturii dintre condiții de procesare, compoziție - structură și proprietăți.

Noile generații de materiale nano-conductive se obțin pe baza de tehnologii și utilaje performante, care permit un control riguros asupra: compoziției chimice, materialele avansate prezentând puritate ridicată cu eventuale impurificări controlate; compoziție de fază, care determină rezistența termică, mecanică și chimică; microstructuri, reprezentată prin forma și dimensiunea grăunților cristalini, distribuția după dimensiuni a acestora, forma, dimensiunile și distribuția porilor, forma limitelor intergranilare, care determină în final toate proprietățile materialului [1,5].

**Obiectivul general** al prezentei lucrări constă în realizarea de materiale compozite anizotrope cu aplicații bio-medicale. Pentru realizarea acestui obiectiv au fost parcurse o serie de etape, ce au fost prezentate ulterior în această teză.

Teza este împărțită pe 5 capitole, precedate de introducere și urmate de concluziile finale și contribuțiile personale. În cele ce urmează se va face o scurtă prezentare sintetică a celor 5 capitole.

Capitolul I ASPECTE TEORETICE PRIVIND REALIZAREA MATERIALELOR NANO/MICRO-CONDUCTIVE prezintă aspecte generale cu privire la realizarea materialelor nano/micro-condutive cu ajutorul matricilor polimerice utilizate în domeniul biomedical. De asemenea sunt prezentate aspecte teoretice cu privire la principiul dispersiei pulberilor nanoconductive, soluțiile tehnologice utilizate pentru realizarea materialelor compozite nano/microconductive, urmate de generalități privind proprietățile materialelor nano-conductive avansate.

Capitolul II ADAPTAREA TEHNOLOGIEI DE COMPOZITARE ÎN CÂMP MAGNETIC ÎN VEDEREA OBȚINERII DE MATERIALE COMPOZITE NANO/MICRO-CONDUCTIVE ANIZOTROPE prezintă aspectele teoretice cu privire la adaptarea tehnologiei de compozitare în câmp magnetic în vederea obținerii de materiale compozite cu arhitecturi predefinite ce presupune alinierea particulelor în câmp electromagnetic, cu ajutorul expunerii realizate de către un generator de radiofrecvență RF, cu frecvența de ordinul kHz. Aspecte privind tehnologia de întărire/uscare a structurilor compozite nano-conductive. De asemenea, este prezentat procesul de fabricație a compozitelor nano/micro-conductive, obținerea materialelor compozite cu arhitecturi predefinite și aspecte privind tehnologia de întărire/uscare a structurilor compozite nano-conductive.

Capitolul III DESCRIEREA TEHNOLOGIEI DE COMPOZITARE ÎN CÂMP Α FEZABILITĂTII **ELECTROMAGNETIC** ŞI TESTAREA PRELIMINARĂ TEHNOLOGICE prezintă realizarea de materiale compozite nano-conductive biocompatibile, flexibile, cu arhitectura multistrat predefinită ce presupune parcurgerea etapelor tehnologice. În continuare au fost prezentate analizele optice, ale filmului compozit cu structură aliniată în câmp electric și intărită cu radiație IR, bazată pe o matrice polimerică. Pe baza optimizării operației de uscare cu radiație IR, în funcție de durata de expunere la radiație IR, s-a urmărit să se identifice modul în care particulele se aliniază la suprafață, adică dacă efectiv apar capete de lanțuri orientate expuse, aspect care poate fi pus în corelatie cu analiză optică pe fluxul de fabricatie a filmului efectiv produs, analiză care se poate realiza astfel mai usor la suprafată filmului, cu un microscop optic cu cameră si vizionarea structurii pe un ecran de calculator. De asemenea, au fost prezentate în acest capitol analiza optică a calității materialelor compozite nano/micro-conductive cu arhitecturi predefinite, implementarea analizei optice a calității materialelor compozite polimerice nano-conductive pe linia tehnologică de laborator și testele efectuate în laborator.

Capitolul IV EVALUAREA CALITĂȚII MATERIALELOR COMPOZITE NANO-CONDUCTIVE CU ARHITECTURI PREDEFINITE prezintă aspecte privind evaluarea calității materialelor compozite nano-conductive cu determinarea densității hidrostatice, determinarea gradului de gonflare/umflare, analiza chimică elementală prin spectometrie cu fluorescență de raze X-XRF. De asemenea, prezintă și aspecte privind testarea proprietăților mecano-reologice și termoreologice.

Capitolul V OBȚINEREA MODELULUI EXPERIMENTAL DE FILM NANO-CONDUCTIV ANIZOTROP prezintă procesul de realizare la nivel pilot a unui model experimental de film compozit polimeric nano-conductiv specializat pentru imagistică MRI, obținerea modelului experimentală de film nano-conductiv anizotrop, testarea interdisciplinară a modelului experimental de film nano-conducutiv anizotrop, generarea experimentală de noi materiale conductive anizotrope și de asemenea se prezintă direcțiile de aplicabilitate inovativă a filmelor nano-conductive anizotrope cu arhitecturi predefinite.

Teza de doctorat se încheie prin trasarea **Concluziilor finale și a contribuțiilor personale**, în care sunt menționate concluziile generale și contribuțiile autorului precum și perspectivele acestuia pentru viitoarele cercetări asupra materialelor compozite anizotrope cu aplicații bio-medicale.

## **CAPITOLUL I**

## ASPECTE TEORETICE PRIVIND REALIZAREA MATERIALELOR NANO-MICRO-CONDUCTIVE

### **1.1.** Matrici polimerice uzuale pentru materiale compozite nano/microconductive și procese de dispersie specifice

#### POLIOLEFINE

Poliolefinele care se vor prezenta în acest capitol sunt polietilena și polipropilena, doi polimeri des utilizați în domeniul medical datorită caracteristicilor fizice, chimice și mecanice pe care la posedă [7].

#### 1. Polietilena

Polietilenele (PE) constituie o familie de polimeri termoplastici.

**Principalele tehnologii de prelucrare**: formarea prin injecție, extrudere, termoformare, formare rotațională.

#### 2. Polipropilena

Polipropilena (PP) este un material termoplastic interesant din punct de vedere al aplicațiilor biomedicale, datorită combinării câtorva proprietăți: bună rezistență chimică și termică, bune proprietăți mecanice și electrice, cu o prelucrare ușoară [1,10].

**Principalele tehnologii de prelucrare:** prin injecție, prin extrudere, turnare și sudare, suflare, termoformare [10].

#### POLIMERI VINILICI

Polimerii vinilici ce prezintă utilizări importante în diferite domenii și în special în domeniul medical, datorită anumitor proprietăți pe care la posedă, sunt prezentați în cele ce urmează: poli(clorură de vinil), polistirenul și copolimerii săi, politetrafluor-etilenă, poli(alcoolul de vinil) și poli(vinil pirolidona) [11].

#### 1. Poli(clorură de vinil

Policlorura de vinil (PVC) este un material cu excelență rezistență mecanică și chimică, utilizat mai ales pentru țevi și conducte [11].

#### 2. Polistirenul și copolimerii stirenici

Polistirenul (PS) este un material termoplastic format din macromolecule lineare, neramificate. Este un material alb, transparent, bun izolator electric [14].

#### 3. Politetrafluoretilena

Politetrafluoretilena (PTFE) face parte din clasa polimerilor fluorurarți. Se caracterizează printr-o foarte ridicată vâscozitate în stare topită [19].

**Tehnologii de prelucrare:** Vâscozitatea înaltă în stare topită face ca PTFE să nu aibă caracteristici reologice suficiente pentru a putea fi prelucrată prin injecție sau prin extrudere. De aceea, tehnologia principală de prelucrare este uzinarea sau sintetizarea [20].

#### 4. Poli(alcoolul vinilic)

Este un polimer termoplastic cu numeroase utilizări biomedicale, în industria farmaceutică și cosmetică, ca aditiv pentru materiale celulozice, acoperiri diverse, stabilizator coloidal precum și în domeniul medical [21].

#### 5. Poli(vinil-pirolidona)

Poli(vinil-pirolidona) (PVP) este o poli(N-vinil-lactama). Câteva denumiri comerciale ale PVP: Luviskol K 90, Kollidon, Polyvidone, Subtosa. Preparatele de PVP fabricate de diferite firme se deosebesc în ceea ce privește proprietățile fizico-chimice și biologice [22].

#### POLIMERI ACRILICI

Unul dintre cei mai importanți reprezentanți ai polimerilor acrilici cu aplicații biomedicale este poli(metacrilatul de metil) [26].

#### 1. Poli(metacrilatul de metil)

Este un polimer termoplastic amorf, dur, rigid, casant. Este unul dintre cei mai importanți polimeri acrilici cu aplicații biomedicale.

#### POLIAMIDE

Poliamidele sunt cunoscute și sub denumirea de nylonuri, iar nomenclatura curentă a acestor produse sugerează natura și tipul substanțelor inițiale folosite în sinteză [27].

#### POLICARBONAȚI

Policarbonații fac parte din categoria polimerilor termoplastici [28].

#### POLIESTERI SATURAȚI

Dintre poliesterii saturați utilizați frecvent pentru aplicații biomedicale, se va discuta mai departe despre polietilentereftalatul [29].

Tehnologii de prelucrare: injecție; extrudere; termoformare.

#### POLIETERI

Dintre polieterii care prezintă aplicații în domeniul medical, se va discuta mai departe despre polietilenglicolul [30].

#### Polietilenglicolul

În anumite condiții de reacție, se pot condensa mai multe molecule de oxid de etilenă, obținându-se astfel polietilenglicolul [5,31].

#### POLIURETANI

Compușii macromoleculari de tip poliuretanic reprezintă o clasă de polimeri cu numeroase și interesante aplicații biomedicale [32].

**Tehnologii de prelucrare:** formarea prin injecție, extruderea, compresie, formarea prin transfer.

#### **POLIMERI SILICONICI**

Polimerii siliconici (siliconi, polisiloxani) sunt polimeri cu caracter organic-anorganic denumiți, în general, polimeri elementorganici.

#### AMESTECURILE DE POLIMERI

Amestecurile de polimeri sunt alcătuite din doi sau mai mulți polimeri, sintetici sau naturali, care pot fi termodinamic compatibili sau incompatibili [40].

#### 1.1.1. Principiul dispersiei pulberilor nano-conductive

Ca principiu, dispersia pulberilor nano-conductive în matricea polimerica vâscoasă, se bazează pe același principiu ca cel al dispersiei pigmenților în solvenți, și constă în trei etape distincte: umectarea, deaglomerarea și distribuția și stabilizarea.

### **1.2.** Soluțiile tehnologice pentru realizarea materialelor compozite nano-/microconductive

#### 1.2.1. Materiale nanoconductive, descriere generală

Cu pași extrem de rapizi, în ultimele 2-3 decenii, s-a trecut de la epoca materialelor structurale, realizate pentru a avea anumite proprietăți corespunzătoare anumitor structuri, la epoca materialelor funcționale la care proprietatea creată este pusă să lucreze și să îndeplinească o anumită funcție specializată, astfel încât materialul să poată avea o aplicație practică.



Figura 1.4. Performanțele noilor generații de materiale

#### 1.2.2. Tendințe tehnologice

În timp ce producția materialelor nano-conductive contribuie la îmbunătățirea cunoștințelor de bază, tehnologia în sine dezvăluie lacunele din înțelegerea de bază a materialelor nano-conductive. Asemenea lacune limitează gradul în care tehnologia materialelor nano-conductive poate fi competitivă cu alte tehnologii. Prin urmare, căutarea informațiilor adiționale va fi întotdeauna necesară [59].

#### 1.3. Proprietățile materialelor nano-conductive avansate

Permitivitatea electrică relativă  $\varepsilon_r$  se determină experimental ca raportul dintre capacitatea unui condensator care are ca dielectric materialul respectiv și capacitatea aceluiași condensator ce are ca dielectric aerul. Capacitatea este descrisă de densitatea de sarcină  $\sigma$  pe armătura A (**figura 1.8**) [63].



**Figura 1.8.** Secțiune transversală a armăturilor a doi condensatori cu densitatea de sarcină  $\sigma$ , polarizate dielectric de un câmp electric E. Fiecare cerc arată un moment de polarizare [63].

## **CAPITOLUL II**

## ADAPTAREA TEHNOLOGIEI DE COMPOZITARE ÎN CÂMP MAGNETIC ÎN VEDEREA OBȚINERII DE MATERIALE COMPOZITE NANO/MICRO- CONDUCTIVE ANIZOTROPE

#### 2.1. Adaptarea tehnologiei de compozitare în câmp electromagnetic

Adaptarea tehnologiei de compozitare în câmp magnetic în vederea obținerii de materiale compozite cu arhitecturi predefinite presupune alinierea particulelor în câmp electromagnetic, cu ajutorul expunerii realizate de către un generator de radiofrecvență RF, cu frecvența de ordinul kHz.



Un generator RF creează un câmp electric alternativ între doi electrozi (Figura 2.1.) [70].

Figura 2.1. Principiul de funcționare al tratamentului RF [17].

#### 2.2. Procesul de fabricație a compozitelor nano/micro-conductive

Procesul de fabricație a compozitelor include trei etape principale:

1) omogenizarea și dispersia nano / micro-particule într-un polimer lichid;

2) generarea lanțului conductiv în camp electric;

3) întărirea polimerului pentru blocarea particulelor cu radiație UV sau IR în funcție de tipul matricii polimerice [74].

#### 2.2.1. Obținerea materialelor compozite cu arhitecturi predefinite

În continuare se prezintă un experiment preliminar de compozite cu structură aliniată în câmp electric și întărită cu radiație IR, bazată pe o matrice polimerică de tip PDMS 22.22% + PEO1000 77.77% (tensiune superficială de 25 N/m) și nano-particule metalice de Fe, 6% raport de masă (dimensiune medie de 780 nano-m).

După amestecarea cu ultrasunete timp de 5 min. în 4, respectiv 10 cicli de amestecare, probele sunt trase pe suport și aliniate la câmp electric diferit, în ceea ce privește frecvența câmpului electric. Tensiunea s-a redus ușor la creșterea frecvenței, pentru a păstra aproximativ egal raportul între tensiunea aplicată și tensiunea de străpungere a filmului (aprox. 70%), **Figura 2.14**.

Ciclu de amestec	Ne-aliniate	Aliniate 1 kHz 400 V	Aliniate 10 kHz 390 V	Aliniate 15 kHz 310 V
x 4			•	
x 10				

Figura 2.14. Imaginea filmului și alinierea particulelor în câmp electric

S-au analizat particulele nealiniate și aliniate la câmp electric diferit. Se observă faptul că un film omogen se obține la un număr mai mare de cicli de amestare, iar expunerea electrică recomandată este de 390V la 10kHz. La frecvențe mai reduse alinierea este deficitară, iar la frecvențe mai mari apar lanțuri conductoare ramificare, deoarece particule mari sunt aliniate, dar multe particule mici nu se aliniază în vecinătatea celor mari.

În continuare se prezintă analiza optică a filmului cu 6% nano-particule de Fe, în timpul procesului de aliniere a particulelor la 390V / 10kH, în secțiunea filmului (axa z). Parametrul avut în vedere este timpul de expunere al filmului compozit, deoarece este necesar de a se identifica durata optimă de expunere, care să demonstreze modul de aliniere pe axa z a lanțurilor de particule, corelată cu dimensiunea acestora și distribuția volumică.

Pe ansamblu, se constată faptul că la 1s compoziția rămâne neorientată – din cauza vâscozitatii, la 2s începe efectiv orientarea în câmp, la 4s se poate aprecia că orientarea ajunge spre

maturitate, pentru că la imaginile obținute între 4s și 5s diferențele sunt nesemnificative, **Figurile 2.15- 2.19.** 



**Figura 2.15.** Imagine optică marire 2500x, timp de expunere electrică 1s



**Figura 2.16.** Imagine optică marire 2500x, timp de expunere electrică 2s

Se observă faptul că lanțurile sunt mature, bine structurate volumic, cu dimensiuni aproximativ egale ca diametru și distribuite cvasi-uniform pe axa y (în cazul imaginii de față, lățimea filmului). Se mai observă faptul că rămân particule nealiniate, ceea ce înseamnă că s-a atins o saturație în alinierea particulelor. Dar se poate crește valoarea câmpului electric aplicat (prin creșterea tensiunii) astfel încât să se crească eficientă alinierii particulelor, fiind atrase astfel și particulele nealiniate.

### 2.3. Aspecte privind tehnologia de întărire/uscare a structurilor compozite nanoconductive

# 2.3.1. Analiza tehnologiei de întărire/uscare a structurilor compozite conductive prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC)

Gradul de întărire a structurilor compozite conductive (conversie) se poate urmări prin metoda calorimetriei cu scanare diferențială (analizor termic Mettler Toledo, model DSC1, Franța, cu software STARe®). S-au analizat probele martor și cele uscate cu radiație IR [75].

# 2.3.2. Monitorizarea tehnologiei de întărire/uscare a structurilor compozite conductive în timp real

Cinetica tehnologiei de întărire/uscare a structurilor compozite poate fi studiată prin spectroscopie în IR în timp real (RT-FTIR) și prin analiză dielectrică in situ (DEA) [76]. Tehnica constă în aplicarea unei tensiuni sinusoidale între doi electrozi așezați în contact cu proba de material și se măsoară impedanța rezultată. [77,78].

## **CAPITOLUL III**

## DESCRIEREA TEHNOLOGIEI DE COMPOZITARE ÎN CÂMP ELECTROMAGNETIC ȘI TESTAREA PRELIMINARĂ A FEZABILITĂȚII TEHNOLOGICE

#### 3.1. Prezentarea etapelor tehnologiei de compozitare în câmp electromagnetic

Realizarea de materiale compozite nano-conductive biocompatibile, flexibile, cu arhitectura multistrat predefinită, presupune parcurgerea etapelor tehnologice prezentate succinct în **Figurile 3.1** -3.5 [78].

În continuare se prezintă analizele optice, **Figura 3.6**, ale filmului compozit cu structură aliniată în câmp electric și intărită cu radiație IR, bazată pe o matrice polimerică de tip PDMS 22.22% + PEO1000 77.77% (tensiune superficială de 25 N/m) și nano-particule metalice de Fe, 6% raport de masă (dimensiune medie de 780 nano-m), în timpul procesului de aliniere a particulelor la 390V / 10kHz.



Figura 3.7 Expunere 1s



Figura 3.9 Expunere 3s



Figura 3.8 Expunere 2s



Figura 3.10 Expunere 4s

Pe ansamblu, se constată faptul că la 1s compoziția rămâne neorientată – din cauza vâscozității, la 2s începe efectiv orientarea în câmp, la 3s se poate aprecia că orientarea ajunge spre maturitate, pentru ca la imaginile obținute între 3s și 4s diferențele să fie nesemnificative. Din cauza prezenței exclusive a particulelor de fier, canalele apar cvasi-rotunde și individualizate la suprafață, și au o distribuție cvasi-uniformă pe unitatea de suprafață, expunerea la o durată de 4s fiind considerată optimă.

# **3.2.** Analiza optică a calității materialelor compozite nano/micro-conductive cu arhitecturi predefinite

În urmă concluziilor obținute pe baza optimizării operației de uscare cu radiație IR, în funcție de durata de expunere la radiație IR, s-a urmărit să se identifice modul în care particulele se aliniază la suprafață, adică dacă efectiv apar capete de lanțuri orientate expuse, aspect care poate fi pus în corelație cu analiză optică pe fluxul de fabricație a filmului efectiv produs, analiză care se poate realiza astfel mai ușor la suprafața filmului, cu un microscop optic cu cameră și vizionarea structurii pe un ecran de calculator.

Rezultatele sunt prezentate în continuare în Figurile 3.11 – 3.13.



Figura 3.11 Analiza SEM la suprafața filmului, uscare IR 2s

Se observă identificarea la suprafață probelor a prezenței capetelor de lanțuri (mai deschise la culoare). Evident, se observă mai multe capete de lanțuri pe unitatea de suprafață în cazul uscării mai accentuate cu radiație IR, de ex. la 4s, deoarece lanțurile nu mai au tendința de a se 'scufundă' în masă polimerică pe parcursul tragerii filmului spre bobina. Din considerente practice legate de viteză de tragere, dar și din considerente economice, se consideră că 4 s este maximul de durată acceptabilă pentru uscare cu radiație IR.



**Figura 3.12** Analiza SEM la suprafața filmului, uscare IR 3s



**Figura 3.13** Analiza SEM la suprafața filmului, uscare IR 4s

#### 3.3. Optimizarea tehnologiei filmelor conductive anizotrope

În vederea optimizării finale a tehnologiei filmelor conductive anizotrope s-au realizat experimental 14 materiale compozite bazate pe matrice siliconică (polisiloxan) Elastosil 620AB și particule în amestec de Al și Fe, respectiv cu adaos de micro-fibre de carbon în procente diferite între 0,5 și 2%. Materialele au fost supuse câmpului electromagnetic cu frecvența de 1kHz timp de 3s la o tensiune de 600V, și apoi au fost uscate cu radiație IR timp de 3s.

Pentru această pulbere s-au realizat micrografii la măririle de 1000, 5000, 20.000, 50.000, 100.000, **Figura 3.14.** Se observă din micrografii o dispersie mare de dimensiuni de particule. Pentru a evidenția acest lucru s-au realizat 10 măsurători a particulelor de pulbere de Al 800 nm și au rezultat urmatoarele valori: 2,37  $\mu$ m, 542 nm, 638 nm, 1,73  $\mu$ m, 576 nm, 853 nm, 780 nm și 494 nm. Se poate spune că această nanopulbere are particule sferice netede și o dimensiune medie de 798nm.



**(a)** 



Figura 3.14. Micrografii pentru pulberea de Al 800 nm (a) 1000x, (b) 5000x (c) 20.000x, (d) 50.000x (e) 100.000x si (f) histogramă nanoparticulelor de Al

Pentru nanopulberea de Fe 800 nm s-au realizat micrografii la măririle de 1000, 5000, 20.000, 50.000 și 100.000, **Figura 3.15**. Se constată și aici o dispersie mare de dimensiuni de particule. Evidențierea diferențelor de granulație a particulelor de pulbere de Fe 800 nm este prezentată ca rezultate a 6 măsurători a particulelor de pulbere și au rezultat următoarele valori: 7,25  $\mu$ m, 2,9  $\mu$ m, 3,01  $\mu$ m, 1,01  $\mu$ m, 769 nm și 1,23  $\mu$ m. Se poate spune că această nanopulbere are particule sferice rugoase și cu o dimensiune medie de 1,78  $\mu$ m.



(b)



Figura 3.15. Micrografii pentru nanopulberea de Fe 800 nm (a) 1000x, (b) 5000x (c) 20.000x, (d) 50.000x (e) 100.000x si (f) histograma nanoparticulelor de Fe

Rezultatele analizei EDX la materialele compozite bazate pe matrice siliconică (polisiloxan) Elastosil 620AB și particule în amestec de Al si Fe, respectiv cu adaos de micro-fibre de carbon sunt redate selectiv în **Figura 3.16**.



Figura 3.16. Analiza EDX selectiva a materialelor investigate

În continuare sunt prezentate analizele preliminare prin microscopie SEM a suprafeței structurilor obținute, în vederea identificării lanțurilor conductive și a compatibilității amestecului de particule de Al cu micro-fibre de carbon, **Figurile 3.17** - **3.19**.



Figura 3.17. Imagini obținute la adaosuri de pulbere metalică 2 - 5% (micro-fibre carbon 0,5%)



Figura 3.18.Imagini obținute la adaosuri de micro-fibre de carbon 2 - 5 % (2% pulbere metalică)

Din **Figura 3.17** se observă faptul că un adaos mai mare de pulbere metalică crește densitatea canalelor conductive, dar la concentrația de 5% ar trebui crescută fie tensiunea, fie frecvența de expunere, pentru a se crește omogenitatea dimensională și uniformitatea dispersiei acestor canale la suprafață materialului.

#### 3.4. Teste în laborator

Demonstrarea conductivității anizotrope a probei este prezentată în figura următoare.



Figura 3.21 Demonstrarea conductivității anizotrope a probei

Astfel se arată cum se poate demonstra conductivitatea anizotropă a probei, în sensul că măsurarea rezistenței pe axa z (transversal) conduce la valori de ordinul 700-800 Ohmi (în funcție de presiunea aplicată la contact) – deci fenomen de conductivitate datorată alinierii fibrelor de carbon, iar pe directia x (în plan) valoarea nu se poate măsura (GOhmi – material izolant electric).

#### 3.5. Proprietăți fizico-mecanice preliminare:

- Densitate =  $1,46 \text{ g/cm}^3$ ;
- Rezistența la rupere =  $0.6 \text{ daN/cm}^2$ ;
- Alungire la rupere = 28%;

Ultima testare presupune analiza variației rezistivității cu presiunea și respectiv temperatura aplicată asupra probei.

# 3.6. Aspecte privind implementarea analizei optice a calității materialelor compozite polimerice nano-conductive pe linia tehnologică de laborator

În vederea optimizării tehnologiei s-au testat diverse formule de aditivi. Rolul aditivului organic este acela de realizare a unui contact mai intim între particulele anorganice și matricea organică [79].

## **CAPITOLUL IV**

## EVALUAREA CALITĂȚII MATERIALELOR COMPOZITE NANO-CONDUCTIVE CU ARHITECTURI PREDEFINITE

#### 4.1. Aspecte privind evaluarea calității materialelor compozite nano-conductive

#### 4.1.1. Determinarea densității hidrostatice

Densitatea hidrostatică se determină cu balanța analitică tip XS204 cu caracteristicile:

- capacitatea maximă: 220 g; precizie: 0,1 mg;
- linearitate: ± 0,2 mg;
- calibrare internă;
- kit de densitate pentru solide și lichide; interfață RS 232.

Pentru realizarea acestor încercări s-a procedat conform SR EN ISO 3369:2010 și PI – 02/2015. Balanța a fost prezentată în **Figura 4.1**. Temperatura de lucru a fost de 23,9°C. Densitatea s-a determinat ca valoare medie între 3 măsurători efectuate pe 3 eșantioane diferite cu excluderea valorilor din afara șirului cu nivel de încredere de 95%.

#### 4.1.2. Determinarea gradului de gonflare/umflare

#### ÎN APĂ

Capacitatea de gonflare a polimerilor este determinată de cantitatea de lichid pe care materialul o poate absorbi la scufundarea acestuia într-un lichid. În cazul de față a fost ales ca mediu lichid de gonflare apa și toluenul [81]. Pentru determinarea capacității de gonflare (umflare) în apă și solvent (toluen) pentru compoundurile luate în studiu s-a procedat conform SR EN ISO 175/2011.

#### ÎN TOLUEN

Modul de lucru este similar cu cel din cazul gonflării în apă.

Gradul de gonflare a fost determinat prin măsurarea variației masei probei. Ciclul de măsurare a fost de 72 de ore. Timpii de supunere la gonflare au fost: 0, 72, 168, 240, 336, 408, 504 si 576 ore.

### 4.1.3. Analiza chimică elementală prin spectometrie cu fluorescență de raze X-XRF

Analizele chimice s-au realizat pe spectometru cu fluorescență de rază X.

Spectometru cu fluorescență de rază X este utilizat pentru analize elementară calitativă, semi cantitativă și cantitativă pe probe metalice, ceramice, carbonice, polimerice etc, în limite largi de cuantificare (10 ppm -100%). Tipurile de probe ce pot fi studiate: solide, lichide, straturi subțiri, fire, pulberi cu proprietăți conductive, semiconductoare, izolatoare, magnetice, nemagnetice și feroelectrice, cu structură cristalină, amorfă sau nanocristalină [82].

#### 4.2. Aspecte privind testarea proprietăților mecano-reologice

Testele mecano-reologice au constat în teste de nanoindentare, teste de determinarea durității Shore și teste de rezistență mecanică la tracțiune. Aceste teste au fost realizate pe recepturile cu conținutul maxim de ranforsant.

#### 4.2.1. Teste de nanoindentare

Duritatea Vickers (HV) și modulul lui Young ( $E_{IT}$ ) au fost determinate prin teste de microindentare instrumentată, în conformitate cu standardul ASTM E2546-15 și metoda de calcul Oliver&Pharr.

#### 4.2.2. Determinarea durității Shore

Scara de duritate Shore se folosește pentru caracterizarea rezistenței la pătrundere a unui penetrator în materiale plastice (materiale polimerice, PVC, polietilene, cauciucuri, etc.). Penetratorul este conic, iar scara se întinde de la valoarea 0 (penetrare total) la 100 (penetrare nulă). Cursa penetratorului este de cca. 2,5 mm [85].

#### 4.2.3. Determinarea rezistenței mecanice la tracțiune

Determinarea rezistenței mecanice la tracțiune s-a realizat conform Standard SR EN ISO: 527-2:2000 pe *Echipamentul pentru determinarea rezistenței la tracțiune în regim static a materialelor*, **Figura 4.7**.

#### 4.2.4. Mod de lucru pentru determinarea caracteristicilor mecanice

Dacă după rupere se așază cap la cap cele două bucăți ale epruvetei și se măsoară lungimea finală L<sub>u</sub> a porțiunii sale calibrate, se poate determina *alungirea specifică la rupere* a materialului.

Cu privire la valorile limită ale tensiunii, se recomandă calcularea lor prin împărțirea valorilor corespunzătoare ale forței de încărcare nu la aria instantanee a secțiunii epruvetei, ci la aria ei inițială  $S_0$ , astfel că limitele teoretice ale tensiunii ( $\sigma_c$  și  $\sigma_r$ ) sunt înlocuite prin niște mărimi *convenționale*.

#### 4.3. Aspecte privind testarea proprietăților termo-reologice

#### 4.3.1. Analize DSC

#### **Caracteristicile tehnice:**

Echipamentul poate utiliza o gamă largă de temperaturi (-170°C până la 700°C) și este destinat: polimerilor și materialelor plastice (caracterizare, controlul calității), precum și produselor organice, farmaceutice și anorganice pentru determinarea purității precum și a stabilității termice, a pierderii de masă și a începerii procesului de descompunere, **Figura 4.9** [86].

În vederea optimizării tehnologiei filmelor conductive anizotrope înainte de fabricație, s-au realizat experimental 6 materiale compozite, tabelul 16 (**Figurile 4.10 - 4.19**) bazate pe matrice siliconică (polisiloxan) Elastosil 620AB (Wacker) și particule plane de nitrura de bor / BN cu lungimea de cca. 10 micro-m, cu 3 concentrații diferite, cu adaos de 2.5% aditiv silanic tip GENIOSIL® STP-E 9 (silan activ pentru silicon și poliuretan). Rolul aditivului organic este acela de realizare a unui contact mai intim între particulele anorganice și matricea organică.

În astfel de compozite, este necesar a se cunoaște dacă după aplicarea câmpului electric (700V / 1kHz), dacă particulele sunt orientate în principal de-a lungul planului filmului, sau sunt și orientari perpendiculare cu acesta. Acest lucru este posibil de analizat pe baza imagisticii SEM pe secțiuni transversale ale filmului. Mai mult decât atât, ideal ar fi de vizualizat cum se realizează în cazul lanțului de particule conexiunile interparticulare: particulele se ating între ele sau sunt izolate, și cum sunt realizate conexiunile.

Nr.	Compozitie	Orientare	Aditiv	
#1	Elastomer siliconic	Aliniat		
#2	Elastosil 620AB (Wacker)	Nealiniat	-	
	+ 20% micro-pulbere BN			
#3	Elastomer siliconic	Aliniat	Agent de cuplare	
#1	Elastosil 620AB (Wacker)	Nealiniat	silanic 2.3%	
π+	+ 20% micro-pulbere BN	iveannat	silaine 2,570	
#5	Elastomer siliconic	Aliniat	Agent de cuplare	
#6	Elastosil 620AB (Wacker)	Nealiniat	silanic 5%	
	+ 20% micro-pulbere BN	roannat	Shame 570	

 Tabelul 16. Materiale compozite realizate

Din analiza spectrelor DRX se observă că maximul de difracție (111) are intensitatea de 10 ori mai mare decât intensitatea teoretică a pulberilor cu orientare uniform distribuită. Cu alte cuvinte structura este puternic texturată după axa (111) fiind în concordanță cu structura plachetară observată prin microscopie electronica de baleiaj.

Materialul compozit fiind format din matricea siliconică în care sunt înglobate clusteri policristalini de BN, în fiecare cluster, fiecare cristalită are texturarea menționată anterior, dar per total distribuția orientărilor clusterilor policristalini este izotropă.

Pentru a fi investigate probele au fost acoperite cu un strat subțire de Au, deoarece materialul de bază nu conduce electric, fapt care duce la o încărcare electrostatică și la imposibilitatea obținerii unor imagini de calitate.

În probe se observă o masă compactă de rășină siliconică în care sunt dispuse în mod aleatoriu incluzini de nitrură de bor sub formă plachetară.



Figura 4.10. Difracție de Raze X pentru probele #1 la #6



**Figura 4.11.** Imaginea probelor #1 și #2



Figura 4.12. Analiza probei #1





Figura 4.13. Analiza probei #2



Figura 4.14. Imaginea probelor #3 si #4

Concluzia parțială a studiului preliminar de fabricație este aceea că optimizarea modelului filmelor conductive anizotropice presupune, pe lângă alegerea corectă a tensiunii și frecvenței de aliniere a particulelor în lanțuri, și respectiv a condițiilor de maturare/întărire a filmului, realizarea unei structuri compozite omogene prin adaosul de aditivi specifici, care ajută procesul de definire a geometriei lanțurilor de particule. În aceste condiții, particulele se ating efectiv între ele, iar forma alungită a particulelor nu deranjează aliniamentul, alungirea particulei fiind orientată cu precădere pe axa z. Lanțurile sunt omogene și au, din acest motiv, diametrul de cca. 3-4 x lungimea medie a particulelor participante. Dispersia particulelor în matricea polimerică este uniformă, fără bule de aer prezente în filme.

În final se observă că:

- În cazul particulelor neorientate, transferul electric urmărește caracterul aleator al particlulelor, doar parțial pe axa z.
- În cazul particulelor orientate, prezența lanțurilor de particule determină un transfer electric care urmărește caracterul linear al lanțurilor de particlule, respectiv transferul este și el orinetat cu precădere pe axa z.

Se poate astfel realiza cu success prin această tehnologie fabricarea filmelor termo-conductive anizotrope nano-structurate cu aplicații în microelectronică.

## **CAPITOLUL V**

## OBȚINEREA MODELULUI EXPERIMENTAL DE FILM NANO-CONDUCTIV ANIZOTROP

#### 5.1. Procesul de realizare la nivel pilot

Procesul de realizare la nivel pilot a unui model experimental de film compozit polimeric nanoconductiv specializat pentru imagistică MRI include următoarele etape principale [91].

#### 1) Omogenizarea și dispersia nano / micro-particulelor într-un polimer lichid:

- dozarea componenților materialului compozit;

- omogenizarea materialului, realizată ca dispersare cu ultrasunete în 10 cicli de amestec-repaus cu un timp total de cca. 5 min.

#### 2) Generarea lanțului conductiv în câmp electric:

- încărcarea zonei de dispersare și reglarea duzei de curgere pe suport, în funcție de grosimea dorită a filmului;

- tragerea filmului izotrop pe suport circulant de PET;

- alinierea particulelor în câmp electric, după o schemă de semnal programabilă.

#### 3) Întărirea polimerului pentru blocarea particulelor cu radiație IR:

- uscare cu radiație IR, timp de cca. 3s;

- relaxarea filmului și tragerea pe bobină.

#### 4) Analiza optică a modelului experimental de film termoconductiv anizotrop:

Cea mai importantă etapă a dezvoltării experimentale este alinierea particulelor în câmp electric, după o schemă de semnal programabilă, în sensul programarii amplificatorului de tip sursă de tensiune înaltă pulsatorie de pâna la 1kV, HA51U, **Figura 5.1**.

#### 5.2. Obținerea modelului experimental de film nano-conductiv anizotrop

În urma analizei rezultatelor din etapa anterioară, s-a realizat experimental un film compozit polimeric nano-conductiv specializat pentru imagistica MRI, **Figura 5.8**.



Figura 5.8. Imaginea filmului pe banda transportoare de mylar

## 5.3. Testarea interdisciplinară a modelului experimental de film nanoconducuctiv anizotrop.

Densitatea (g/cm<sup>3</sup>) 0,896 Grosimea filmului 0,220mm

Determinarea durității Shore

Media durităților Shore (HD) măsurate	
43	

Determinarea rezistenței mecanice la tracțiune

Rezistența mecanică	Rezistența la curgere	Alungirea A	Modul Young [GPa]	
Rm [MPa]	Rp [MPa]	[%]		
3,12	0,14	133,33	0,04	

Testele mecanice au fost realizate conform standardului SR EN ISO 527-2:2000. Aceste teste au fost realizate pe câte 5 eșantioane. Interpretarea statistică a rezultatelor constă în determinarea valorii medii din câte 5 măsurători, cu excluderea valorilor din afara șirului, cu nivel de încredere de 95%.

**Gradul de gonflare în apă** a fost determinat prin măsurarea variației masei probei. Ciclul de măsurare a fost de 72 de ore. Timpii de supunere la gonflare au fost: 0, 72, 168, 240, 336, 408, 504 și 576 ore. Gradul de gonflare crește cu creșterea concentrației în materialele de umplere.

| Q apa  |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 72 h   | 168 h  | 240 h  | 336 h  | 408 h  | 504 h  | 576 h  |
| 2,0221 | 2,6107 | 3,1851 | 3,3135 | 4,4323 | 5,0885 | 5,0885 |

#### Determinarea gradului de gonflare în toluen

Qtoluen	Q <sub>toluen</sub>	Qtoluen	Qtoluen	Qtoluen	Qtoluen	Q <sub>toluen</sub>
72h	168h	240h	336h	408h	504h	576h
7,7560	8,1485	9,2332	9,8978	10,0425	10,5676	10,5799

#### Teste mecanice de microindentare

H <sub>IT</sub>	HV	EIT	S	h <sub>max</sub>	Welastic	Wplastic	Wtotal	ηιτ
(MPa)		(GPa)	(N/µm)	(µm)	(µJ)	(µJ)	(µJ)	(%)
17,2±2,1	1,6±0,2	0,1±0,03	0,04±0,01	62,3±0,6	15,3±0,3	$10,5\pm1,2$	25,8±1,0	59,5±3,0

#### Analiza termică - Parametrii DSC determinați din curbele înregistrate (aer, 10°C/min)

	Tt (°C)	ΔHt (J/g)	χcr (%)	OOT1 (°C)	OOT2 (°C)	
	104.2	25.6	8.73	207	306	
T <sub>21</sub> D7	<sup>min,</sup> ſG,⁰C	‱ Δm <sub>2</sub>	T <sub>3max</sub> , DSC, ⁰C	T <sub>3min</sub> , DTG, <sup>o</sup> C	% Δm3	
412	2,5	40,53	531,3	531,5	21,18	

Tonset, °C	ΔСр, J/g·K	T <sub>1max</sub> , DSC, °C	T <sub>1min</sub> , DTG, °C	<sup>%</sup> Δm <sub>1</sub>	T <sub>2max</sub> , DSC, <sup>o</sup> C
235,1	0,909	325,9	334,5	25,67	411,4

Conductivitatea termica pe axa z - 2,92 [W/mK]

#### Analiza imagistica SEM



Figura 5.17. Imagine SEM magn. 150

#### 5.4. Generarea experimentală de noi materiale conductive anizotrope

Generarea experimentală de noi materiale conductive anizotrope – filme nano-conductive specializate pentru imagistică MRI - pe linia experimentală de laborator: filme subțiri din poliuretan și pulbere de fier cu dimensiunea medie de 800nm.

Pentru testarea proprietăților dielectrice, probele de film sunt suspuse unei operații de depunere de nano-pulbere de carbon, care să asigure un contact intim fără rezistență de contact cu electrozii celulei de măsură. Etapele de procesare a probelor de film compozit pentru măsurări dielectrice (tratare cu carbon, măsurare grosime, comprimare între electrozi) sunt prezentate în **Figura 5.20**.





Figura 5.20 Etapele de procesare a probelor de film compozit pentru măsurari dielectrice

PU cu Fe 0.1%,	10.0	5.2022, 10:	41														
Fixed value(s) :	Tem	np. [°C]=3.0	255e+01 A	C Volt [Vr	ms]=1.000e	≥+00											
Freq	. [Hz]	Eps'	Eps"	Modulus'	Modulus"	Sig' [S/cm	Sig" [S/cn	Rspec.[Oh	Tan(Delta)	Cp' [F]	Cp'' [F]	Zp' [Ohm:	Zp" [Ohm	Yp' [1/Oh	Yp'' [1/Oh	Lp' [H]	Lp" [H]
7.14	E+06	5.22E+00	5.29E-01	1.90E-01	1.92E-02	2.10E-06	-1.68E-05	4.76E+05	1.01E-01	1.96E-11	-1.99E-12	1.12E+04	1.14E+03	8.92E-05	8.80E-04	-2.53E-05	2.50E-04
5.10	E+06	5.35E+00	4.69E-01	1.85E-01	1.62E-02	1.33E-06	-1.24E-05	7.52E+05	8.76E-02	2.01E-11	-1.76E-12	1.77E+04	1.55E+03	5.65E-05	6.45E-04	-4.84E-05	5.52E-04
3.64	E+06	5.44E+00	3.47E-01	1.83E-01	1.17E-02	7.04E-07	-9.00E-06	1.42E+06	6.39E-02	2.04E-11	-1.31E-12	3.34E+04	2.14E+03	2.99E-05	4.68E-04	-9.33E-05	1.46E-03
2.60	E+06	5.52E+00	3.17E-01	1.80E-01	1.04E-02	4.60E-07	-6.55E-06	2.18E+06	5.75E-02	2.08E-11	-1.19E-12	5.12E+04	2.94E+03	1.95E-05	3.40E-04	-1.80E-04	3.13E-03
1.86	E+06	5.57E+00	2.98E-01	1.79E-01	9.60E-03	3.09E-07	-4.72E-06	3.24E+06	5.36E-02	2.09E-11	-1.12E-12	7.63E+04	4.09E+03	1.31E-05	2.45E-04	-3.50E-04	6.53E-03
1.33	E+06	5.63E+00	2.73E-01	1.77E-01	8.59E-03	2.02E-07	-3.42E-06	4.96E+06	4.85E-02	2.12E-11	-1.03E-12	1.17E+05	5.66E+03	8.56E-06	1.77E-04	-6.79E-04	1.40E-02
9.49	E+05	5.68E+00	2.48E-01	1.76E-01	7.66E-03	1.31E-07	-2.47E-06	7.64E+06	4.36E-02	2.14E-11	-9.32E-13	1.80E+05	7.85E+03	5.55E-06	1.27E-04	-1.32E-03	3.02E-02
6.78	E+05	5.73E+00	2.23E-01	1.74E-01	6.78E-03	8.41E-08	-1.78E-06	1.19E+07	3.89E-02	2.15E-11	-8.39E-13	2.80E+05	1.09E+04	3.57E-06	9.17E-05	-2.56E-03	6.58E-02
4.84	E+05	5.77E+00	2.01E-01	1.73E-01	6.02E-03	5.41E-08	-1.29E-06	1.85E+07	3.48E-02	2.17E-11	-7.56E-13	4.35E+05	1.52E+04	2.30E-06	6.60E-05	-4.98E-03	1.43E-01
3.46	E+05	5.81E+00	1.81E-01	1.72E-01	5.36E-03	3.49E-08	-9.26E-07	2.87E+07	3.12E-02	2.18E-11	-6.82E-13	6.75E+05	2.11E+04	1.48E-06	4.75E-05	-9.70E-03	3.11E-01
2.47	E+05	5.85E+00	1.64E-01	1.71E-01	4.80E-03	2.25E-08	-6.66E-07	4.44E+07	2.81E-02	2.20E-11	-6.17E-13	1.05E+06	2.93E+04	9.57E-07	3.41E-05	-1.89E-02	6.74E-01
1.76	E+05	5.87E+00	1.49E-01	1.70E-01	4.32E-03	1.46E-08	-4.78E-07	6.83E+07	2.54E-02	2.21E-11	-5.61E-13	1.61E+06	4.09E+04	6.22E-07	2.45E-05	-3.69E-02	1.45E+00
1.26	E+05	5.90E+00	1.37E-01	1.69E-01	3.92E-03	9.57E-09	-3.44E-07	1.04E+08	2.31E-02	2.22E-11	-5.13E-13	2.46E+06	5.69E+04	4.06E-07	1.76E-05	-7.19E-02	3.11E+00
9.00	E+04	5.93E+00	1.26E-01	1.69E-01	3.58E-03	6.30E-09	-2.47E-07	1.59E+08	2.12E-02	2.23E-11	-4.73E-13	3.74E+06	7.94E+04	2.68E-07	1.26E-05	-1.40E-01	6.61E+00
6.43	E+04	5.95E+00	1.17E-01	1.68E-01	3.30E-03	4.18E-09	-1.77E-07	2.39E+08	1.96E-02	2.24E-11	-4.39E-13	5.64E+06	1.11E+05	1.77E-07	9.03E-06	-2.74E-01	1.40E+01
4.59	E+04	5.97E+00	1.09E-01	1.67E-01	3.07E-03	2.79E-09	-1.27E-07	3.58E+08	1.83E-02	2.24E-11	-4.11E-13	8.43E+06	1.54E+05	1.19E-07	6.48E-06	-5.35E-01	2.92E+01
3.28	E+04	5.99E+00	1.03E-01	1.67E-01	2.87E-03	1.88E-09	-9.11E-08	5.31E+08	1.72E-02	2.25E-11	-3.88E-13	1.25E+07	2.15E+05	7.99E-08	4.64E-06	-1.05E+00	6.07E+01
2.34	E+04	6.01E+00	9.80E-02	1.66E-01	2.71E-03	1.28E-09	-6.53E-08	7.83E+08	1.63E-02	2.26E-11	-3.68E-13	1.84E+07	3.01E+05	5.42E-08	3.33E-06	-2.04E+00	1.25E+02
1.67	E+04	6.03E+00	9.40E-02	1.66E-01	2.58E-03	8.75E-10	-4.68E-08	1.14E+09	1.56E-02	2.27E-11	-3.53E-13	2.69E+07	4.19E+05	3.71E-08	2.38E-06	-3.99E+00	2.56E+02
1.20	E+04	6.05E+00	9.07E-02	1.65E-01	2.48E-03	6.03E-10	-3.36E-08	1.66E+09	1.50E-02	2.27E-11	-3.41E-13	3.90E+07	5.86E+05	2.56E-08	1.71E-06	-7.80E+00	5.20E+02
8.54	E+03	6.07E+00	8.84E-02	1.65E-01	2.40E-03	4.20E-10	-2.41E-08	2.38E+09	1.46E-02	2.28E-11	-3.32E-13	5.61E+07	8.17E+05	1.78E-08	1.22E-06	-1.52E+01	1.05E+03
6.10	E+03	6.08E+00	8.70E-02	1.64E-01	2.35E-03	2.95E-10	-1.73E-08	3.39E+09	1.43E-02	2.29E-11	-3.27E-13	7.98E+07	1.14E+06	1.25E-08	8.76E-07	-2.98E+01	2.08E+03
4.36	E+03	6.10E+00	8.65E-02	1.64E-01	2.32E-03	2.10E-10	-1.24E-08	4.77E+09	1.42E-02	2.29E-11	-3.25E-13	1.12E+08	1.59E+06	8.90E-09	6.28E-07	-5.82E+01	4.10E+03
3.11	E+03	6.12E+00	8.73E-02	1.63E-01	2.33E-03	1.51E-10	-8.86E-09	6.62E+09	1.43E-02	2.30E-11	-3.28E-13	1.56E+08	2.22E+06	6.42E-09	4.50E-07	-1.14E+02	7.97E+03
2.22	E+03	6.13E+00	8.95E-02	1.63E-01	2.38E-03	1.11E-10	-6.35E-09	9.03E+09	1.46E-02	2.31E-11	-3.37E-13	2.13E+08	3.11E+06	4.70E-09	3.22E-07	-2.22E+02	1.52E+04
1.59	E+03	6.15E+00	9.35E-02	1.63E-01	2.47E-03	8.26E-11	-4.55E-09	1.21E+10	1.52E-02	2.31E-11	-3.52E-13	2.85E+08	4.34E+06	3.51E-09	2.31E-07	-4.35E+02	2.86E+04
1.13	E+03	6.17E+00	9.96E-02	1.62E-01	2.62E-03	6.28E-11	-3.26E-09	1.59E+10	1.62E-02	2.32E-11	-3.74E-13	3.75E+08	6.06E+06	2.67E-09	1.65E-07	-8.50E+02	5.26E+04
8.10	E+02	6.18E+00	1.09E-01	1.62E-01	2.84E-03	4.89E-11	-2.33E-09	2.04E+10	1.76E-02	2.32E-11	-4.08E-13	4.82E+08	8.46E+06	2.08E-09	1.18E-07	-1.66E+03	9.47E+04
5.78	E+02	6.20E+00	1.21E-01	1.61E-01	3.15E-03	3.90E-11	-1.67E-09	2.56E+10	1.95E-02	2.33E-11	-4.55E-13	6.04E+08	1.18E+07	1.66E-09	8.47E-08	-3.25E+03	1.66E+05
4.13	E+02	6.22E+00	1.39E-01	1.61E-01	3.58E-03	3.18E-11	-1.20E-09	3.14E+10	2.23E-02	2.34E-11	-5.21E-13	7.40E+08	1.65E+07	1.35E-09	6.07E-08	-6.35E+03	2.85E+05
2.95	E+02	6.23E+00	1.63E-01	1.60E-01	4.19E-03	2.67E-11	-8.59E-10	3.74E+10	2.61E-02	2.34E-11	-6.12E-13	8.81E+08	2.30E+07	1.13E-09	4.35E-08	-1.24E+04	4.75E+05
2.11	E+02	6.25E+00	1.96E-01	1.60E-01	5.02E-03	2.30E-11	-6.16E-10	4.34E+10	3.14E-02	2.35E-11	-7.38E-13	1.02E+09	3.21E+07	9.78E-10	3.11E-08	-2.43E+04	7.72E+05
1.51	E+02	6.27E+00	2.43E-01	1.59E-01	6.18E-03	2.04E-11	-4.41E-10	4.91E+10	3.88E-02	2.36E-11	-9.14E-13	1.16E+09	4.49E+07	8.65E-10	2.23E-08	-4.74E+04	1.22E+06
1.08	E+02	6.29E+00	3.08E-01	1.59E-01	7.76E-03	1.84E-11	-3.16E-10	5.43E+10	4.89E-02	2.36E-11	-1.16E-12	1.28E+09	6.26E+07	7.81E-10	1.60E-08	-9.26E+04	1.89E+06
7.68	E+01	6.31E+00	3.97E-01	1.58E-01	9.92E-03	1.70E-11	-2.27E-10	5.90E+10	6.29E-02	2.37E-11	-1.49E-12	1.39E+09	8.73E+07	7.20E-10	1.15E-08	-1.81E+05	2.88E+06
5.49	E+01	6.33E+00	5.20E-01	1.57E-01	1.29E-02	1.59E-11	-1.63E-10	6.30E+10	8.20E-02	2.38E-11	-1.95E-12	1.49E+09	1.22E+08	6.73E-10	8.21E-09	-3.53E+05	4.31E+06
3.92	E+01	6.36E+00	6.89E-01	1.55E-01	1.68E-02	1.50E-11	-1.17E-10	6.65E+10	1.08E-01	2.39E-11	-2.59E-12	1.57E+09	1.70E+08	6.38E-10	5.89E-09	-6.89E+05	6.36E+06
2.80	E+01	6.39E+00	9.23E-01	1.53E-01	2.21E-02	1.44E-11	-8.40E-11	6.95E+10	1.44E-01	2.40E-11	-3.47E-12	1.64E+09	2.37E+08	6.11E-10	4.23E-09	-1.34E+06	9.31E+06
2.00	E+01	6.43E+00	1.25E+00	1.50E-01	2.90E-02	1.39E-11	-6.04E-11	7.21E+10	1.94E-01	2.42E-11	-4.68E-12	1.70E+09	3.29E+08	5.89E-10	3.04E-09	-2.62E+06	1.35E+07
1.43	E+01	6.48E+00	1.69E+00	1.44E-01	3.77E-02	1.34E-11	-4.36E-11	7.44E+10	2.61E-01	2.44E-11	-6.36E-12	1.75E+09	4.57E+08	5.70E-10	2.19E-09	-5.09E+06	1.95E+07
1.02	E+01	6.55E+00	2.30E+00	1.36E-01	4.78E-02	1.31E-11	-3.15E-11	7.65E+10	3.52E-01	2.46E-11	-8.66E-12	1.80E+09	6.34E+08	5.55E-10	1.58E-09	-9.88E+06	2.81E+07
7.29	E+00	6.64E+00	3.15E+00	1.23E-01	5.83E-02	1.28E-11	-2.29E-11	7.84E+10	4.74E-01	2.50E-11	-1.18E-11	1.85E+09	8.75E+08	5.42E-10	1.14E-09	-1.91E+07	4.03E+07
5.21	E+00	6.77E+00	4.30E+00	1.05E-01	6.69E-02	1.25E-11	-1.67E-11	8.02E+10	6.36E-01	2.55E-11	-1.62E-11	1.89E+09	1.20E+09	5.29E-10	8.33E-10	-3.67E+07	5.78E+07
3.72	E+00	6.97E+00	5.89E+00	8.38E-02	7.08E-02	1.22E-11	-1.23E-11	8.21E+10	8.45E-01	2.62E-11	-2.21E-11	1.93E+09	1.63E+09	5.17E-10	6.12E-10	-6.99E+07	8.28E+07
2.66	E+00	7.25E+00	8.03E+00	6.20E-02	6.86E-02	1.19E-11	-9.24E-12	8.43E+10	1.11E+00	2.73E-11	-3.02E-11	1.99E+09	2.20E+09	5.03E-10	4.55E-10	-1.32E+08	1.19E+08
1.90	E+00	7.68E+00	1.09E+01	4.30E-02	6.12E-02	1.15E-11	-7.05E-12	8.66E+10	1.42E+00	2.89E-11	-4.11E-11	2.04E+09	2.91E+09	4.90E-10	3.44E-10	-2.44E+08	1.71E+08
1.36	E+00	8.28E+00	1.49E+01	2.86E-02	5.13E-02	1.12E-11	-5.49E-12	8.92E+10	1.80E+00	3.11E-11	-5.59E-11	2.10E+09	3.78E+09	4.76E-10	2.65E-10	-4.43E+08	2.47E+08





Figura 5.23. Rezultatele măsurărilor la proba cu 0,1% pulbere de Fe

1kHz, repectiv o creștere semnificativă a pierderilor dipolare la frecvențe de peste 1MHz.

Analiză comparativă a proprietăților dielectrice ale materialelor cu conținut diferit de pulbere de Fe se regăsește în **Figurile 5.26 - 5.36**.



Figura 5.26 Rezultatele măsurărilor de permitivitate la probe cu 0.1 - 1% pulbere de Fe

Se constată faptul că la frecvențe mai joase permitivitatea și tg Delta prezintă valori superioare la un conținut de 1% Fe, practic un salt față de valorile obținute la 0.5 și 0.1 % Fe, care sunt apropiate.



Figura 5.27 Rezultatele măsurărilor de tg Delta la probe cu 0.1 - 1% pulbere de Fe



Figura 5.28 Rezultatele măsurărilor de tg Delta la frecvente inalte

La frecvențe mai înalte se menține aceeași tendință, doar că valorile sunt mai apropiate.



Figura 5.29. Rezultatele măsurărilor de conductivitate la probe cu 0.1 - 1% pulbere de Fe

Din punct de vedere al conductivității, la frecvențe joase diferențele de valori sunt comparabile pentru toate concentrațiile de Fe.

Diferențe mai mari apar la frecvențe mai înalte, la care se observă că proba cu 1% Fe prezintă valori mai mari, utile domeniului de imagistică MRI, **figura 5.30.** 



Figura 5.30. Rezultatele masurarilor de conductivitate la frecvențe înalte



Figura 5.31. Rezultatele măsurărilor de impedanță reală la probe cu 0.1 - 1% pulbere de Fe

Caracteristici interesante sunt obținute pentru impedanțele reale (asociate fenomenelor de conductivitate) și imaginare (asociate fenomenelor de polarizare) la probele cu 0.1 - 1% pulbere de Fe. Aici, după cum era de așteptat, datorită conductivității mai mici, probele cu 0.1 % pulbere de Fe sunt cele cu valorile cele mai mari, pe tot domeniul de frecvență.

# 5.5. Direcții de aplicabilitate inovativă a filmelor nano-conductive anizotrope cu arhitecturi predefinite

Sunt evidente dezvoltările recente în proiectarea și testarea de noi tipuri de materiale care pot fi: (i) plasate în jurul corpului pentru imagistica in vivo, (ii) integrate într-o bobină RF convențională sau (iii) care formează rezonatorul în sine. Aceste materiale pot îmbunătăți calitatea scanărilor RMN atât pentru aplicații de microscopie in vivo, cât și pentru rezonanță magnetică [51].

Cea mai bună abordare este utilizarea unei forme de transmisie paralelă, folosind o matrice de transmisie cu mai multe elemente în care magnitudinea și faza de la fiecare element pot fi controlate individual, **Figura 5.38**.



Figura 5.38 Matrice de transmisie cu mai multe elemente controlate individual.

În practică, există foarte puțin spațiu în interiorul unei bobine de craniu la 7 T, și astfel pentru a menține versatilitatea deplină a matricei de recepție multicanal în ceea ce privește performanța imaginii paralele, noile materiale de contrast trebuie făcute mult mai subțiri și, de asemenea, relativ flexibile [55].



Figura 5.40 Exemplu de utilizare a materialului dezvoltat și efecte imagistice anticipate

Materialul dezvoltat are aceleași efecte ca materialele deja utilizate ca adjuvant de contrast în imagistică MRI, cu mențiunea că matarialul dezvoltat în lucrare elimina o serie de inconveniente ale materielelor actuale, în sensul că este programabil ca parametrii dielectrici, este foarte subțire și flexibil, este printabil – în sensul că se pot printa direct bobinele în diferite configurații axiale pe material - fără a fi nevoie de bobine auxiliare, respectiv materialul este economic, deoarece se realizează în proporții de masă printr-o tehnologie inovativă, care folosește polimeri bio-compatibili și o cantitate redusă de pulberi feritice/conductive, care sunt deficitare pe piață, **Figura 5.40**.

## CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

#### Trecere în revistă a cercetărilor întreprinse

#### Concluzii asupra rezultatelor

În vederea obținerii de materiale compozite cu arhitecturi predefinite s-a realizat o serie de experimente preliminare, de compozite cu structuri aliniate în câmp electric și întărite cu radiație IR.

Primul experiment a avut la bază o matrice polimerică de tip PDMS 22.22% + PEO1000 77.77% (tensiune superficială de 25 N/m) și nano-particule metalice de Fe, 6% cu un raport de masă (dimensiune medie de 780 nano-m). După amestecarea cu ultrasunete în timp de 5 min, cu 4 respectiv 10 cicli de amestecare, probele au fost trase pe suport și aliniate la câmp electric diferit, în ceea ce privește frecvența câmpului electric, iar tensiunea s-a redus ușor la creșterea frecvenței, pentru a păstra aproximativ egal raportul între tensiunea aplicată și tensiunea de strapungere a filmului.

În timpul analizei particulelor nealiniate și aliniate la câmp electric diferit, s-a constatat că un film omogen se obține la un număr mai mare de cicli de amestare, iar expunerea electrică recomandată este de 390V la 10kHz. La frecvențe mai reduse alinierea este deficitară, iar la frecvențe mai mari apar lanțuri conductoare ramificate, deoarece particule mari sunt aliniate, dar multe particule mici nu se aliniază în vecinătatea celor mari.

În timpul analizei optice a filmului se constată faptul că la 1s compoziția rămâne neorientată din cauza vâscozității, la 2s începe efectiv orientarea în câmp, la 4s se poate aprecia că orientarea ajunge spre maturitate, pentru că la imaginile obținute între 4s și 5s diferențele sunt nesemnificative. Se observă faptul că lanțurile sunt mature, bine structurate volumic, cu dimensiuni aproximativ egale ca diametru și distribuite cvasi-uniform pe axa y (în cazul imaginii de față, lățimea filmului). Se mai observă faptul că rămân particule nealiniate, ceea ce înseamnă că s-a atins o saturație în alinierea particulelor.

În al doilea experiment s-a făcut comparația dintre experimentul preliminar și o compoziție similară cu o matrice polimerică de tip PDMS 22.22% + PEO1000 77.77% (tensiune superficială de 25 N/m), folosind nano-particule metalice de Al 5% concentrație în compozit (dimensiune medie de 800 nano-m). Amestecarea cu ultrasunete a fost făcută similar cu experimentul precedent, probele fiind trase pe suport și aliniate la câmp electric diferit, în ceea ce privește frecvența câmpului electric, tensiunea reducându-se ușor la creșterea frecvenței.

Se constată că la particulele de Al o omogenizare bună se obține la un număr mai mare de cicli de amestare, iar timpul de amestecare de 5 min. este rezonabil pentru a obține un amestec

omogen pentru rețeta analizată, cu recomandarea unui număr mai mare de cicli de amestare. Particulele de aluminiu răspund bine la câmpul electric, indiferent de dimensiunea lor, fără să se formeaze lanțuri ramificate. Se observă o aliniere mai bună la o frecvență mai mare, de ex. la 15 kHz și 310 V. Datorită conductivitatii termice mari a Al, se poate face o uscare la o durata mai mică, 3s fiind maxim admis, deoarece pot să apară aglomerări de canale conductive în volumul filmului, respectiv pot apărea lanțuri conductive de grosimi mult prea diferite pentru a putea fi exploatate practic.

La frecvențe mai reduse alinierea este deficitară, iar la frecvențe mai mari de 10kHz apar lanțuri conductoare ramificate, mai ales în cazul particulelor de Fe la durate mai mari de expunere, deoarece particule mari sunt aliniate, dar multe particule mici nu se aliniază în compania celor mari, ci în paralel cu cele mari, chiar dacă acest lucru de întâmplă în imediată vecinătate a acestora.

S-au efectuat măsurări de rezistivitate electrică în 4 puncte, cu dispozitivul de măsură Keithley 2450 cu celula specifică din cupru aurit la presiune constantă aplicată probei. S-a investigat evoluția rezistivității la expunerea optimă pentru probele cu particule de Fe, respectiv Al, după durate de expunere de 1, 3 și 5s, pentru a se evidenția formarea și evoluția lanțurilor conductive pe axa z și menținerea izolației electrice pe axele x și y.

Tehnologia de întărire/uscare a structurilor compozite a fost studiată prin spectroscopie în IR în timp real (RT-FTIR) și prin analiză dielectrică in situ (DEA). Măsurătorile de conductivitate electrică au fost folosite pentru a urmări procesul de uscare a materialelor.

Toate experimentele au fost efectuate la temperatura ambiantă, în prezența aerului (atmosferă liberă). Se constată o scădere tipică a permitivității ɛ'(w) la 1000 Hz la iradierea IR a filmului (grosime 250 µm), deoarece pe măsură ce vâscozitatea crește, este afectata mișcarea ionică. Este important de menționat că măsurările dielectrice își păstrează sensibilitatea și atunci când ionul și vâscozitatea fizică variază. Este suficientă o durată de 3 s pentru a obține gradul de uscare necesar maturării filmului compozit. Pe măsură ce se usucă, natură fizică a compozitului tratat cu IR se schimbă de la un lichid newtonian la un gel și în final la un solid sticlos.

Al treilea experiment prezintă analizele optice ale filmului compozit cu structură aliniată în câmp electric și intărită cu radiație IR, bazată pe o matrice polimerică de tip PDMS 22.22% + PEO1000 77.77% (tensiune superficială de 25 N/m) și nano-particule metalice de Fe, 6% raport de masă (dimensiune medie de 780 nano-m), în timpul procesului de aliniere a particulelor la 390V / 10kHz. S-a ținut seamă de timpul de expunere a filmului compozit la radiație electromagnetică, aspect legat efectiv de productivitate, pentru că zona de expunere are dimensiune constantă și filmul trece cu o viteză predefinită prin această zonă. Cu cât viteza este mai mare se obține teoretic o productivitate mai mare, dar este posibil ca filmul să nu rezulte cu lanțuri complet orientate. De aceea

este necesar de a se identifica durata optimă de expunere, care, corelată cu dimensiunea constantă a zonei de expunere, să permită calcularea vitezei optime de tragere a filmului.

Pe ansamblu se constată faptul că la 1s compoziția rămâne neorientată – din cauza vâscozității, la 2s începe efectiv orientarea în câmp, la 3s se poate aprecia că orientarea ajunge spre maturitate, pentru ca la imaginile obținute între 3s și 4s diferențele să fie nesemnificative. Din cauza prezenței exclusive a particulelor de fier, canalele apar cvasi-rotunde și individualizate la suprafață, și au o distribuție cvasi-uniformă pe unitatea de suprafață, expunerea la o durată de 4s fiind considerată optimă.

În urmă concluziilor obținute pe baza optimizării operației de uscare cu radiație IR, în funcție de durata de expunere la radiație IR, s-a urmărit să se identifice modul în care particulele se aliniază la suprafață, adică dacă efectiv apar capete de lanțuri orientate expuse, aspect care poate fi pus în corelație cu analiză optică pe fluxul de fabricație a filmului efectiv produs, analiză care se poate realiza astfel mai ușor la suprafață filmului, cu un microscop optic cu cameră și vizionarea structurii pe un ecran de calculator.

Se observă identificarea la suprafață probelor a prezenței capetelor de lanțuri (mai deschise la culoare). Evident, se observă mai multe capete de lanțuri pe unitatea de suprafață în cazul uscării mai accentuate cu radiație IR, de ex. la 4s, deoarece lanțurile nu mai au tendința de a se 'scufundă' în masă polimerică pe parcursul tragerii filmului spre bobina. Din considerente practice legate de viteză de tragere, dar și din considerente economice, se consideră că 4s este maximul de durată acceptabilă pentru uscare cu radiație IR.

#### Contribuții originale ale autorului

În vederea optimizării finale a tehnologiei filmelor conductive anizotrope s-au realizat experimental 14 materiale compozite bazate pe matrice siliconică (polisiloxan) Elastosil 620AB și particule în amestec de Al și Fe, respectiv cu adaos de micro-fibre de carbon în procente diferite între 0,5 și 2%. Materialele au fost supuse câmpului electromagnetic cu frecvența de 1kHz timp de 3s la o tensiune de 600V, și apoi au fost uscate cu radiație IR timp de 3s.

Pentru Nanopulberea de Al 800 nm s-au realizat micrografii la măririle de 1000, 5000, 20.000, 50.000, 100.000. Se observă din micrografii o dispersie mare de dimensiuni de particule. Pentru a evidenția acest lucru s-au realizat 10 măsurători a particulelor de pulbere de Al 800 nm și au rezultat următoarele valori: 2,37 µm, 542 nm, 638 nm, 1,73 µm, 576 nm, 853 nm, 780 nm și 494 nm. Se poate spune că această nanopulbere are particule sferice netede și o dimensiune medie de 798 nm.

Pentru Nanopulberea de Fe 800 nm s-au realizat micrografii la măririle de 1000, 5000, 20.000, 50.000 și 100.000, Se constată și aici o dispersie mare de dimensiuni de particule. Evidențierea diferențelor de granulație a particulelor de pulbere de Fe 800 nm este prezentată că rezultate a 6 măsurători a particulelor de pulbere și au rezultat următoarele valori: 7,25  $\mu$ m, 2,9  $\mu$ m, 3,01  $\mu$ m, 1,01  $\mu$ m, 769 nm și 1,23  $\mu$ m. Se poate spune că această nanopulbere are particule sferice rugoase și cu o dimensiune medie de 1,78  $\mu$ m.

Au fost realizate analize preliminare prin microscopie SEM a suprafeței structurilor obținute, în vederea identificării lanțurilor conductive și a compatibilității amestecului de particule de Al cu micro-fibre de carbon. Se observă faptul că un adaos mai mare de pulbere metalică crește densitatea canalelor conductive, dar la concentrația de 5% ar trebui crescută fie tensiunea, fie frecvența de expunere, pentru a se crește omogenitatea dimensională și uniformitatea dispersiei acestor canale la suprafața materialului.

În cazul adaosului de micro-fibre de carbon, se observă că există diferențe dimensionale mari între particule, și tendința de separare a micro-fibrelor de carbon în poziție orizontală la suprafața materialului. Se mai observă că la concentrații mai mari de micro-fibre de carbon apar distinct lanțuri conductive de Al/Fe și de micro-fibre de carbon, aspect care ar trebui corectat prin adaosul de aditivi organice pentru omogenizare și creșterea afinității între pulberea metalică și micro-fibrele de carbon.

Nici la reducerea cantității de micro-fibre de carbon concomitent cu creșterea adaosului de pulbere metalică, nu se observă o îmbunătățire suplimentară a omogeneitatii lanțurilor conductive, chiar dacă pe ansamblu scade numărul de micro-fibre de carbon aflate în poziție orizontală la suprafață materialului. Este de așteptat că o astfel de distribuție să existe și în masă materialului realizat, și astfel să existe o potențială conducție nedorită pe axa x-y între lanțurile conductive aliniate pe axa z, aspect care trebuie eliminat.

Astfel s-au realizat probe cu adaos de 1 și 2% aditiv silanic tip GENIOSIL® STP-E 9 (silan activ pentru silicon și poliuretan), pentru compatibilizare și creșterea performanțelor electrice, rolul aditivului organic fiind acela de realizare a unui contact mai intim între particulele anorganice, microfibrele de carbon și matricea organică. Se observă faptul că un adaos de aditiv silanic tip GENIOSIL® STP-E 9 crește densitatea și omogenitatea canalelor conductive, dispărând practiv zonele cu microfibre de carbon dispuse aleatoriu pe axa x-y. La concentrația de 2% GENIOSIL® STP-E 9 crește omogenitatea dimensională și uniformitatea dispersiei canalelor conductive la suprafața materialului, canale care nu mai sunt distinct formate majoritar din Al/Fe, respectiv micro-fibre de carbon, ci lanțurile conductive par formate în egală măsură din cei doi componenți dispersați în matricea polimerică. S-a realizat demonstrarea conductivitatății anizotrope a probei, în sensul că măsurarea rezistenței pe axa z (transversal) conduce la valori de ordinul 700-800 Ohmi (în funcție de presiunea aplicată la contact) – deci fenomen de conductivitate datorată alinierii fibrelor de carbon, iar pe directia x (în plan) valoarea nu se poate masură (GOhmi – material izolant electric).

Ultima testare a presupus analiza variației rezistivității cu presiunea și respectiv temperatura aplicată asupra probei. Se observa că se regăsesc experimental caracteristicile generale ale materialelor conductive anizotrope clasice, în sensul că valoarea rezistivității scade puternic la creșterea presiunii de contact, dar se observa și o saturație la valori de peste 1 MPa, datorită compresibilității limitate a lanțurilor orientate în matricea polimerică, respectiv rezistivitatea crește ușor cu temperatura, datorată fenomenelor de relaxare a lanțurilor orientate, pe baza creșterii agitației termice.

S-a determinat densitatea hidrostatică cu balanța analitică tip XS204, conform SR EN ISO 3369:2010 și PI – 02/2015. Temperatura de lucru a fost de 23,9°C. Densitatea s-a determinat ca valoare medie între 3 măsurători efectuate pe 3 eșantioane diferite cu excluderea valorilor din afara șirului cu nivel de încredere de 95%.

S-a realizat determinarea capacității de gonflare (umflare) în apă și solvent (toluen) pentru compoundurile luate în studiu, conform SR EN ISO 175/2011. Gradul de gonflare a fost determinat prin măsurarea variației masei probei. Ciclul de măsurare a fost de 72 de ore. Timpii de supunere la gonflare au fost: 0, 72, 168, 240, 336, 408, 504 și 576 ore.

Analizele chimice s-au realizat pe spectometru cu fluorescență de rază X. Testele mecanoreologice au constat în teste de nanoindentare, teste de determinarea durității Shore și teste de rezistență mecanică la tracțiune. Aceste teste au fost realizate pe recepturile cu conținutul maxim de ranforsant. Determinarea rezistenței mecanice la tracțiune a fost realizată conform Standard SR EN ISO: 527-2:2000.

S-au efectuat analize pe baza imagisticii SEM pe secțiuni transversale ale filmului. Din analiza spectrelor DRX se observă că maximul de difracție (111) are intensitatea de 10 ori mai mare decât intensitatea teoretică a pulberilor cu orientare uniform distribuită. Cu alte cuvinte structura este puternic texturată după axa (111) fiind în concordanță cu structura plachetară observată prin microscopiea electronică de baleiaj. Pentru a fi investigate probele au fost acoperite cu un strat subțire de Au, deoarece materialul de bază nu conduce electric, fapt care duce la o încărcare electrostatică și la imposibilitatea obținerii unor imagini de calitate.

În probe se observă o masă compactă de rășină siliconică în care sunt dispuse în mod aleatoriu incluzini de nitrură de bor sub formă plachetară.

Concluzia parțială a studiului preliminar de fabricație este aceea că optimizarea modelului filmelor conductive anizotropice presupune, pe lângă alegerea corectă a tensiunii și frecvenței de aliniere a particulelor în lanțuri, și respectiv a condițiilor de maturare/întărire a filmului, realizarea unei structuri compozite omogene prin adaosul de aditivi specifici, care ajută procesul de definire a geometriei lanțurilor de particule. În aceste condiții, particulele se ating efectiv între ele, iar forma alungită a particulelor nu deranjează aliniamentul, alungirea particulei fiind orientată cu precădere pe axa z. Lanțurile sunt omogene și au, din acest motiv, diametrul de cca. 3-4 x lungimea medie a particulelor participante. Dispersia particulelor în matricea polimerică este uniformă, fără bule de aer prezente în filme.

În final se observă că:

În cazul particulelor neorientate, transferul electric urmărește caracterul aleator al particulelor, doar parțial pe axa z. În cazul particulelor orientate, prezența lanțurilor de particule determină un transfer electric care urmărește caracterul linear al lanțurilor de particule, respectiv transferul este și el orinetat cu precădere pe axa z.

Se poate astfel realiza cu success prin această tehnologie fabricarea filmelor termo-conductive anizotrope nano-structurate cu aplicații în microelectronică.

S-a încercat realizarea la nivel pilot a unui model experimental de film compozit polimeric nano-conductiv specializat pentru imagistică MRI. Programarea a fost făcută prin intermediul kitului Arduino. Pentru programarea kit-ului Arduino Uno a fost nevoie de un calculator cu un sistem de operare compatibil cu placă Arduino Uno și un cablu USB pentru conexiunea plăcii cu portul serial al calculatorului utilizat. Rolul conectorului USB este de a furniza energie electrică plăcii Arduino, de a încărca funcțiile cerute și de a transmite datele obținute către un calculator. În urma analizei rezultatelor, s-a realizat experimental un film compozit polimeric nano-conductiv specializat pentru imagistica MRI. După ce s-a realizat depunerea particulelor pe filmul anizotrop și expunerea în câmp electromagnetic, filmele au fost uscate cu ajutorul sistemului de control al temperaturii, temperatura fiind reglată din panoul de control.

În urmă analizei rezultatelor, s-a realizat experimental un film anizotrop după rețeta: elastomer siliconic Elastosil 620AB (Wacker), 10% micro-pulbere Al, aliniat în câmp electric, cu agent de cuplare silanic 5%. Expunerea electrică în vederea alinierii particulelor s-a făcut la 1000V / 2.5kHz timp de 6s, urmată de expunerea la radiație IR timp de 4s. Viteză de tragere a filmului a fost de 0,1m/s, viteză rezonabilă din punct de vedere al calității filmului obținut și al productivității liniei pilot. Testele mecanice au fost realizate conform standardului SR EN ISO 527-2:2000. Aceste teste au fost realizate pe câte 5 eșantioane. Interpretarea statistică a rezultatelor constă în determinarea valorii medii din câte 5 măsurători, cu excluderea valorilor din afara șirului, cu nivel de încredere de

95%. Gradul de gonflare în apă a fost determinat prin măsurarea variației masei probei. Ciclul de măsurare a fost de 72 de ore. Timpii de supunere la gonflare au fost: 0, 72, 168, 240, 336, 408, 504 și 576 ore. Gradul de gonflare crește cu creșterea concentrației în materialele de umplere.

În final este reglată viteză de tragere, care se corelează cu timpul de maturare a filmului prin expunere la radiație IR, și rezultă filmul compozit. Din evaluările preliminare rezultă faptul că, la toate probele, permitivitatea dielectrică scade accentuat la creșterea frecvenței, diminuarea fiind de minim 20% pe intervalul considerat, iar conductivitatea crește semnificativ cu frecvența, mai ales la frecvențe de peste 10kHz. Se constată faptul că la frecvențe mai joase permitivitatea și tg Delta prezintă valori superioare la un conținut de 1% Fe, practic un salt față de valorile obținute la 0.5 și 0.1 % Fe, care sunt apropiate. Din punct de vedere al conductivității, la frecvențe joase diferențele de valori sunt comparabile pentru toate concentrațiile de Fe.

O ultimă analiză a fost dedicată măsurărilor de rezistivitate specifică, valori care în principiu ar trebui să corespundă celor de impedanța reală, fiind asociate fenomenelor de conductivitate. Se observă pe ansamblu o valoare redusă la rezistivitate specifică pentru probele cu 1% Fe, și valori mai apropiate în zona frecvențelor înalte, cu un minim de cca. 4,63 x 105 Ohms cm.

Materialul dezvoltat are aceleași efecte ca materialele deja utilizate ca adjuvant de contrast în imagistică MRI, cu mențiunea că matarialul dezvoltat în lucrare elimina o serie de inconveniente ale materielelor actuale, în sensul că este programabil cu parametrii dielectrici, este foarte subțire și flexibil, este printabil – în sensul că se pot printa direct bobinele în diferite configurații axiale pe material - fără a fi nevoie de bobine auxiliare, respectiv materialul este economic, deoarece se realizează în proporții de masă printr-o tehnologie inovativă, care folosește polimeri bio-compatibili și o cantitate redusă de pulberi feritice/conductive, care sunt deficitare pe piață.

#### Diseminarea rezultatelor

Pe parcursul anilor de cercetare, autorul a diseminat rezultatele cercetărilor întreprinse prin:

**Articole publicate:** elaborarea și publicarea unui număr de 7 articole științifice în volumele conferințelor internaționale sau a unor simpozioane naționale, publicate și în curs de publicare dintre care 2 ca prim autor:

1. Andreea Maria Lucaci; Oliver Schreiner; Sebastian T Aradoaei; Romeo Ciobanu, Dielectric properties of nanocomposite materials with applications for medical imaging, the 13th IEEE International Conference and Exposition on Electrical and Power Engineering (EPEi 2024), acceptat, în curs de publicare.

- Andreea Maria Lucaci; Vlad-Andrei A Scarlatache; Romeo Ciobanu; Denisa Nicoleta Iordachescu, <u>Experimental equipment for anisotropic nanoconductive films</u> <u>manufacturing</u>, the 13th IEEE International Conference and Exposition on Electrical and Power Engineering (EPEi 2024), acceptat, în curs de publicare.
- Mihaela Aradoaei; Oliver Schreiner; Andreea Maria Lucaci; Vlad Morosanu; Georgiana Patrascu; Adrian Saridache; Cristina Schreiner; Sebastian Aradoaei, <u>Testing the Interaction</u> of Electromagnetic Radiation with Nano/Micro-Conductive Composite Material, International Conference on Electromechanical and Energy Systems, SIELMEN 2023, 11-13 Oct (IEEE, Research Gate) DOI: 10.1109/SIELMEN59038.2023.10290788
- Mihaela Aradoaei<sup>1</sup>; Andreea Maria Lucaci<sup>1</sup>; Romeo Cristian Ciobanu<sup>1</sup>; Cristina Schreiner<sup>1</sup>; Bogdan George Rusu, Gabriela Elena Hitruc; Magdalena Aflori; Marius Paulet; Alina Ruxandra Caramitu; Adriana Mariana Borş, <u>Piezoelectric thin Film Composites with BaTiO3 for Microelectronics</u>, Revista de Materiale Plastice, 2023, vol.:60, Issue 4, pp. 10-130, DOI:10.37358/MP.23.4.5683
- Mihaela Aradoaei; Andreea Maria Lucaci; Sebastian Teodor Aradoaei; Cristina Mihaela Schreiner; Maria Mădălina Năstăsache, <u>Composites with Nano Conductive Channels</u> <u>Architecture Uniformly Distributed Through the Thickness of the Material and Oriented</u> <u>in the Magnetic Field</u>, International Conference and Exposition on Electrical And Power Engineering, EPE 2022, 20-22 Oct (IEEE, Research Gate), DOI: 10.1109/EPE56121.2022.9959798
- Mihaela Aradoaei; Andreea Maria Lucaci; Sebastian Teodor Aradoaei; Cristina Mihaela Schreiner; Romeo Cristian Ciobanu, <u>Obtaining Nanocomposite Films With Predefined</u> <u>Thermal Conductivity</u>, <u>With Controlled Anisotropy</u>, International Conference and Exposition on Electrical And Power Engineering, EPE 2022, 20-22 Oct (IEEE, Research Gate), DOI: 10.1109/EPE56121.2022.9959825
- Mona Andrei; Andreea Maria Lucaci; Mihaela Aradoaei; Sebastian Teodor Aradoaei; <u>Design of the nano / micro scale structure of nanostructured composites activable in the</u> <u>radio frequency/microwave range depending on the frequency of the electromagnetic</u> <u>field,</u> International Conference on Electromechanical and Energy Systems, SIELMEN 2021, 06-08 Oct (IEEE), DOI: 10.1109/SIELMEN53755.2021.9600282

#### **BIBLIOGRAFIE**

- Kranbuehl D.E. In: Lee S.M. (ed.), Cure monitoring. Encyclopaedia of composites, New York. VCH 1989. p. 531.
- Kranbuehl D.E. In: Lee S.M. (ed.), Flow and cure of polymers-measurement and control. Shawbury, UK: RAPRA Technology; 1990.
- 3. A. Javadi, H.S. Mehr, M. Sobani, M.D. Soucek, Cure-on-command technology: a review of the current state of the art, Prog. Org. Coat. 100 (2016) 2–31.
- S. Mahdi, H.-J. Kim, B.A. Gama, S. Yarlagadda, J.W. Gillespie, A comparison of oven-cured and induction-cured adhesively bonded composite joints, J. Compos. Mater. 37 (2003) 519– 542.
- 5. A. Javadi, H.S. Mehr, M. Sobani and M.D. Soucek, "Cure-on-command technology: a review of the current state of the art", *Prog. Org. Coat* 100, (2016), pp. 2-31,
- R. Knischka, U. Lehmann, U. Stadler, M. Mamak, J. Benkhoff, Novel approaches in NIR curing technology, Prog. Org. Coat. 64 (2009) 171–174.
- J.W. Choi, W.P. Chun, S.H. Oh, K.J. Lee, S. Il Kim, Experimental studies on a combined near infrared (NIR) curing system with a convective oven, Prog. Org. Coat. 91 (2016) 39–49.
- P.K. Kumar, N.V. Raghavendra, B.K. Sridhara, Optimization of infrared radiation cure process parameters for glass fiber reinforced polymer composites, Mater. Des. 32 (2011) 1129–1137.
- 9. A. Belhamra, R. Diabi, A. Moussaoui, Technology and applications of infrared heating in the industrial area, J. Eng. Appl. Sci. 7 (2007) 1183–1187.
- M. González-González, J.C. Cabanelas, J. Baselga, Applications of FTIR on epoxy resins identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake, Infrared Spectrosc. Materials Sci. Eng. Technol. InTech, 2012, pp. 262–284
- 11. C. Ma, Z. Ma, L. Gao, Y. Liu, T. Wu, L. Wang, et al., "Preparation and characterization of coatings with anisotropic thermal conductivity", Materials & Design 160, November 2018.
- 12. H. Hong, Y. Hwan Jung, J. S. Lee, C. Jeong, J. U. Kim, S. Lee, et al., "Anisotropic Thermal Conductive Composite by the Guided Assembly of Boron Nitride Nanosheets for Flexible and Stretchable Electronics", Adv. Funct. Mater. 2019.
- X. Pan, M. G. Debije and A. P. H. J. Schenning, "High Thermal Conductivity in Anisotropic Aligned Polymeric Materials", ACS Appl. Polym. Mater, pp. 578-587, 2021.
- A. Li, C. Zhang and Y.-F. Zhang, "Thermal Conductivity of Graphene-Polymer Composites: Mechanisms Properties and Applications", Polymers, vol. 9, pp. 437, 2017.

- 15. Y. Liua, M. Lua, K. Wua, S. Yao, X. Dua, G. Chenc, et al., "Anisotropic thermal conductivity and electromagnetic interference shielding of epoxy nanocomposites based on magnetic driving reduced graphene oxide@Fe3O4", Composites Science and Technology, vol. 174, pp. 1-10, 2019.
- T. Huang, Y. Li, M. Chen and L. Wu, "Bi-directional high thermal conductive epoxy composites with radially aligned boron nitride nanosheets lamellae", Composites Science and Technology, vol. 198, pp. 108322, 2020.
- H. Wanga, D. Dinga, Q. Liua, Y. Chena and Q. Zhanga, "Highly anisotropic thermally conductive polyimide composites via the alignment of boron nitride platelets", vol. Part B, no. 158, pp. Composites-318, 2019.
- V. M. Petrov and V. Gagulin, "Microwave absorbing materials", Inorganic Materials, vol. 37, no. 2, pp. 93-98, Feb. 2001.
- R. Damian, R Ciobanu, M. Brinzila and M. Olariu, "Stability considerations and efficient computing in chiral materials electromagnetic simulations", 15th IMEKO TC4 Symposium on Novelties in Electrical Measurements and Instrumentation, 19–21 Sept. 2007.
- 20. R. Ciobanu and C. Schreiner, "Dielectric spectroscopy of biological tissues with targeted Fe(2)O(3)drug delivery systems in support of RF IMW -hyperthermal control", 2014 IEEE International Symposium On Medical Measurements And Applications (MEMEA), pp. 114-117.
- 21. V. David, A. Salceanu, M. Cretu and E. Lunca, "The Measurement of the Electromagnetic Fields in Hospital Electrotherapy Rooms", Proceedings of the 14th International Symposium on New Technologies in Measurement and Instrumentation (IMEKO TC-4), pp. 275-278, 2005.
- 22. C. V. More, Z. Alsayed, M. S. Badawi, A.A. Thabet and P.P. Pawar, "Polymeric composite materials for radiation shielding: a review", Environmental Chemistry Letters, vol. 19, no. 3, pp. 2057-2090, 2021.
- YY Xu, L. Wang, T. Wu and RM. Wang, "Magnetic properties of -Fe203 nanopallets", Rare Metals, vol. 38, no. 1, pp. 14-19.
- 24. YH. Lee, L Y. Wang, CY. Tsai, CW. Lee and CW, "Self-Healing Nanocomposites with Carbon Nanotube/Graphene/ Fe304 Nanoparticle Tricontinuous Networks for Electromagnetic Radiation Shielding", ACS Applied Nano Materials, vol. 5, no. 11, pp.
- 25. MV. Murugendrappa, "MVNA Prasad Dielectric spectroscopy of polypyrrole-gamma-Fe203 composites", Materials Research Bulletin, vol. 41, no. 7, pp. 1364-1369.

- 26. P.K. Kumar, N.V. Raghavendra and B.K. Sridhara, "Optimization of infrared radiation cure process parameters for glass fiber reinforced polymer composites", Mater. Des, no. 32, pp. 1129-1137, 2011.
- 27. D.K. Moeller and Y.M. Shkel, "Microstructured Polymer Composites With Enhanced Thermal And Electrical Conduction Capabilites", Proceedings of SPIE, vol. 5388, 2004.
- 28. Y.F. Huang, Z.G. Wang, H.M. Yin, J.Z. Xu, Y. Chen, J. Lei, et al., "Highly Anisotropic Thermally Conductive and Mechanically Strong Polymer Composites with Nacre-like Structure for Thermal Management Applications", ACS Appl. Nano Mater.
- 29. A. Ya. Blank and Yu. S. Kurskoy, "Anomalous Absorption of Electromagnetic Radiation by Small Metallic Particles", MSMW'2001 Symposium Proceedings, pp. 328-330, 2001.
- 30. C. C. Njoku, W. G. Whittow and Y. C. Vardaxoglou, "Study on the Variation in Dielectric Properties of Heterogeneous Substrates Composed of Nanomaterials", Proceedings of the 5th European Conference on Antennas and Propagation, pp. 488-492, 2011.
- 31. M. Strååt, Igor Chmutin and Antal Boldizar, "Dielectric Properties of Polyethylene Foams at Medium and High Frequencies", Annual Transactions Of The Nordic Rheology Society, vol. 18, 2010.
- 32. Aleksandra Wypych et al., "Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods", Journal of Nanomaterials, vol. 2014, pp. 9, [online] Available: http://dx.doi.org/10.1155/2014/124814.
- R. Ciobanu, R. F. Damian and I. Casian Botez, "Electromagnetic Characterization of chiral auxetic metamaterials for EMC applications Computer Standards & Interfaces", vol. 32, no. 3, pp. 101-109, March 2010.
- L. Ramajo, A. Cristóbal, P. Botta, J. Porto López, M. Reboredo and M. Castro, "Dielectric and magnetic response of Fe3O4/epoxy composites", Composites: Part A, vol. 40, pp. 388-393, 2009.
- 35. Y. K. Hong, C. Y. Lee, C. K. Jeong, D. E. Lee, K. Kim and J. Joo, "Method and apparatus to measure electromagnetic interference shielding efficiency and its shielding characteristics in broadband frequency ranges", Review of Scientific Instruments, vol. 74, no. 2, pp. 1098-1102, February 2003.
- 36. WANG, A.C., WU, C., PISIGNANO, D., WANG, Z.L., PERSANO, L., Polymer nanogenerators: opportunities and challenges for large-scale applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 2017, 45674.
- PANDA, P.K., SAHOO, B., PZT to lead free piezo ceramics: a review, *Ferroelectrics*, 474, 2015, 128-143.

- 38. KANG, H.B., HAN, C.S., PYUN, J.C., RYU, W.H., KANG, C.Y., CHO, Y.S., (Na,K)NbO3 nanoparticle-embedded piezoelectric nanofiber composites for flexible nanogenerators, *Compos. Sci. Technol.*, 111, 2015, 1-8.
- 39. CHERNOZEM, R.V., SURMENEVA, M.A., SURMENEV, R.A., Hybrid biodegradable scaffolds of piezoelectric polyhydroxybutyrate and conductive polyaniline: piezocharge constants and electric potential study, *Mater. Lett.*, 220, 2018, 257-260.
- 40. CHEN, X., TIAN, H., LI, X., SHAO, J., DING, Y., AN, N., ZHOUA, Y., A high performance P(VDF-TrFE) nanogenerator with self-connected and vertically integrated fibers by patterned EHD pulling, *Nanoscale*, 7, 2015, 11536-11544
- 41. SHI, J., YONG, S., BEEBY, S., An easy to assemble ferroelectret for human body energy harvesting, Smart Mater. Struct., 27, 2018, 084005
- 42. NARITA, F., FOX, M., A review on piezoelectric, magnetostrictive, and magnetoelectric materials and device technologies for energy harvesting applications, *Adv. Eng. Mater.*, 20, 2018, 1700743.
- 43. MARTINS, P., LOPES, A., LANCEROS-MENDEZ, S., Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): determination, processing and applications, *Prog. Polym. Sci.*, 39, 2014, 683-706.
- 44. VINSON, J.H., JUNGNICKEL, B.J., Structure and stress dependence of pyroelectricity in poly (vinylidene fluoride), *Ferroelectrics*, 216, 1998, 63-81.
- 45. ZHAO, J., YOU, Z., A shoe-embedded piezoelectric energy harvester for wearable sensors, *Sensors*
- 46. KIM, Y.W., LEE, H.B., MO YEON, S., PARK, J., LEE, H.J., YOON, J., PARK, S.H., Enhanced piezoelectricity in a robust and harmonious multilayer assembly of electrospun nanofiber mats and microbead-based electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 2018, 5723-5730
- 47. JEONG, C.K., BAEK, C., KINGON, A.I., PARK, K.I., KIM, S.H., Lead-free perovskite nanowire-employed piezopolymer for highly efficient flexible nanocomposite energy harvester, *Small*, 14, 2018, 1704022.
- 48. YANG, G., YUE, Z., ZHAO, J., WEN, H., WANG, X., LI, L., Dielectric behaviour of BaTiO<sub>3</sub>based ceramic multilayer capacitors under high dc bias field, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 39(16), 2006, 3702-3707
- 49. ZHANG, X., MA, Y., ZHAO, C., YANG, W., High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and BaTiO3 nanofibers modified with perfluoroalkylsilane, Appl. Surf. Sci., 305, 2014, 531-538
- 50. ZHANG, X., MA, Y., ZHAO, C., YANG, W., High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and BaTiO3 nanofibers modified with perfluoroalkylsilane, Appl. Surf. Sci., 305, 2014, 531-538.

- 51. HU, P., SUN, W., FAN, M., QIAN, J., JIANG, J., DAN, Z., LIN, Y., NAN, C.-W., LI, M., SHEN, Y., Large energy density at high-temperature and excellent thermal stability in polyimide nanocomposite contained with small loading of BaTiO3 nanofibers, Appl. Surf. Sci., 458, 2018, 743-750.
- 52. TAO, J., CAO, S.-A., FENG, R., DENG, Y., High dielectric thin films based on barium titanate and cellulose nanofibrils, RSC Adv., 10(10), 2020, 5758-5765.
- 53. MAYEEN, A., KALA, M.S., SUNIJA, S., ROUXEL, D., BHOWMIK, R.N., THOMAS, S., KALARIKKAL, N., Flexible dopamine-functionalized BaTiO3/BaTiZrO3/BaZrO3-PVDF ferroelectric nanofibers for electrical energy storage, J. Alloys Compd., 837, 2020.
- KAKIMOTO, K.-I., FUKATA, K., OGAWA, H., Fabrication of fibrous BaTiO3-reinforced PVDF composite sheet for transducer application, Sens. Actuators A-Phys., 200, 2013, 21-25.
- 55. GAO, J., XUE, D., LIU, W., ZHOU, C., REN, X., Recent progress on BaTiO3-based piezoelectric ceramics for actuator applications, Actuators, 6(3), 2017, 24.
- 56. ACOSTA, M., NOVAK, N., ROJAS, V., PATEL, S., VAISH, R., KORUZA, J., ROSSETTI, G.A., R<sup>..</sup>ODEL, J., BaTiO3-based piezoelectrics: fundamentals, current status, and perspectives, Appl. Phys. Rev., 4(4), 2017, 041305.
- 57. SEBASTIAN, T., LUSIOLA, T., CLEMENS, F., Ferroelectric hybrid fibers to develop flexible sensors for shape sensing of smart textiles and soft condensed matter bodies, *Smart Mater. Struct.*, 26(4) 2017.
- 58. SEAGER, C.H., MCINTYRE, D.C., WARREN, W.L., TUTTLE, B.A., Charge trapping and device behavior in ferroelectric memories, *Appl. Phys. Lett.*, 68(19), 1996, 2660-2662.
- 59. SEBASTIAN, T., MICHALEK, A., HEDAYATI, M., LUSIOLA, T., CLEMENS, F., Enhancing dielectric properties of barium titanate macrofibers, J. Eur. Ceram. Soc., 39(13) 2019, 3716-3721.
- WANG, L., HE, Y., HU, J., QI, Q., ZHANG, T., DC humidity sensing properties of BaTiO3 nanofiber sensors with different electrode materials, Sens. Actuators B Chem., 153(2), 2011, 460-464.
- 61. VEERALINGAM, S., RAVINDRANATH, A.N.K., BADHULIKA, S., Low cost, flexible, perovskite BaTiO3 nanofibers-based p–n homojunction for multifunctional sensing of physical and chemical stimuli, Adv. Mater. Interfaces, 2020.
- 62. WANG, F., MAI, Y.-W., WANG, D., DING, R., SHI, W., High quality barium titanate nanofibers for flexible piezoelectric device applications, Sens. Actuators A Phys., 233, 2015, 195-201. 26.YAN, J., JEONG, Y.G., High Performance flexible piezoelectric nanogenerators

based on BaTiO3 nanofibers in different alignment Modes, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8(24), 2016, 15700-15709.

- CASTERA, P., TULLI, D., GUTIERREZ, A.M., SANCHIS, P., Influence of BaTiO3 ferroelectric orientation for electro-optic modulation on silicon, Opt. Express, 23(12), 2015, 15332-15342.
- 64. HE, Y., ZHANG, T., ZHENG, W., WANG, R., LIU, X., XIA, Y., ZHAO, J., Humidity sensing properties of BaTiO3 nanofiber prepared via electrospinning, Sens. Actuators B-Chem. 146(1), 2010, 98-102.
- 65. KAPPADAN, S., GEBREAB, T.W., THOMAS, S., KALARIKKAL, N., Tetragonal BaTiO3 nanoparticles: an efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants, Mater. Sci. Semicond. Process., 51, 2016, 42-47.
- 66. MA, Z., CAO, C., YUAN, J., LIU, Q., WANG, J., Enhanced microwave absorption of BaTiO3-based ferroelectric/ferromagnetic nanocomposite, Appl. Surf. Sci., 258(19), 2012, 7556-7561.
- 67. S.A, P., BARBOSA, J., BDIKIN, I., ALMEIDA, B., ROLO, A.G., GOMES, ED.M., BELSLEY, M., KHOLKIN, A.L., ISAKOV, D., Ferroelectric characterization of aligned barium titanate nanofibres, J. Phys. D Appl. Phys., 46(10), 2013.
- BAUER, M.J., SNYDER, C.S., BOWLAND, C.C., UHL, A.M., BUDI, M.A.K., VILLANCIOWOLTER, M., SODANO, H.A., ANDREW, J.S., Structure-property relationships in aligned electrospun barium titanate nanofibers, J. Am. Ceram. Soc., 99(12), 2016, 3902-3908.
- PETROVSKY, V., PETROVSKY, T., KAMLAPURKAR, S., DOGAN, F., Dielectric constant of barium titanate powders near Curie temperature, J. Am. Ceram. Soc., 91(11), 2008, 3590-3592.
- 70. KUO, D.-H., CHANG, C.-C., SU, T.-Y., WANG, W.-K., LIN, B.-Y., Dielectric behaviours of multidoped BaTiO3/epoxy composites, J. Eur. Ceram. Soc., 21(9), 2001, 1171-1177.
- 71. BELL, A., Grain size effects in barium titanate-revisited, in: Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, IEEE, 1994, 14-17.
- BUESSEM, W.R., CROSS, L.E., GOSWAMI, A.K., Effect of two-dimensional pressure on the permittivity of fine-and coarse-grained barium titanate, J. Am. Ceram. Soc., 75(11), 1992, 2926-2929.
- 73. TAKEUCHI, T., TABUCHI, M., ADO, K., HONJO, K., NAKAMURA, O., KAGEYAMA, H., SUYAMA, Y., OHTORI, N., NAGASAWA, M., Grain size dependence of dielectric

properties of ultrafine BaTiO3 prepared by a sol-crystal method, J. Mater. Sci., 32(15), 1997, 4053-4060

- 74. WADA, S., YASUNO, H., HOSHINA, T., NAM, S.-M., KAKEMOTO, H., TSURUMI, T., Preparation of nm-sized barium titanate fine particles and their powder dielectric properties, Jpn. J. Appl. Phys., 42(9S), 2003, 6188.
- 75. HOSHINA, T., Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics, J. Ceram. Soc. Jpn., 121(1410), 2013, 156-161.
- 76. MOTA, C., LABARDI, M., TROMBI, L., ASTOLFI, L., D'ACUNTO, M., PUPPI, D., GALLONE, G., CHIELLINI, F., BERRETTINI, S., BRUSCHINI, L., DANTI, S., Design, fabrication and characterization of composite piezoelectric ultrafine fibers for cochlear stimulation, Mater. Des., 122, 2017, 206-219.
- 77. ALLURI, N.R., SARAVANAKUMAR, B., KIM, S.J., Flexible, hybrid piezoelectric film (BaTi(1-x) Zr x O3)/PVDF nanogenerator as a self-powered fluid velocity sensor, ACSAppl. Mater. Interfaces, 7, 2015, 9831-9840.
- 78. SIDDIQUI, S., KIM, D.I., DUY, L.T., NGUYEN, M.T., MUHAMMAD, S., YOON, W.-S., LEE, N.E., High-performance flexible lead-free nanocomposite piezoelectric nanogenerator for biomechanical energy harvesting and storage, Nano Energy, 15, 2015, 177-185.
- 79. SHIN, S.H., KIM, Y.H., LEE, M.H., JUNG, J.Y., NAH, J., Hemispherically aggregated BaTiO3 nanoparticle composite thin film for high-performance flexible piezoelectric nanogenerator, ACS Nano, 8, 2014, 2766-2773.
- GENCHI, G.G., MARINO, A., ROCCA, A., MATTOLI, V., CIOFANI, G., Barium titanate nanoparticles:promising multitasking vectors in nanomedicine, Nanotechnology, 27, 2016, 232001.
- 81. CHO S., LEE, J.S., JANG J. Enhanced crystallinity, dielectric, and energy harvesting performances of surface-treated barium titanate hollow nanospheres/PVDF nanocomposites, Adv. Mater. Interfaces, 2, 2015, 1500098.
- 82. SUN, L., SHI, Z., LIANG, L., WEI, S., WANG, H., DASTAN, D., SUNC, K., FAN, R., Layerstructured BaTiO3/P(VDF–HFP) composites with concurrently improved dielectric permittivity and breakdown strength toward capacitive energy-storage applications, Journal of Materials Chemistry C, 30, 2020.
- 83. ZHOU, J., GOU, X., FAN, D., WANG, J., WAN, Z. Polydimethylsiloxane/BaTiO3 Nanogenerators with a Surface-Assembled Mosaic Structure for Enhanced Piezoelectric Sensing, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14(33), 2022, 38105-38115.

- 84. MEISAK, D., KINKA, M., PLYUSHCH, A., MACUTKEVIČ, J., ZARKOV, A., SCHAEFER, S., SELSKIS, A., SAMULIONIS, V., KUZHIR P., BANYS, J., FIERRO, V. and CELZARD A. Piezoelectric Nanogenerators Based on BaTiO3/PDMS Composites for High-Frequency Applications, ACS Omega, 8(15), 2023, 13911-13919.
- 85. HUANXIN, S.A, XIAOBING, W.A, CHAOYUE, L.A, ZIFA, W.B, YONGHUI, W.A, JIAWEI, ZHANG A., ZHANG A., CHUNLIN, Z.C., JIAGANG, WU C, HAIWU, Z. Enhanced energy harvesting ability of polydimethylsiloxane-BaTiO3-based flexible piezoelectric nanogenerator for tactile imitation application, Nano Energy, 83, 2021, 105809.
- BOUHAMED, A., JÖHRMANN N., NAIFAR S., BÖHM B., HELLWIG O., WUNDERLE B., KANOUN O., Collaborative Filler Network for Enhancing the Performance of BaTiO3/PDMS Flexible Piezoelectric Polymer Composite Nanogenerators, Sensors, 22(11), 2022, 10.3390/s22114181.
- MAJID, N., BEREAN, K., SIVACARENDRAN, B., CNT/PDMS composite membranes for H2 and CH4 gas separation, Int. J. Hydrogen Energy, 38, 2013, 10494.
- 88. XUE, I., ZHANG, I., HAN, Y., Study of hydrophilicity and stability of chemically modified PDMS surface using piranha and KOH solution, Surf. Interface Anal, 44, 2012, 62.
- MAJID, N., BEREANAD, K., CNT/PDMS composite membranes for H2 and CH4 gas separation, Int. J. Hydrogen Energy, 38, 2013, 10494.
- 90. RAHIMPOUR, A., MADAENI, S.S., ZERESHKI, S., MANSOURPANAH, Y., Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting, Appl. Surf. Sci. 255, 2009, 7455.
- 91. CHINAGLIA, D.L., Influence of the solvent evaporation rate on the crystalline phases of solution- cast poly (vinylidene fluoride) films, J. Appl. Pol. Sci., 2. 2010,116.
- ABRAHAM, F.F., Orientation order of dipole molecules in the surface of embryonic droplets, Science, 168, 1970, 833-5.