



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

DEGRADACE NANOKOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

DEGRADATION OF NANOCOMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

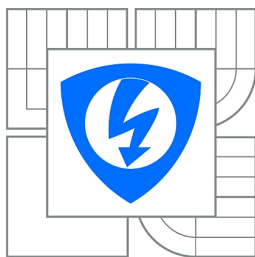
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ONDŘEJ POLÁCH

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

ING. HELENA POLSTEROVÁ, CSC

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Ondřej Polách

ID: 119576

Ročník: 3

Akademický rok: 2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Degradace nanokompozitních materiálů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou nanokompozitních materiálů. Prostudujte metody měření elektrických vlastností izolačních materiálů.

Vytvořte vzorky nanokompozitu složené z epoxidové pryskyřice a nanočástic oxidu křemičitého. Sledujte vliv tepelného stárnutí na vlastnosti materiálu.

Naměřené výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí práce.

Termín zadání: 11.2.2013

Termín odevzdání: 6.6.2013

Vedoucí práce: Ing. Helena Polsterová, CSc.

Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá problematikou elektrických vlastností nanokompozitních materiálů. Vzorky pro praktickou část měly jako matrici epoxidovou pryskyřici a SiO₂ jako nanoplnivo a byly vyrobeny ve čtyřech různých procentech plnění. Byl zde zkoumán vliv teplotní degradace nanokompozitních materiálů na změny vnitřní rezistivity, ztrátového činitele a relativní permitivity.

Abstract:

The present work deals with the electrical properties of nanocomposite materials. Samples for the practical part consisting of epoxy resin as matrix and SiO₂ as nanofillers and were made in four different percentage performance. There is investigated the influence of thermal degradation of nanocomposite materials change resistivity, loss factor and relative permittivity.

Klíčová slova:

Kompozit, nanokompozit, oxid křemičitý, epoxidová pryskyřice, rezistivita, nanočástice, relativnní permitivita, ztrátový činitel, stárnutí.

Keywords:

Composite, nanocomposite, silica dioxide, epoxy resin, resistivity, nanoparticles, relative permittivity, loss factor, aging.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

POLÁCH, O. *Degradace nanokompozitních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 42 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Helena Polsterová, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Degradace nanokompozitních materiálů jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu semestrálního projektu Ing. Heleně Polsterové, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování projektu.

Obsah

1. Kompozity	8
1.1. Struktura kompozitu	8
1.1.1. Matrice-pojivo	9
Reaktivní pryskyřice	10
1.1.2. Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP-R).....	10
1.1.3. Vinylesterové pryskyřice (VE-R).....	11
1.1.4. Epoxidové pryskyřice (EP-R)	11
1.1.5. Fenolické pryskyřice	12
1.2. Vyztužující vlákna.....	12
1.2.1. Skleněná vlákna.....	12
1.2.2. Uhlíková vlákna	13
1.2.3. Organická vlákna.....	13
1.2.4. Formy využití	14
1.3. Rozdělení kompozitů.....	15
2. Nanokompozity	16
2.1. Matrice pro nanokompozity	16
2.1.1. Polymerní matrice	16
2.1.2. Reaktoplastové matrice	17
2.1.3. Termoplastové matrice	17
2.1.4. Kovové matrice	17
2.1.5. Keramické matrice	17
2.2. Nanoplňiva	18
2.2.1. Oxid titaničitý – TiO_2	18
2.2.2. Oxid křemičitý – SiO_2	18
2.2.3. Oxid hlinitý – Al_2O_3	18
2.3. Elektrické vlastnosti nanokopozitů	19

2.3.1. Dielektrikum v časově proměnném elektrickém poli	20
2.3.2. Komplexní permitivita	21
2.3.3. Permitivita složených dielektrik.....	23
2.3.4. Vodivost nanokompozitu	24
2.3.5. Rezistivita nanokompozitu	24
3. Experimentální část.....	25
3.1. Odlévací forma	25
3.2. Výroba vzorku.....	26
3.3. Měření rezistivity	27
3.3.1. Měření vnitřního odporu	27
3.3.2. Měření pomocí megaohmmetru IM6	28
3.4. Měření ztrátového činitele a permitivity	29
3.5. Postup měření	30
3.6. Výsledky a vyhodnocení	31
4. Závěr.....	39
5. Seznam použité literatury.....	40

Úvod

Kompozitní materiály se v současné době stále více používají z důvodu jejich velmi dobrých vlastností. Podle požadavků na vlastnosti materiálu je možné vlastnosti kompozitů modifikovat dotací různého plniva, volbou matrice, množstvím plniva atd. Díky rozvoji nanotechnologií se jako plniva u kompozitních materiálů začaly používat částice o velikosti nanometrů.

Předložená práce se zabývá problematikou vlivu tepelného stárnutí na elektrické vlastnosti nanokompozitů. Byly vyrobeny vzorky nanokompozitů u nichž jako matrice byla použita epoxidová pryskyřice a plnivem oxid křemičitý. Vyrobené vzorky měly obsah plniva 0,25; 0,5; 1 a 2 %. Vzorky plněné 0,25 a 0,5 % nanoplňiva stárnuly 1000 hodin a vzorky s 1 a 2 % stárnuly 1200 hodin. Teplota stárnutí u všech vzorků byla 200 °C. Vlastnosti vzorků byly měřeny vždy po 100 hodinách tepelného stárnutí. Provedlo se měření závislosti vnitřní rezistivity, ztrátového činitele a relativní permitivity na době stárnutí.

1. Kompozity

Kompozitní materiály jsou složeny ze dvou nebo více chemicky a fyzikálně odlišných složek. Tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka se jmenuje výztuž, spojitá a obvykle poddanější složka, která zastává funkci pojiva výztuže, se nazývá matrice. Aby byl kompozit zařazen mezi kompozitní materiály, musí splňovat tyto podmínky:

- podíl výztuže musí být větší než 5%,
- vlastnosti výztuže a matrice se liší, výztuž je významně pevnější v tahu a obvykle tužší než matrice,
- kompozit musí být připraven mísením složek.

Kompozitní materiály mohou obsahovat vyztužující vlákna různých rozměrů.

Mikrokompozitní materiály mají největší příčné rozměry výztuže (vláken nebo částic) v rozmezí 1 až 100 μm .

Makrokompozitní materiály obsahují výztuž o velikosti příčného rozměru 1 až 100 mm a používají se ve stavebnictví.

Nanokompozitní materiály jsou kompozitní materiály s polymerní matricí, u kterých rozměr částicové výztuže se pohybuje v jednotkách nm [1].

Kompozity mohou být např. typu kov-kov, keramika-kov, keramika-polymer a polymer-polymer. Kompozity mají ve srovnání s jednotlivými komponenty, tj. vlákny a pryskyřicí, podstatně odlišné unikátní vlastnosti. Nevyztužená pryskyřice má nízkou hustotu a je snadno zpracovatelná a má relativně dobrou stabilitu proti působení širokého spektra prostředí a chemikálií [2].

1.1. Struktura kompozitu

V dnešní době je na trhu dostupné velké množství modifikací kompozitních materiálů lišící se pojivem, typem a charakterem výztuží (typ vláken, tkaniny, rohože, rouna) a také technologií výroby (laminace, tažení, navíjení, RPM atd.). Polymerní matrice je možné dělit podle několika fyzikálních kritérií, ale základní rozdělení je na termoplasty a reaktoplasty [2].

1.1.1. Matrice-pojivo

Pod pojmem matrice si lze představit materiál, který obklopuje systém vláken a ostatních komponentů tak, že po zpracování vznikne tvarově stálý výrobek. Vzniklá surovina se nazývá kompozit. Zásadním hlediskem pro kvalitu kompozitu je zajištění adheze na rozhraní matrice vlákno. Pro dosažení lepší fyzikální, případně i chemické vazby mezi vláknem a matricí se nanese na vlákno apretace, vhodná pro určitý druh matrice. Matrice musí mít vhodnou viskozitu a povrchové napětí, aby vlákno smočila úplně a bez bublin. Původně se pro kompozity používaly pouze nenasyčené polyesterové (UP-R) nebo epoxidové (EP-R) pryskyřice, tyto tvoří i dnes většinu kompozitních aplikací. Mají tu přednost, že jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární a většinou při normální teplotě v tekutém stavu. I v případě, že jsou zpracovány ve formě taveniny, je jejich viskozita nižší než viskozita taveniny termoplastů. Proto se reaktoplasty snadněji zpracovávají, lépe smáčí a lépe prosycují vlákna. Energetické nároky na prosycování vláken jsou ve srovnání s termoplasty nižší, protože zpracování probíhá při nižších teplotách [3].

Termoplasty – do této skupiny patří například polystyren (PS), polypropylen (PP), polyetylen (PE), polykarbonát (PC), polyetylen tereftalát (PET) a další. Za normální teploty jsou v pevném stavu. Při zvýšení teploty nad určitou hodnotu, kterou je charakterizován daný polymer měknou. Po ochlazení pod tuto teplotu opět přejdou do pevného stavu [2].

Reaktoplasty – do této skupiny patří epoxidy, nenasyčené polyester, melaminy a formaldehydové pryskyřice, jsou dodávány ve formě viskózních tekutin s poměrně řídkou konzistencí. Vytvrzování se provádí za pokojové teploty nebo za zvýšené teploty, nebo přidáním katalyzátoru a urychlovače. Způsob, kterým vytvrzení proběhne ovlivňuje výsledné vlastnosti reaktoplastů [2].

Výhody termoplastů:

- velká houževnatost,
- nenarušuje životní prostředí,
- nízká cena,
- nemá omezení ve skladování,
- v průběhu zpracování neprobíhá chemický proces.

Nevýhody termoplastů:

- omezená možnost opravy,
- obtížné smáčení a prosycování,
- vyšší teplotní koeficient roztažnosti,
- málo až odolné vůči stárnutí,
- energeticky náročnější.

Reaktivní pryskyřice

Tvoří skupinu reaktoplastů, která se nejčastěji používá jako matrice k výrobě kompozitních materiálů. Dodávají se buď kapalné nebo jako tavitelné pryskyřice, které se samostatně nebo za pomoci dalších složek (tvrdidel) vytvrzují polyadací nebo polymerací [3]. Mezi nejdůležitější reaktivní pryskyřice patří nenasycené polyesterové pryskyřice, vinylesterové pryskyřice, epoxidové pryskyřice a fenolické pryskyřice.

1.1.2. Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP-R)

Jednou jejich složkou je nenasycená karbová kyselina a minimálně jednou další složkou je alkohol. Pryskyřice je rozpuštěna v monomerním rozpouštědle (obvykle ve styrenu), se kterým je kopolymerizovatelná [3].

Vlastnosti:

- levné,
- spolehlivé a mnohostranně použitelné lící pryskyřice,
- velká rozmanitost při zpracování, možnosti volby obsahu jednotlivých složek,
- velké smrštění při zpracování (6 až 9 %).

1.1.3. Vinylesterové pryskyřice (VE-R)

Používají se na výrobu kompozitů, které jsou vyztuženy skleněnými a uhlíkovými vlákny, proto se používají pro náročnější aplikace. Jsou odolnější vůči chemicky agresivnímu prostředí. Pryskyřice je rozpuštěna v monomerním rozpouštědle, se kterým je kopolymerizovatelná [2] [3].

Vlastnosti:

- v porovnání s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi jsou houževnatější a dražší,
- velká variabilita při zpracování pomocí dávkování styrenu a urychlovače,
- aplikace v korozním prostředí,
- zatížení životního prostředí styrenem.

1.1.4. Epoxidové pryskyřice (EP-R)

Epoxidové pryskyřice obsahují dostatečné množství epoxidových skupin potřebných pro vytvrzení [3]. Tyto pryskyřice jsou velmi reaktivní. Proto mají dobré mechanické a elektrické vlastnosti. Využívají se v lepidlech, zalévacích a lisovacích hmotách jako pojivo pro lamináty [2].

Vlastnosti:

- cenově nevýhodné, 3 až 4 krát dražší než UP-R,
- vzhledem k velmi dobrým mechanickým vlastnostem jsou vhodné jako matrice pro vysokopevnostní vlákna (např. uhlíková),
- dobrá adheze k mnoha druhům podkladu,
- chemická odolnost je závislá na druhu tvrdidla,
- vyšší tepelná odolnost než UP-R a VE-R,
- malé smrštění při zpracování (okolo 2%),
- dobré elektroizolační vlastnosti.

1.1.5. Fenolické pryskyřice

Jsou reaktoplasty, které mají vysokou tvrdost, vysoký modul pružnosti a malou houževnatost. Komerční název fenolické pryskyřice je bakelit. Vyrábějí se kondenzací fenolů a vodných roztoků aldehydů. Existují dvě provedení fenolických pryskyřic. První je dvoustupňová pryskyřice (novolak), její molární poměr formaldehyd/fenol je menší než 1. Druhé provedení je jednostupňová pryskyřice (resol), její molární poměr formaldehyd/fenol je větší než 1. Využití fenolické pryskyřice je např. jako základ lepidel pro laminování dřeva, brzdové destičky v automobilech [2].

Vlastnosti:

- jsou vysoce tepelně a chemicky odolné a tvarově stálé,
- jejich zpracování je zatíženo použitím kyselin a odštěpováním reakčních zplodin,
- skladování poměrně na dlouhou dobu ve srovnání s UP-R.

1.2. Vytuzující vlákna

Vytuzující vlákna se samostatně jako konstrukční materiály využívají zřídka. Zajímavou skupinou materiálů se stávají teprve v kombinaci s dalšími materiály, jak tomu je v kompozitních materiálech [3].

1.2.1. Skleněná vlákna

Textilní skleněná vlákna (GF – glass fiber) se nazývají tenká skleněná vlákna s pravidelným kruhovým průřezem o průměru 3,5 až 24 μm , tažená z roztavené skloviny [3].

Existuje několik druhů sklovin a to S-sklo, C-sklo, E-sklo, D-sklo, L-sklo. S-sklo se používá pro vojenské účely. D-sklo má horší mechanické vlastnosti, ale má nízkou relativní permitivitu, proto našlo využití v elektrotechnice. Sklo typu C má výbornou odolnost proti kyselinám a chemicky agresivním látkám. Nejčastěji používaná vlákna se vyrábí ze skloviny typu E, která obsahuje soustavu oxidů SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 . Skleněná vlákna se vyrábí tažením z trysek ze sklářské pece. Takto vytažená vlákna se před navíjením na buben musí opatřit lubrikací z těchto důvodů [2] [3]:

- ochránit křehký povrch jednotlivých vláken,

- zlepšit spojovací vazbu mezi organickou pryskyřicí a vláknem.

Vybrané vlastnosti skleněných vláken:

- dobrá teplotní odolnost skelných vláken i při dlouhodobém teplotním namáhání,
- jsou nehořlavá, a tudíž ohnivzdorná,
- malá teplotní délková roztažnost.

1.2.2. Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna (CF – carbon fiber) jsou technická vlákna s extrémně vysokou pevností a tuhostí, ale nízkou tažností. V kompozitech se používají tam, kde jsou kladeny nároky na tyto vlastnosti. Základní suroviny pro výrobu uhlíkových vláken jsou tři a to: celulóza, polyakrylonitril (PAN) a smola. Uhlíková vlákna můžeme rozdělit podle modulu pružnosti a pevnosti na dvě skupiny a to na HS (high strength) a HM (high modulus). HS jsou vysokopevnostní uhlíková vlákna, která se získávají při teplotě 900 °C až 1500 °C, jsou levnější. HM vlákna se vyrábí další karbonizací HS vláken při teplotě 2000 °C až 2800 °C, tyto vlákna mají velmi dobrý modul pružnosti v tahu [2].

Vlastnosti uhlíkových vláken:

- vysoká odolnost vůči korozi,
- dobrá elektrická a tepelná vodivost,
- uhlíková vlákna jsou ve srovnání se skleněnými vlákny silně anizotropní.

1.2.3. Organická vlákna

Hlavním zástupcem této skupiny jsou aramidová vlákna, která se vyrábí z aromatizovaného polyamidu. Dalším stupněm vývoje aramidových vláken jsou para-aramidy, které se představují pod značkou Kevlar nebo Twaron.

Vlastnosti aramidových vláken:

- silně anizotropní,
- absorbují vlhkost,
- poměrně malá teplotní odolnost,
- nižší adheze k matrici,

- obtížné obrábějí,
- výborné mechanické vlastnosti.

1.2.4. Formy využití

Každý výrobce kompozitů nebo zpracovatel si volí formu vláknových výztuží podle svých potřeb. Individuální vlákna a jejich prameny jsou z výroby navinutá na cívkách. Pramenec tvoří běžně 200-400 jednotlivých vláken. Tento typ výztuže se používá u kompozitů, kde převládá jeden rozměr. Pokud jsou na kompozit kladeny požadavky na namáhání ve více směrech, tak se používají výztuže ve formě roouna, tkaniny, pleteniny a rohože. Používané formy výztuže [2]:

Pramenec (roving) – dlouhá (nekonečná) vlákna sdružená rovnoběžně uložených nestočených vláken [2].

Výztužující rohož (reinforcing mat) – netkaná výztuž, která se vyrábí z nasekaných pramenů na krátká a středně dlouhá vlákna. Následně se vlákna slabě naimpregnují pryskyřicí nebo termoplastem a tepelně slisují na ploché rohože. Nevýhoda je přidávání pryskyřice do struktury kompozitu což vede k nižším tuhostem a pevnostem.

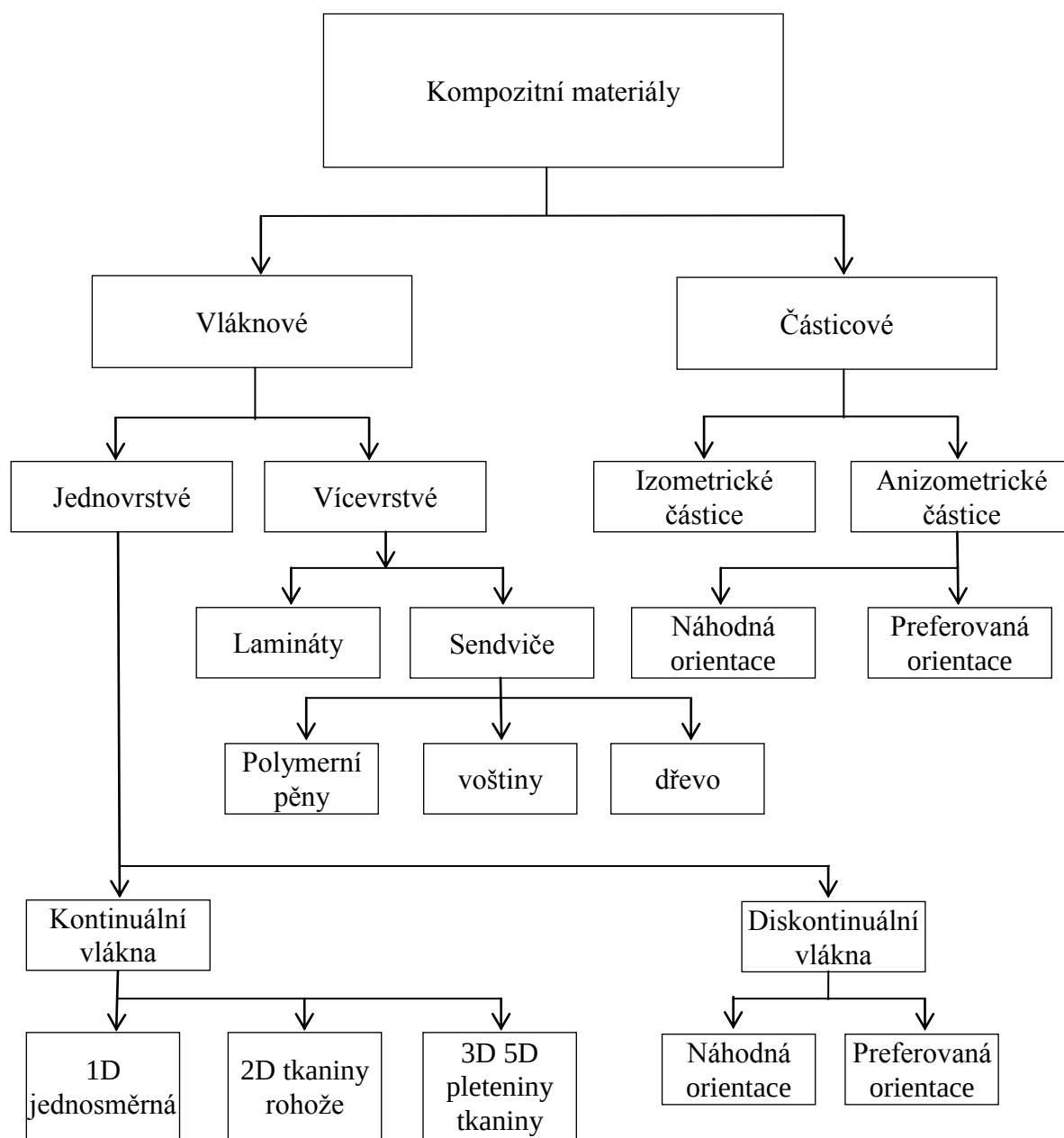
Tkanina (woven fabrics) - jedná se o tkanou výztuž ze skelných přízí (yarn), je to obdoba běžné textilie. Výhoda je vyšší obsah vláken a tudíž vyšší tuhost a pevnost výsledného kompozitu.

Povrchová rohož (surfacing mat) – tato výztuž je výjimečná svoji jemnou strukturou a nízkou plošnou hmotností. Vyrábí se z polyesteru a nemá vliv na mechanické vlastnosti kompozitního dílu. Používají se na povrchovou ochranu kompozitu před UV zářením a klimatickým vlivům [2].



Obr. 1: Druhy výztuží [4]

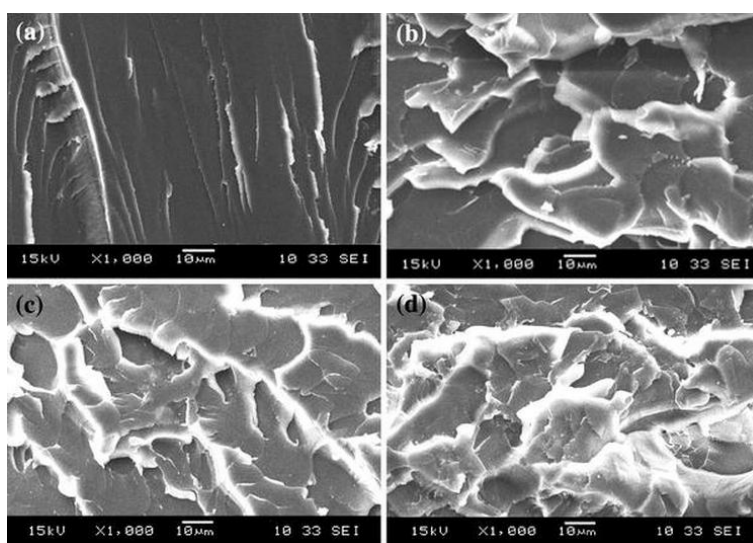
1.3. Rozdělení kompozitů



Obr. 2: Rozdělení kompozitů

2. Nanokompozity

Nanokompozity jsou stejně jako kompozity složené ze dvou nebo více odlišných složek, ale u nanokompozitů má alespoň jedna složka v materiálu velikost částic od jednotek až do desítek nanometrů. Ve většině případů se jedná o nanočástice aktivní látky, které mají zajímavé magnetické, elektrické, izolační a jiné vlastnosti. Tyto částice jsou rovnoměrně rozptýleny v matrici. Úkolem matrice je pojit jednotlivé nanočástice a zároveň zabránit jejich přímému kontaktu mezi sebou. Vlastnosti nanokompozitů jsou určeny jejich složením, ale také velikostí nanočástic a jejich uspořádáním [6].



Obr. 2: Snímky z elektronového mikroskopu zobrazující nanokompozit: (a) čistá epoxidová pryskyřice (b) plněný 1 % SiO_2 , (c) plněný 2 % SiO_2 , (d) plněný 3 % SiO_2 [19].

2.1. Matrice pro nanokompozity

2.1.1. Polymerní matrice

Výhodou polymerních nanokompozitů je jejich nízká cena a ekologická vhodnost. Dotací nanočásticemi je možné zlepšovat mechanické, elektrické, tepelné a další vlastnosti. Aby se dosáhlo požadovaných vlastností, je důležité zaručit dostatečnou disperzi nanoplňiva a stejnoměrné rozptýlení nanočástic. Polymerní matrice jsou nejvíce používány. Plnivo, které plní funkci výztuže, zpravidla ovlivňuje elektrické vlastnosti hotového nanokompozitu. Hlavní požadavky, které jsou vyžadovány od matrice jsou stálost, pevnost v tahu a tlaku a ohybová pevnost [7],[8].

2.1.2. Reaktoplastové matrice

Nejčastěji používané pryskyřice jsou polyesterová, epoxidová a vinylesterová. Jejich výhodou je, že mají dobré chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti. Uspořádání molekul je velmi těsné. Během procesu tuhnutí dochází ke krystalizaci vzorku. Krystalizace se může provádět za běžné pokojové teploty nebo při zvýšených teplotách, záleží na typu materiálu. Při tuhnutí dochází k vytvoření optimálních příčných vazeb. Během procesu krystalizace může docházet ke smršťování nanokompozitu, to má za následek vytváření defektů uvnitř struktury [9].

2.1.3. Termoplastové matrice

Mají odlišnou strukturu ve srovnání s reaktoplasty. Mají velkou molekulovou hmotnost, což se projevuje na jejich vlastnostech. V amorfních plastech, kde je velká koncentrace molekul, které mají podobné chování, jako by složeny v řetězcích. Při zahřátí termoplastu dochází k přerušení těchto vazeb uvnitř struktury a přechází z pevné látky na kapalinu s velkou viskozitou. Po ochlazení se materiál dostává do původního pevného stavu. Výhodou termoplastů je jejich opětovné tvarování dodáním tepla a následným chlazením. Termoplasty se zpracovávají např. lisováním, tavením, vstřikováním atd. [9].

2.1.4. Kovové matrice

Jako kovové matrice se nejčastěji používají tyto tři kovy: hliník, hořčík a titan. Všechny tři kovy jsou vysoce reaktivní s kyslíkem. Pro zlepšení jejich vlastností se používají různé metody úpravy např. legování. Pro úpravu krystalové mřížky, která má vliv na vlastnosti výsledného nanokompozitu se kovy žíhají. Ve srovnání s polymerními matricemi mají kovové větší hustotu, vyšší tepelnou vodivost, lepší mechanické vlastnosti. Nevýhodou kovových matric je možné jen malé procento plnění nanokompozitu [9].

2.1.5. Keramické matrice

Keramické matrice se často používají v kombinaci keramika-keramika. Sklo-keramika se vyrábí za přítomnosti skelných oxidů jako jsou např. borokřemičitany nebo hlinitokřemičitany. Použití sklo-keramiky je výhodné pro výrobu z důvodu nižší teploty tavení než samotná keramika. Druhy keramiky jsou např. SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ a ZrO. Jejich společná vlastnost je náhodné uspořádání v krystalové mřížce. Využití keramiky jako

keramická vlákna, která jsou vkládána do matrice, se dosahuje zvýšení houževnatosti nanokompozitu [9], [10].

2.2. Nanoplniva

2.2.1. Oxid titaničitý – TiO_2

Používá se na fotokatalytické procesy a čisticí procesy, kde se TiO_2 aktivuje světelným zářením. V kombinaci s polymerní matricí zvyšuje relativní permitivitu a ztráty při tepelném namáhání, současně snižuje rezistivitu [12].

2.2.2. Oxid křemičitý – SiO_2

V porovnání s oxidem titaničitým je méně reaktivní a má lepší chemickou stálost. Například při použití SiO_2 a polyetylenu s nízkou hustotou (LDPE) jako matrice vykazuje nanokompozit následující vlastnosti. Nanočástice SiO_2 mají menší prostorový náboj. Při vyšších frekvencích řádově desítky kHz má oxid křemičitý nižší permitivitu v porovnání s čistou matricí s polyetylenem [12].

2.2.3. Oxid hlinitý – Al_2O_3

Pro experiment, který byl proveden v [11] byly vyrobeny nanokompozity plněné oxidem hlinitým. Dotace nanoplniva byla od 2 do 10 hmotnostních procent. Jako matrice byl použit polyetylen, který se zahřál a smíchal s nanoplnivem. Byly měřeny především elektrické vlastnosti v závislosti na frekvenci. Ztráty v nanokompozitu je možno rozdělit na polarizační a vodivostní. Při nízkých kmitočtech byly ztráty vysoké, nejmenší ztráty vykazoval kompozit při frekvenci 100 kHz. Vodivostní ztráty se projevovaly při nižších kmitočtech na rozdíl od polarizačních ztrát, které se projevovaly při vyšších kmitočtech [12].

2.3. Elektrické vlastnosti nanokopozitů

Přenos elektrického náboje – závisí na struktuře nanokompozitního materiálu a elektrických vlastnostech jednotlivých složek. Hlavní faktor, který ovlivňuje stejnosměrnou vodivost je koncentrace elektricky vodivých částic a jejich vzdálenost. Při nízké koncentraci, kdy vodivé částice jsou od sebe odděleny nevodivou maticí, mohou nastat dva případy přenosu náboje a to tunelování a přeskok [13].

Tunelový mechanismus – při vzdálenosti částic větší jak 10 nm nemůže tunelování nastat a vodivost je dána vodivostí matrice. Tunelování nastává tehdy, když vzdálenost dvou sousedních částic je menší než 10 nm, tehdy bude nanokompozitem protékat proud i_{tunnel} [13].

$$i_{tunnel} = A \cdot E^n \cdot \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (1)$$

(B/E) představuje pravděpodobnost přenosu nosičů náboje a B je energie bariéry mezi maticí a plnivem.

Skokový mechanismus – v tomto mechanismu je přenos náboje teplotně aktivován a bude nanokompozitem protékat proud $i_{přeskok}$.

$$i_{přeskok} = A_R \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{K \cdot E^{1/2} \phi}{k_B \cdot T}\right) \quad (2)$$

Perkolace – vychází z perkolační teorie [13], která popisuje pravděpodobnost převedení elektrického náboje mezi dvěma částicemi plniva. Závislost převedení náboje exponenciálně klesá s rostoucí vzdáleností částic. Perkolační teorie má tři základní vztahy mezi stejnosměrnou vodivostí a objemovou koncentrací částic v

$$\sigma = \sigma_m (v_{crit} - v)^{-q}, \text{ pro } v < v_{crit} \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_p \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_p}\right)^s, \text{ pro } v = v_{crit} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_p(v - v_{crit})^t, \text{ pro } v > v_{crit} \quad (5)$$

kde v_m je vodivost matrice, v_p je vodivost plniva, v je objemová koncentrace částic a v_{crit} je objemová koncentrace částic v perlokační mezi. Exponenty q , s a t mají mezi sebou závislost

$$q = t \cdot \frac{1}{s} - 1 \quad (6)$$

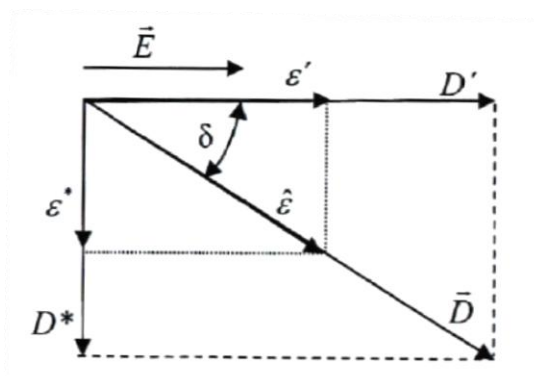
2.3.1. Dielektrikum v časově proměnném elektrickém poli

Aby se začaly projevovat dynamické vlastnosti dielektrika, musí se připojit k časově proměnnému elektrickému poli

$$E(t) = E \cdot \cos \omega t \quad (7)$$

kde $E(t)$ je amplituda intenzity elektrického pole, kruhový kmitočet $\omega = 2\pi f$, t je čas.

Elektrická indukce $D(t)$ je také periodická funkce se stejnou frekvencí jako $E(t)$. Vektor elektrické indukce se zpožďuje za vektorem intenzity elektrického pole. Tento jev se nazývá dielektrická relaxace. Úhel, který svírá vektor elektrické indukce a vektor intenzity elektrického pole je označován jako ztrátový úhel δ jak je na obrázku 4 [14].



Obr. 3: Vektorový diagram elektrické indukce a intenzity elektrického pole [14]

Vztah mezi elektrickou indukcí a intenzitou elektrického pole je dán vztahem

$$D = \varepsilon^* \varepsilon_0 E \quad (8)$$

2.3.2. Komplexní permitivita

Z obrázku 4 je možno komplexní permitivitu rozepsat na reálnou a imaginární část.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (9)$$

kde ε' je reálná část komplexní permitivity – určuje míru kapacitního charakteru dielektrika, ε'' je imaginární část komplexní permitivity - je úměrná polarizačním ztrátám v dielektriku a nazývá se ztrátové číslo.

Ztrátový činitel je možno vypočítat podle vztahu

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (10)$$

Podle Debyeho teorie pro jednu relaxační dobu τ lze zapsat frekvenční závislost komplexní permitivity ve tvaru

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (11)$$

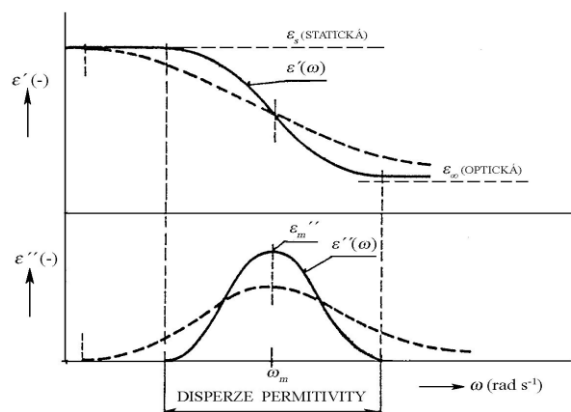
ε_s ... statická relativní permitivita (pro $f \rightarrow 0$)

ε_∞ ... optická relativní permitivita (pro $f \rightarrow \infty$)

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (12)$$

Pro distribuci relaxačních časů se používá vztah

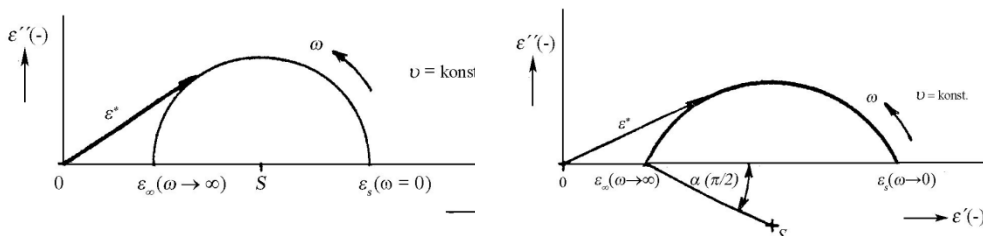
kde α je činitel, který vyjadřuje rozložení relaxačních časů a leží v intervalu (0,1)



Obr. 4: Průběh složek komplexní permitivity

Podle obrázku se oblast, kde začne klesat relativní permitivita se zvyšujícím se kmitočtem, nazývá oblast kmitočtové disperze permitivity. Bod kdy velikost ztrátového čísla dosahuje maxima, je na obrázku označen ω_m . Dielektrikum s rozptylem relaxačních dob popisuje čárkovaná čára [15].

Grafické znázornění vztahu mezi složkami komplexní permitivity je na následujícím obrázku a nazývá se Coleho-Coleho kruhový diagram



Obr. 5: Coleho - Coleho kruhový diagram [15] ($T = \text{konst.}$) pro případ

- platnost Debyeho teorie pro jednu relaxační dobu
- distribuce relaxačních časů

2.3.3. Permittivita složených dielektrik

Složená dielektrika se skládají ze dvou nebo více izolačních materiálů [16], kde jsou určující materiálové vlastnosti jednotlivých materiálů. Teorie složených sestav pojednává o nalezení ideálního směsného vztahu výsledné soustavy. V praxi se používají Lichteneckerovy směsné vztahy. Pro izolant skládající se ze dvou materiálů má Lichteneckerova rovnice tvar

$$\varepsilon_s^k = x_1 \varepsilon_1^k + x_2 \varepsilon_2^k \quad (13)$$

kde, $\varepsilon_s, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ jsou permitivity celého izolantu a jeho jednotlivých složek,

x_1, x_2 jsou objemové koncentrace jednotlivých složek,

$k < -1, 1 >$ konstanta, která charakterizuje strukturu složeného izolantu.

Když bude parametr k roven 0, rovnice bude ve tvaru tzv. Lichteneckerova logaritmického vztahu

$$\log \varepsilon_s = x_1 \log \varepsilon_1 + x_2 \log \varepsilon_2 \quad (14)$$

Rovnice popisuje složené soustavy ze dvou složek, které mají různý objemový podíl v dielektriku. Rovnice počítá s náhodným a chaotickým upořádáním.

2.3.4. Vodivost nanokompozitu

Největší část anorganických oxidů jsou izolanty. Existují i oxidy, které mají velkou elektrickou vodivost např. oxid wolframový, oxid vanadičný, oxid manganatý. V oxidu vanadičném zoxidovaný stav umožňuje přechod volných elektronů z nižší energetické hladiny do vyšší energetické hladiny. Aktivační energie je menší než 0,5 eV tato energie způsobuje polovodivé vlastnosti materiálu (ekvivalent: zakázaný pás u polovodičů).

Oxidy, které mají energii zakázaného pásu srovnatelnou s polovodiči jsou např. ZnO, BaTiO₃, TiO₂. Elektrická vodivost u těchto oxidů je způsobena přechodem elektronu z valenčního pásu do vodivostního dodáním energie k překonání zakázaného pásu. Po tomto přechodu materiálem začne protékat proud.

Nanokompozity s nízkým procentem plnění vodivých částic mají elektrickou vodivost zanedbatelnou nebo žádnou, protože každá částice je izolovaná matricí, proto netvoří vodivou síť. Množství nanočástic a jejich nashromáždění, může způsobit vyšší hodnotu elektrického odporu, což souvisí s vodivostí materiálu. Elektrická vodivost závislá na počtu paralelních vodivých cest. Tato vlastnost se projevuje u matric s vysokým procentem plnění a nerovnoměrným rozložením nanoplňiva [12].

2.3.5. Rezistivita nanokompozitu

Povrchová a vnitřní rezistivita nanokompozitu je důležitý parametr, který se často určuje. Obsahem, velikostí částic, tvarem částic plniva lze ovlivnit rezistivitu nanokompozitu. Například uhlíkové nanotrubičky použité jako nanoplňivo se často používají pro změnu rezistivity. Nanokompozitní materiály tak jako mnoho dalších vykazují teplotní závislost rezistivity. Polymerní nanokompozity mohou mít i pozitivní teplotní závislost [12].

3. Experimentální část

Za účelem sledování elektrických vlastností nanokompozitů v závislosti na teplotní degradaci byly vytvořeny experimentální vzorky. Jako matrice byla použita čtyřsložková epoxidová pryskyřice. Použitým nanoplňivem byl oxid křemičitý a to v s obsahem 0,25; 0,5; 1,0 a 2 %.

3.1. Odlévací forma

Licí forma je vyrobena z oceli a je rozebíratelná na jednotlivé segmenty. Její povrch je vyhlazen broušením, pro dosažení dokonale hladkého a přesného povrchu. Tato forma obsahuje 13 segmentů, které tvoří mezi sebou vzduchové mezery, do kterých se nalévá připravená směs. Vzduchové mezery mají šířku 2 mm, což je vlastní tloušťka vzorku. Napouštění formy tekutinou je vyřešeno díky spojenému dnu rovnoměrně ze spodní části formy. Toto řešení napouštění je z důvodu minimalizace tvorby vzduchových bublin v jednotlivých vzorcích.

Před použitím je důležité formu řádně vyčistit a zbavit mastnoty. Následně se forma potře tenkou vrstvou silikonové vazelíny, aby následně vyrobené vzorky šly bez potíží vyjmout. Tato vrstva musí být rovnoměrná, aby byl povrch vzorků rovný. Spojení jednotlivých segmentů je provedeno pomocí dvou postranních šroubů. Toto spojení se musí provést na rovném povrchu, aby byly jednotlivé segmenty zarovnány ze spodní strany a připraveny k montáži na ocelovou podložku.

Spojení s ocelovou podložkou je dvěma postranními šrouby. Aby nedocházelo k úniku tekutiny z formy z důvodu možných nerovností je mezi tyto součásti vloženo těsnění v podobě kvalitní silikonové pryže, která musí vydržet teplotu tvrzení. Po utažení všech čtyř šroubů je forma připravena na předeřtání a následné napuštění.

3.2. Výroba vzorku

Příprava směsi vzorků se skládala z několika etap. První etapa bylo navážení jednotlivých složek. Směs nanokompozitu se skládá z:

- Pryskyřice CY228
- Tvrdidlo HY918
- Změkčovadlo DY045
- Urychlovač
- Nanočástice

Takto navážené složky se daly do pece na předehřev při teplotě 60 °C, aby se následně mezi sebou lépe promísily. Navážené nanočástice podle hmotnostního procenta se přidaly do změkčovadla DY045. Po té se mísily mechanicky a následně ultrazvukem. Tuto směs bylo potřeba opět vložit do pece na předehřev. Všechny předehřáté složky se smíchaly dohromady ultrazvukem. Důkladné promíchání je velice důležité hlavně při vyšší dotaci nanoplňiva. Při větší dotaci může docházet k shlukování nanočástic, což je nežádoucí jev. Výsledná promíchaná směs by měla mít rovnoměrné rozložení všech složek v celém objemu. Po dokonalém smíchání se směs vložila do vakuové pece Vacucell od firmy BMT Brno a.s., kde probíhal proces tzv. vakuování při teplotě 40 °C. Proces vakuování probíhal za sníženého tlaku asi 0,1 Pa a měl za úkol odstranit vzduchové bublinky ze směsi. Během vakuování bylo možné sledovat, jak vzduchové bublinky unikly k povrchu a směs se odvzdušnila. Celková doba tohoto procesu se odvíjela od množství bublin ve směsi cca 20 minut.

Takto připravenou směs bylo možné nalít do předehřáté formy na 100 °C. Nalévání probíhalo pomalu a rovnoměrně, aby se směs dostala do celé formy a aby nedošlo k vytvoření velkého množství vzduchových bublin. Bohužel nejde naprosto zamezit jejich tvorbě, proto bylo zapotřebí vakuovat znova. Celá forma ze směsi se vložila do vakuové pece a vakuovala se za stejných podmínek jako v prvním případě. Po dostatečném odvzdušnění byly vzorky připraveny na vytvrzení.

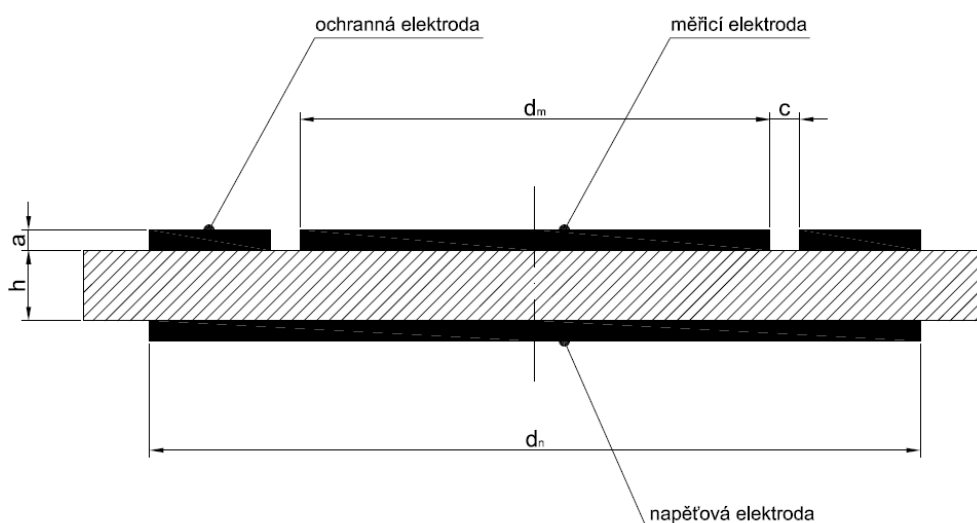
Proces vytvrzení se skládal ze dvou částí. V první části se vzorky vytvrzovaly při teplotě 100 °C po dobu 90 až 150 minut. Po skončení této části bylo potřeba vyjmout vzorky z formy. V této části ještě nebyly vzorky zcela vytvrzené. V druhé části se vzorky vložily do pece na rovnou podložku, aby byly vzorky rovné. Tato pec byla předehřátá na 140 °C a doba vytvrzení byla 12 hodin. Vytvrzené vzorky bylo nutné zbavit vazelíny, která zůstala na

povrchu z formy běžným odmašťovadlem. V této fázi byly vzorky kompletně zhotovené a připravené k měření.

3.3. Měření rezistivity

3.3.1. Měření vnitřního odporu

Pro měření vnitřního odporu byl použit tříelektrodový systém, který je zobrazen na obrázku 7. Tento systém se skládá ze tří elektrod. Dvě elektrody měřicí a napěťová jsou kruhového tvaru a třetí stínící má tvar mezikruží. Ochranná elektroda omezuje vliv okrajové a zemní kapacity měřicí elektrody a zamezuje vlivu povrchového svodu na výsledek měření. Při stejném potencionálu měřicí a ochranné elektrody a co nejmenší mezeře mezi nimi je efektivita ochranné elektrody největší. Norma doporučuje volit průměry elektrod z řady 10, 25, 50, 75, 100 mm. Šířka ochranné elektrody nesmí být menší než je dvojnásobek šířky vzorku a mezera mezi ochrannou a stínící elektrodou má být co nejmenší. Doporučená šířka ochranné elektrody je minimálně 10 mm a šířka mezery 1 až 2 mm. Průměr ochranné elektrody musí být větší nebo roven průměru napěťové elektrody.



Obr. 6: Tříelektrodový měřicí systém

Pro výpočet měrného vnitřního odporu ρ_v je zapotřebí vypočítat efektivní plochu měřicí elektrody S_{ef} , která se vypočítá z rozměrů elektrodového systému. V tomto experimentu byly rozměry elektrodového systému následující: průměr elektrody $d = 49,5$ mm, šířka mezery mezi stínící a měřicí elektrodou $c = 1$ mm, tloušťka vzorku $h = 2$ mm.

$$S_{ef} = \frac{\pi \cdot (d_m + c)^2}{4} \quad (15)$$

Vztah pro výpočet měrného vnitřního odporu

$$\rho_v = R_v \frac{S_{ef}}{h} \quad (16)$$

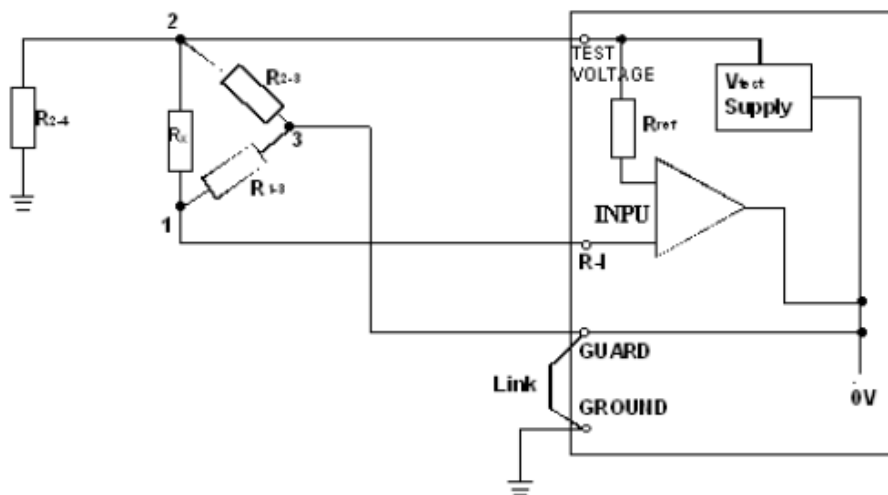
3.3.2. Měření pomocí megaohmmetru IM6

Funkce megaohmmetru je založena na základě využití vlastností logaritmického zesilovače. Měřicí proud, který protéká přes zkoumaný rezistor a přes referenční rezistor je přiveden na první a na druhý vstup diferenciálního logaritmického zesilovače. Tento obvod je tvořen pomocí dvou nezávislých logaritmických zesilovačů, kde jejich výstupy jsou připojeny na vstupy rozdílového operačního zesilovače. Měrný rozdíl výstupů logaritmických zesilovačů je roven $\log(R_x)$ za předpokladu, že $R_{ref} = 1$ [17].

$$U_0 = \log(I_{ref}) - \log(I_x) = \log\left(\frac{R_x}{R_{ref}}\right) \quad (17)$$

Pro $\log R_{ref} = 1$ platí

$$U_0 = \log(R_x) \quad (18)$$



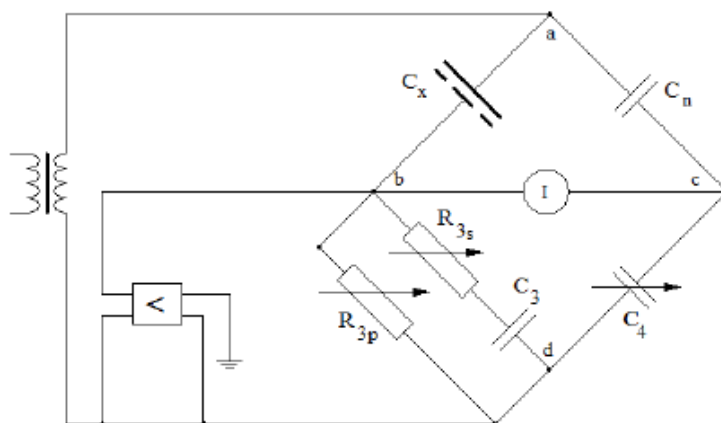
Obr. 7: Vnitřní zapojení megaohmmetru IM6 [12]

Na obrázku výše je zjednodušené vnitřní zapojení megaohmmetru IM6. Rezistor R_x představuje vnitřní odpor zkoumaného vzorku. Rezistory R_{2-3} , R_{2-4} , R_{1-3} představují

ekvivalentní proudy tekoucí přes třielektrodový systém. Aby odpor R_{2-3} neovlivňoval měření, měla by jeho hodnota být větší jak $1 \text{ M}\Omega$. Hodnota rezistoru R_{1-3} musí být větší než vstupní odpor logaritmického zesilovače. Vliv tohoto rezistoru bude zanedbatelný, jestliže nebude výrazně menší než odpor měřeného vzorku. Paralelní kombinace rezistorů R_{2-3} a R_{2-4} nezkreslí měření, když bude jejich hodnota větší než $1 \text{ M}\Omega$ [12].

3.4. Měření ztrátového činitele a relativní permitivity

Pro měření ztrátového činitele a relativní permitivity byla zvolena metoda čtyřkapacitního mostu. Tato metoda je vhodná a často používaná pro měření vzorků s velkým vnitřním odporem při frekvenci 50 Hz. Tento most má ve všech větvích kondenzátor, což způsobí zvýšení impedance v jednotlivých větvích. Díky tomu má větší citlivost a přesnost měření [18].



Obr. 8: Schéma zapojení čtyřkapacitního mostu [12]

Pro výpočet kapacity a ztrátového činitele platí

$$C_x = C_N \frac{C_3}{C_4} \quad (19)$$

$$tg\delta = \frac{1}{\omega \cdot R_{3P} \cdot C_3} + \omega \cdot R_{3S} \cdot C_3 \quad (20)$$

Výpočet relativní permitivity:

Pro výpočet relativní permitivity je potřeba vypočítat kapacitu C_0 a C_x . Pro kapacitu C_0 platí následující vztah

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S_{ef}}{h} \quad (21)$$

Výpočet kapacity C_x z naměřené kapacity C_4

$$C_x(pF) = \frac{100}{C_4(\mu F)} \quad (22)$$

3.5. Postup měření

Vzorky byly tepelně stárnuté při teplotě 200 °C a to po dobu 1000 hodin vzorky s dotací 0,25 % a 0,5 % a po dobu 1200 hodin vzorky s dotací 1 % a 2 %. První měření následovalo po výrobě vzorku před prvním stárnutím, aby bylo možné porovnat vliv stárnutí na vlastnosti vzorků. Po tomto měření byly vzorky měřeny vždy po 100 hodinách stárnutí. Všechna měření probíhala při pokojové teplotě, měřené vzorky byly vkládány do tříelektrodrového systému, který musel být stíněný. Vzorky nesměly být popraskané, nebo se znečištěným povrchem. Tyto faktory by ovlivňovaly měření. Taktéž nesměly být vzorky navlhnuté, což zajišťovala pec, ve které byly vzorky stárnuté. Při měření vzorků pomocí kapacitního mostu byl elektrodrový systém připojen k měřicí stanici Tettex. Zde se pomocí dekád kapacity a ztrátového činitele vyvažoval most na nulovou výchylku. Kapacita vzorku a ztrátový činitel je potom dál hodnotou nastavenou na jednotlivých dekádách. Toto měření probíhalo při napětí 500 V.

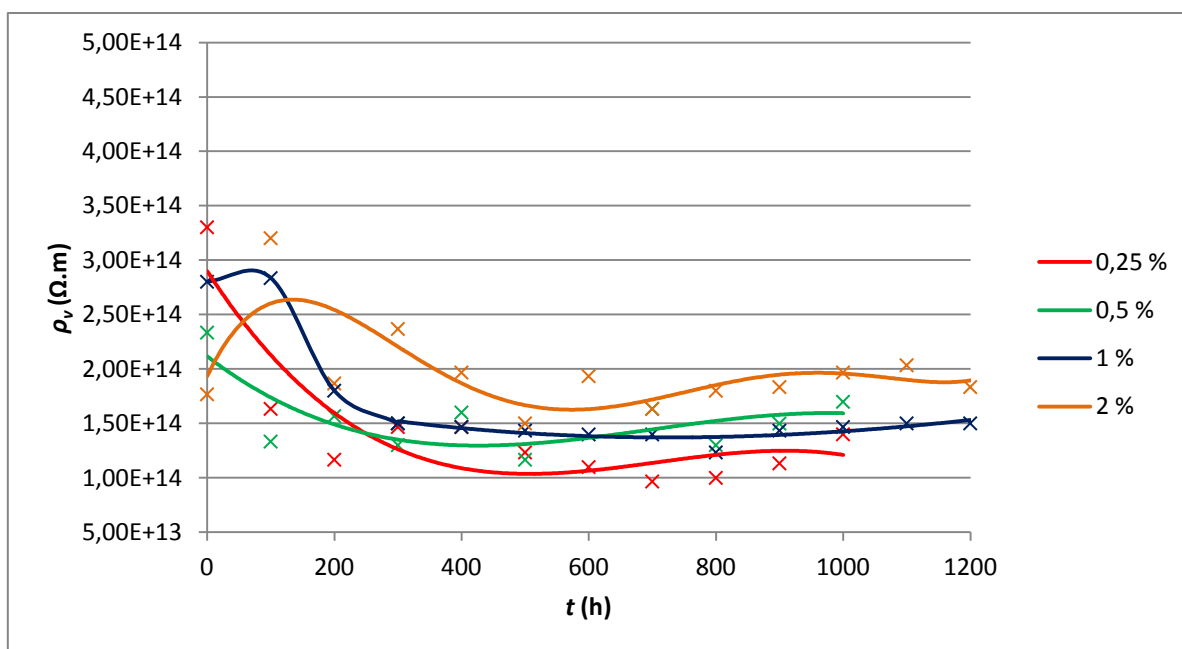
Měření vnitřní rezistivity pomocí megaohmmetru IM6 probíhalo při napětí 300 V. Hodnota vnitřního odporu se odečítala po 1 minutě po přiložení měřicího napětí na vzorek. Z důvodu minimalizování chyby měření musel být elektrodrový systém odstíněn od okolí.

3.6. Výsledky a vyhodnocení

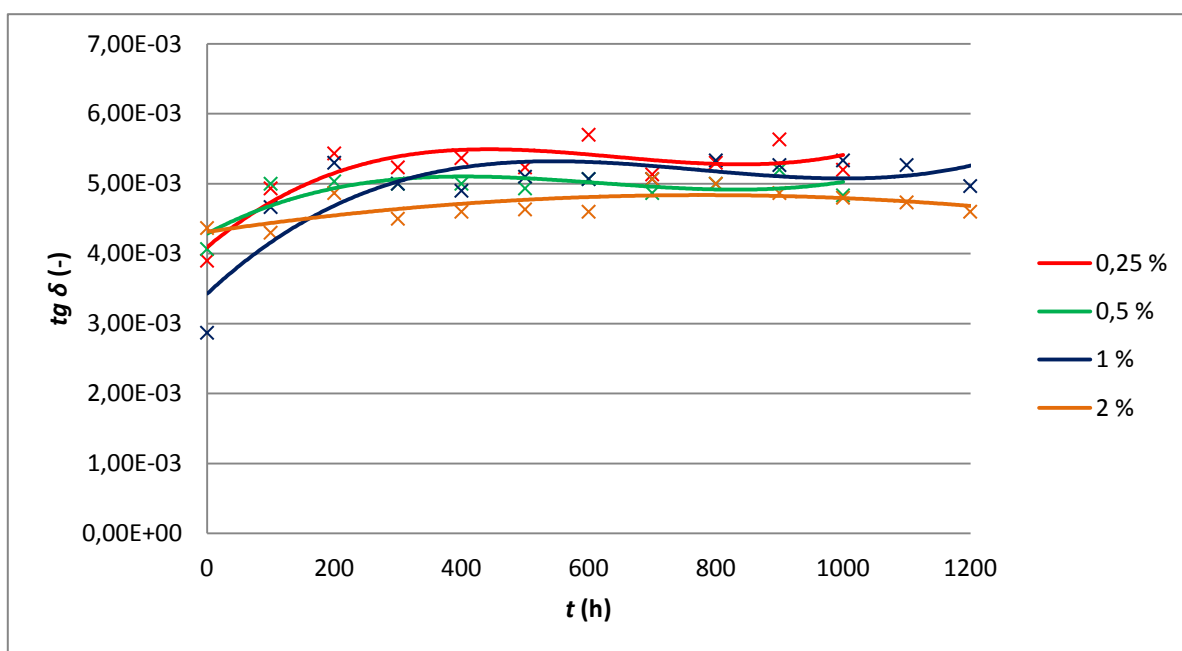
Naměřené průměrné hodnoty elektrických veličin v závislosti na době stárnutí pro jednotlivé sady vzorků o různém obsahu plniva jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 1: Naměřené a vypočítané střední hodnoty pro různá plnění vzorku nanoplínivem

Doba stárnutí (hod)	0	100	200	300	400	500	600
0,25%							
$\rho_v (\Omega.m)$	3,30E+14	1,63E+14	1,17E+14	1,47E+14	1,47E+14	1,23E+14	1,10E+14
$tg \delta (-)$	3,90E-03	4,93E-03	5,43E-03	5,23E-03	5,37E-03	5,23E-03	5,70E-03
$\varepsilon_r (-)$	3,4	3,7	3,8	3,8	3,8	3,8	3,7
0,50%							
$\rho_v (\Omega.m)$	2,34E+14	1,33E+14	1,57E+14	1,30E+14	1,61E+14	1,17E+14	1,57E+14
$tg \delta (-)$	4,07E-03	5,00E-03	5,03E-03	5,00E-03	5,00E-03	4,93E-03	5,07E-03
$\varepsilon_r (-)$	3,5	3,8	3,8	3,8	3,8	3,7	3,8
1%							
$\rho_v (\Omega.m)$	2,80E+14	2,84E+14	1,81E+14	1,50E+14	1,47E+14	1,43E+14	1,42E+14
$tg \delta (-)$	2,87E-03	4,67E-03	5,30E-03	5,00E-03	4,90E-03	5,10E-03	5,07E-03
$\varepsilon_r (-)$	3,6	3,9	3,9	3,8	3,9	3,9	3,8
2%							
$\rho_v (\Omega.m)$	1,77E+14	3,20E+14	1,87E+14	2,37E+14	1,97E+14	1,50E+14	1,94E+14
$tg \delta (-)$	4,37E-03	4,30E-03	4,87E-03	4,50E-03	4,60E-03	4,63E-03	4,60E-03
$\varepsilon_r (-)$	3,4	3,6	3,7	3,7	3,6	3,7	3,6
Doba stárnutí (hod)	700	800	900	1000	1100	1200	
0,25%							
$\rho_v (\Omega.m)$	9,68E+13	1,00E+14	1,13E+14	1,4E+14			
$tg \delta (-)$	5,13E-03	5,30E-03	5,63E-03	5,20E-03			
$\varepsilon_r (-)$	3,7	3,7	3,6	3,6			
0,50%							
$\rho_v (\Omega.m)$	1,63E+14	1,30E+14	1,53E+14	1,70E+14			
$tg \delta (-)$	4,87E-03	5,00E-03	5,20E-03	4,83E-03			
$\varepsilon_r (-)$	3,7	3,7	3,6	3,6			
1%							
$\rho_v (\Omega.m)$	1,40E+14	1,23E+14	1,43E+14	1,47E+14	1,51E+14	1,50E+14	
$tg \delta (-)$	5,07E-03	5,33E-03	5,27E-03	5,33E-03	5,27E-03	4,97E-03	
$\varepsilon_r (-)$	3,8	3,8	3,8	3,7	3,7	3,7	
2%							
$\rho_v (\Omega.m)$	1,63E+14	1,80E+14	1,84E+14	1,97E+14	2,04E+14	1,84E+14	
$tg \delta (-)$	5,07E-03	5,00E-03	4,87E-03	4,80E-03	4,73E-03	4,60E-03	
$\varepsilon_r (-)$	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,5	



Obr. 9: Graf závislosti vnitřní rezistivity na době stárnutí

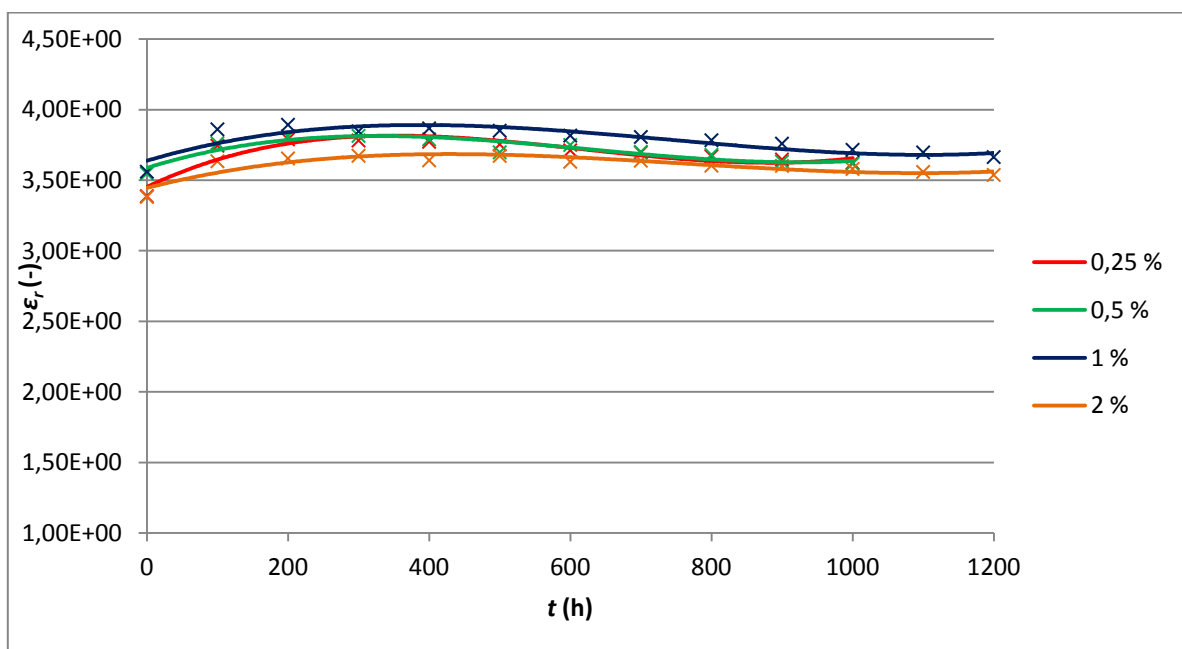


Obr. 10: Graf závislosti ztrátového činitele na době stárnutí

Pro přehlednost jsou výsledky prezentovány graficky.

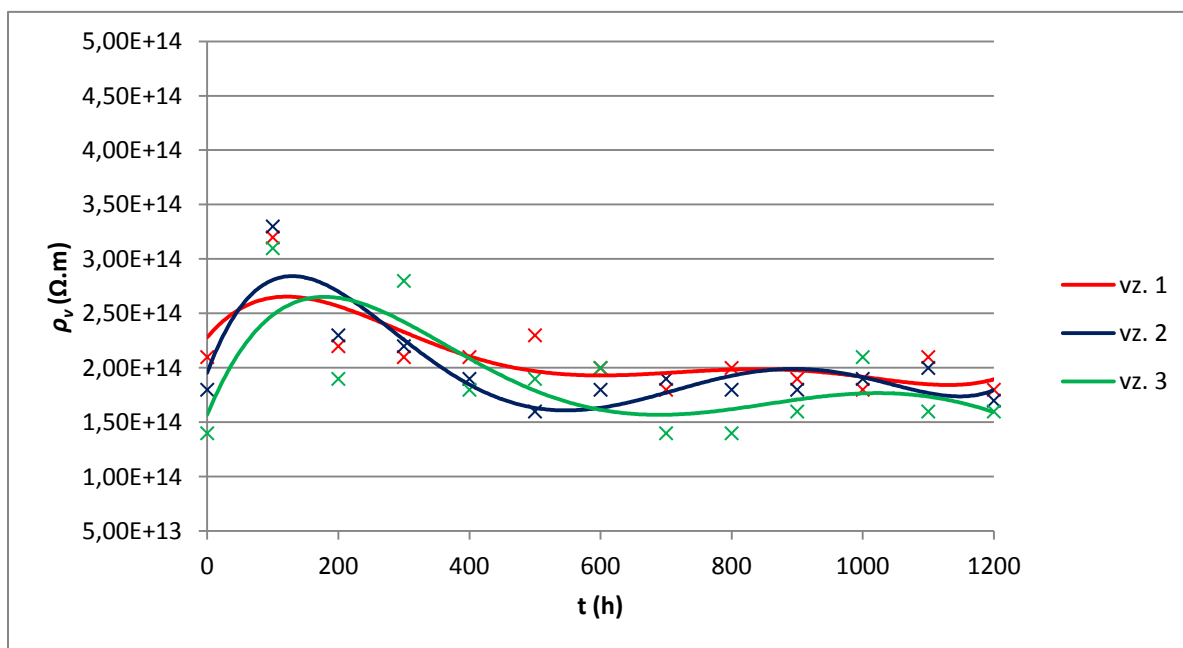
Na obrázku 10 je znázorněn průběh vnitřní rezistivity vzorků s různou dotací nanoplňiva na počtu stárnutých hodin. Podle teoretického předpokladu by měla rezistivita v závislosti na počtu stárnutých hodin klesat. Z grafu lze vidět, že tato hodnota klesá do hodnoty 400 hodin. Od této doby se hodnota rezistivity pohybuje kolem konstantní hodnoty. Nejvyšší hodnotu vykazuje vzorek plněný 2 % a naopak nejmenší hodnotu vzorek plněný 0,25 % nanoplňiva.

Na obrázku 11 lze vidět průběh ztrátového činitele na počtu stárnutých hodin všech vzorků. Zde je patrné, že do hodnoty 200 hodin ztrátový činitel viditelně roste, což mohlo být způsobeno dotvrzením vzorků. Vzorky se při výrobě pravděpodobně zcela nedotvrdily, proto k dotvrzení došlo mezi prvním a druhým stárnutím tedy mezi 100 až 200 hodin. Od hodnoty 200 hodin lze považovat hodnotu ztrátového činitele za mírně stoupající. Vzorky plněné 2 % nanočástic mají téměř konstantní průběh již od počátku. Z toho lze usoudit, že tuto vlastnost mohl ovlivňovat vliv obsahu nanočástic. Nejvyšší hodnoty ztrátového činitele dosáhly vzorky plněné 0,25 % SiO_2 , nejnižší potom s dotací 2 %. Z průběhu je patrné, že hodnota ztrátového činitele je závislá na procentním plnění nanočásticemi.

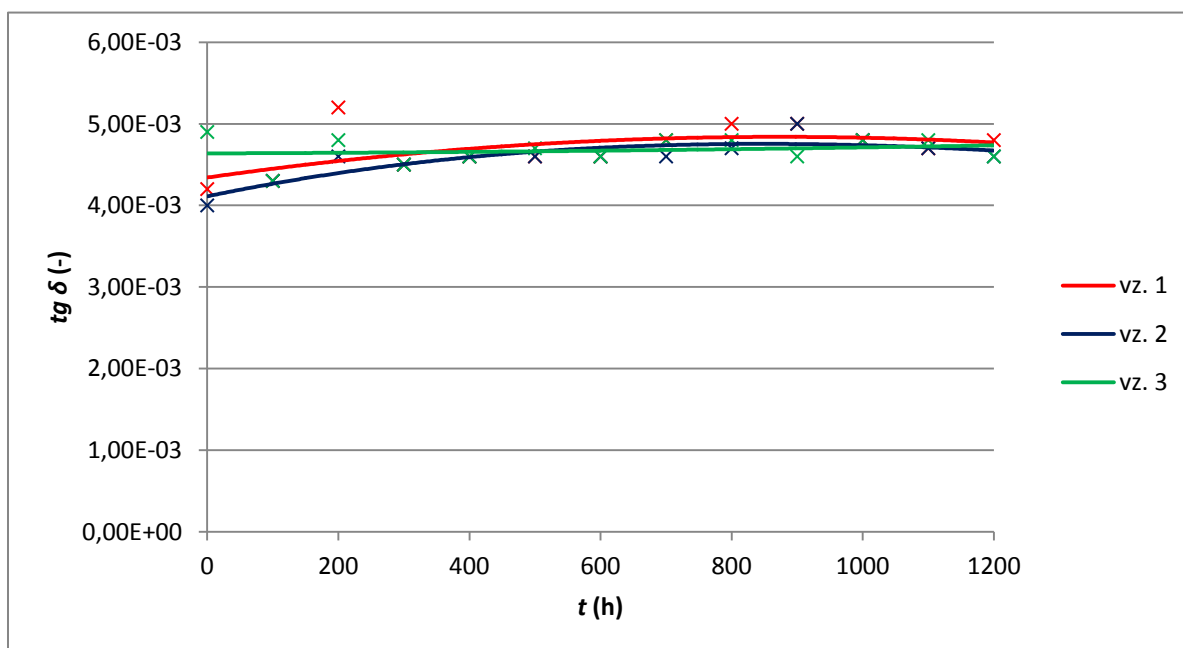


Obr. 11: Graf závislosti relativní permitivity na době stárnutí

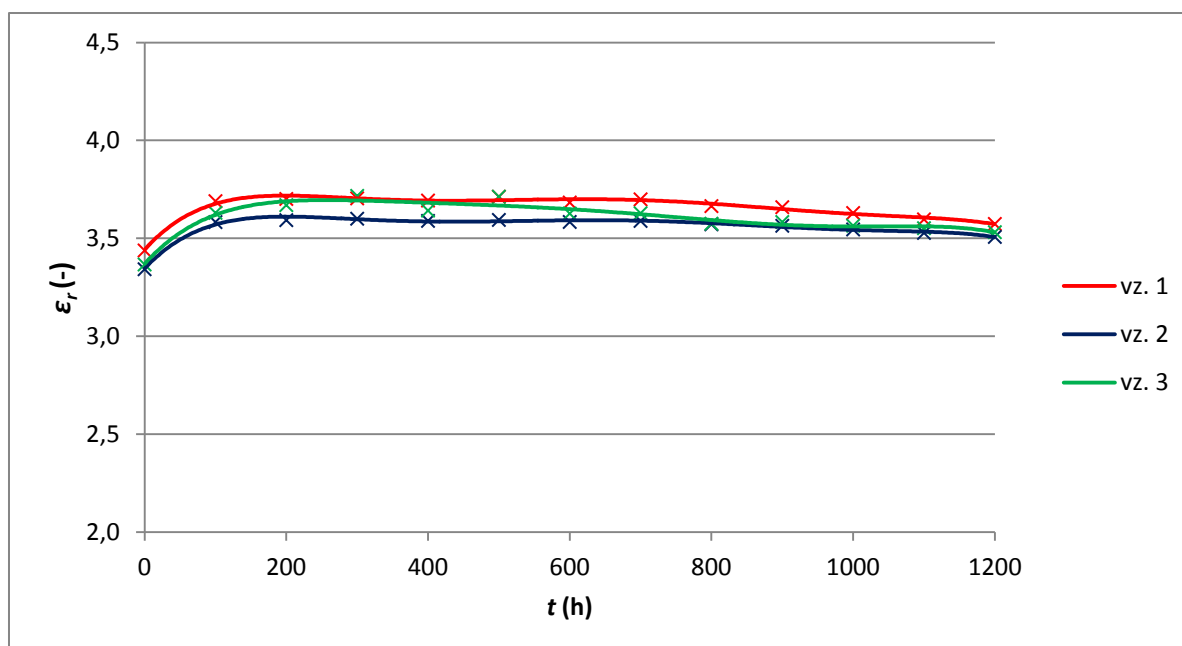
Na obrázku 12 je zobrazena závislost relativní permitivity na době stárnutí. Z grafu je vidět, že do hodnoty 100 hodin stárnutí hodnota ε_r roste, což bylo opět pravděpodobně způsobeno dotvrzením vzorků. Od této doby hodnota relativní permitivity mírně klesá. Například nejvyšší hodnota vzorku s 1 % plnění byla naměřena po 200 hodinách stárnutí a to $\varepsilon_r = 3,9$ dále hodnota naměřena po 1200 hodinách stárnutí byla $\varepsilon_r = 3,7$, což potvrzuje klesající tendenci. Vzorky, které vykazovaly nejvyšší hodnotu permitivity mely plnění 1 % SiO_2 . Naopak nejnižší hodnotu měly vzorky plněné 2 %.



Obr. 12: Graf závislosti vnitřní rezistivity na době stárnutí pro 3 vzorky plněné 2 % SiO_2

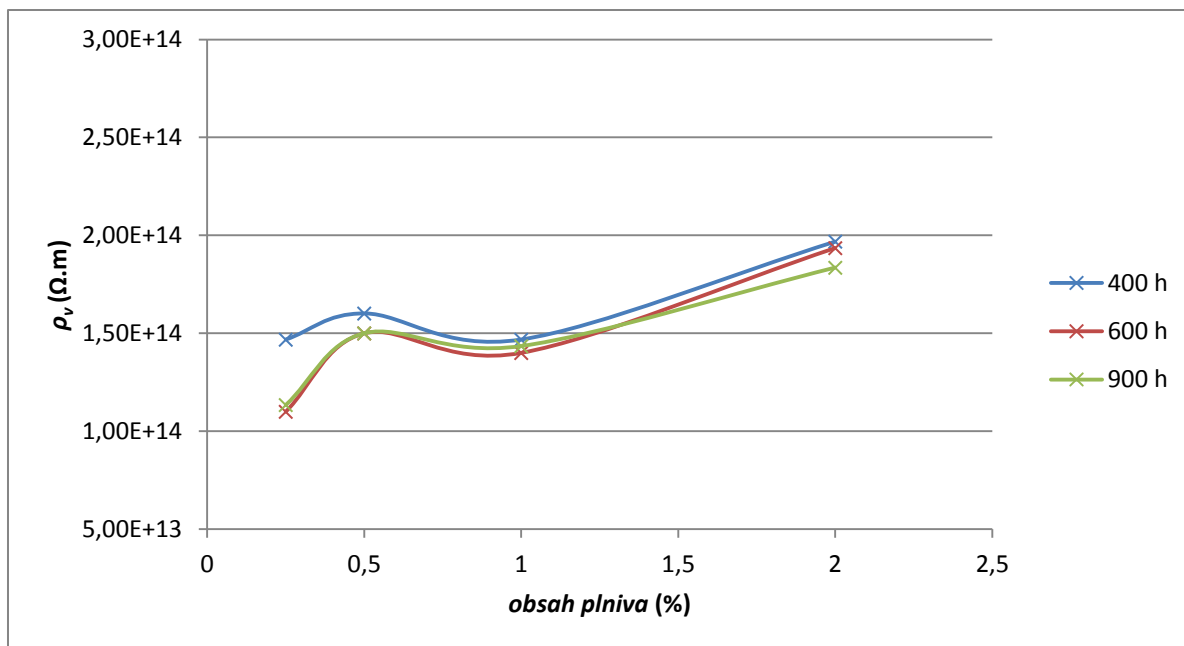


Obr. 13: Graf závislosti ztrátového činitele na době stárnutí pro 3 vzorky plněné 2 % SiO_2

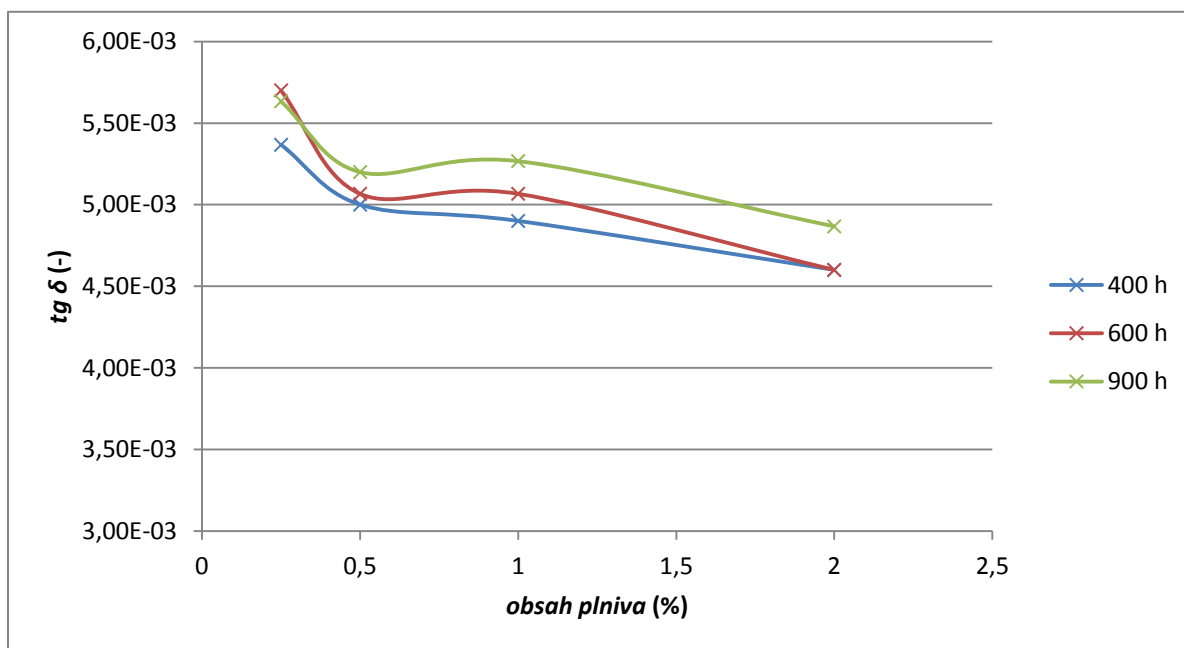


Obr. 14: Graf závislosti relativní permitivity na době stárnutí pro 3 vzorky plněné 2 % SiO₂

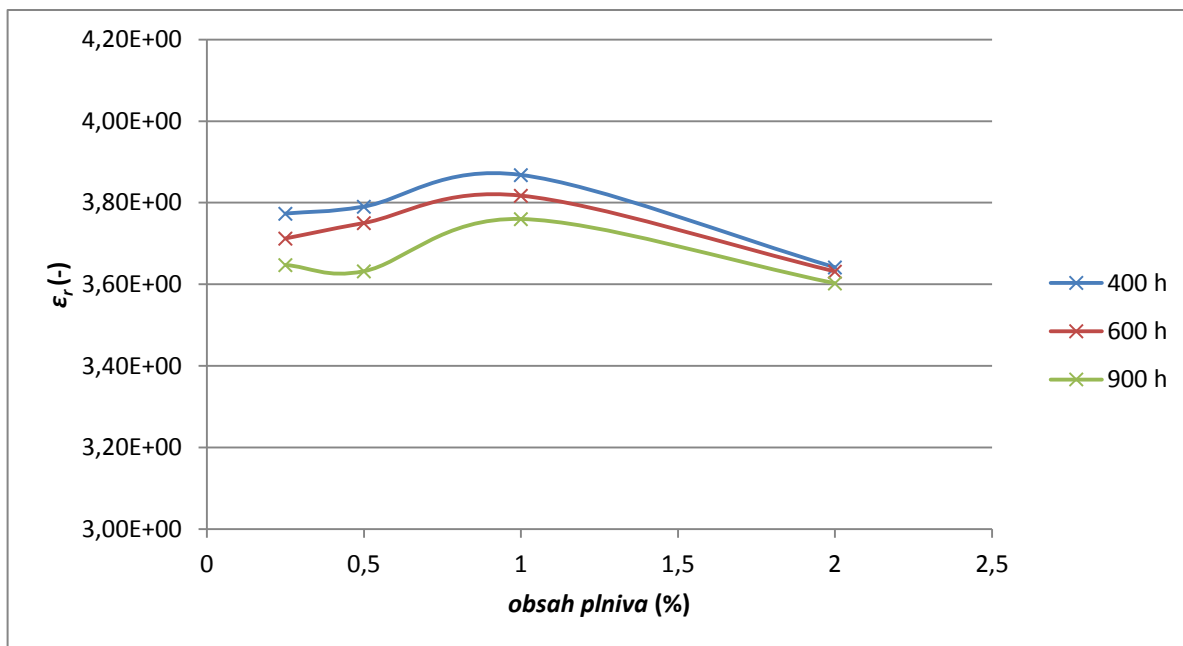
Obr. 13, 14 a 15 zobrazují rozptyl měřených hodnot sledovaných parametrů na třech vzorcích téže sady. V tomto případě se jedná o sadu vzorků s obsahem plniva 2 %. Je možno ve všech případech konstatovat, že odchylky hodnot sledovaných parametrů jsou velmi malé. Z toho lze usuzovat, že vzorky byly identické. Největší odchylky od střední hodnoty byly při měření vnitřní rezistivity, avšak tyto hodnoty jsou v rámci chyby měření. Naopak hodnota ztrátového činitele a relativní permitivity vykazovala velmi malé odchylky od střední hodnoty. Z těchto vlastností je možné říci, že vzorky mají relativně dobrou reprodukovatelnost.



Obr. 15: Graf závislosti vnitřní rezistivity na obsahu plniva pro tři různé doby stárnutí



Obr. 16: Graf závislosti ztrátového činitele na obsahu plniva pro tři různé doby stárnutí



Obr. 17: Graf závislosti relativní permitivity na obsahu plniva pro tři různé doby stárnutí

Graf na obrázku 16 zobrazuje průběh vnitřní rezistivity na procentu plnění vzorků. Byly vybrány tři různé doby stárnutí a to 400, 600 a 900 hodin. Z grafu je patrné, že hodnota vnitřní rezistivity se zvyšujícím se počtem hodin stárnutí klesá. Nejvyšší hodnotu rezistivity měly vzorky plněné 2 % nanočástic a nejmenší vzorky s 0,25 % plnění. Proto je možno konstatovat do jisté míry fakt, že se zvyšujícím se obsahem plnění roste hodnota vnitřní rezistivity. Mimo oblast mezi 0,5 % a 1 % plnění, kde dochází k téměř konstantní hodnotě. Avšak nelze tuto domněnku s jistotou potvrdit. Pro potvrzení by bylo potřeba vyrobit a proměřit i vzorky s vyšším obsahem nanočástic než jen 2 %, a také pokračovat v procesu tepelného stárnutí.

Graf závislosti ztrátového činitele na obsahu plniva pro tři různé doby stárnutí (viz obr. 17) dokazuje, že se zvyšující se teplotou roste ztrátový činitel. Ale naopak v závislosti na procentním obsahu plniva klesá. Největší pokles byl zaznamenán mezi 0,25 % a 0,5 % nanoplňiva. Od 0,5 % není pokles tolik výrazný. Stejně jak v předchozím a v následujícím případě pro detailnější studium těchto vlastností by bylo zapotřebí proměřit vzorky s vyšším obsahem plniva.

Poslední graf je na obrázku 18. Jeho závislost popisuje vliv obsahu plniva na hodnotu relativní permitivity. Lze potvrdit, že hodnota relativní permitivity s počtem stárnutých hodin klesá, jak bylo znázorněno na obrázku 12. Tento pokles není nějak zvláště výrazný. Průběh měl z počátku rostoucí tendenci do hodnoty 1 % plnění. Zde se také nachází její nejvyšší hodnota. Kolem tohoto bodu se závislost mění z rostoucí na klesající. Nejnižší hodnota byla naměřena u vzorků s 2 % plnění nanočásticemi SiO_2 .

4. Závěr

Teoretická část bakalářské práce se zaměřuje na problematiku nanokompozitních materiálů. Jsou zde formou rešerše pojednáno o možných druzích matric, výztuží, forem výztuží a elektrických vlastností nanokompozitů.

Za účelem experimentu bakalářské práce byly vyrobeny vzorky nanokompozitů, jako matrice byla použita epoxidová pryskyřice a plnivo nanočástice oxidu křemičitého. Vzorky byly vyrobené s 0,25; 0,5; 1 a 2 hmotnostními procenty plnění. Dále byly měřeny jejich vybrané elektrické vlastnosti a to ztrátový činitel, relativní permitivita a vnitřní rezistivita v závislosti na době stárnutí. Stárnutí vzorků probíhalo při teplotě 200 °C.

Měření vnitřní rezistivity probíhalo na třielektrodovém systému. Vnitřní odpor byl měřen pomocí megaohmmetru IM6. Z důvodu minimalizace chyby měření musel být měřicí systém dobře odstíněn od okolí. Vzorky byly měřeny ve vysušeném stavu. Teoretický předpoklad byl takový, že závislosti vnitřní rezistivity sklesá se zvyšujícím se počtem hodin stárnutí. Tento předpoklad byl potvrzen. Nejvyšší hodnotu rezistivity měly vzorky plněné 2 % SiO₂.

Měření ztrátového činitele a relativní permitivity taktéž probíhalo na třielektrodovém systému, připojeného k měřicímu mostu Tettex. Obě veličiny vykazovaly mírný pokles se zvyšujícím se počtem hodin stárnutých.

U všech závislostí je patrné, že do 100 hodin stárnutí vzorky nejvíce měnily své vlastnosti. Tento fakt mohl způsoben dotvrzováním vzorků po jejich výrobě. Obsah nanoplniva se příliš neprojevil na elektrických vlastnostech. Chybu měření mohla částečně způsobit hladkost povrchu. Odlité vzorky měly na povrchu vrásky, které byly způsobeny nanosením vrstvy silikonové vazelíny, aby se vzorky nepřichytly k odlévací formě. Možným řešením je použít na povrch formy vrstvu teflonu. Další možností je použít levnější a dostupnější řešení a to nalepit na jednotlivé segmenty formy teflonovou fólii. Toto zlepšení by odstranilo nerovnost povrchu.

5. Seznam použité literatury

- [1] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [2] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [3] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [4] *Mikromechanika materiálu*. [online]. [cit. 2012-12-12]. Dostupné z: <http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>
- [5] NOVÁK, P. *Vlastnosti lakových kompozitních materiálů plněných mikro a nanočásticemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 79 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Rozsivalová.
- [6] *Informační a vzdělávací centrum kompozitních technologií*. [online]. [cit. 2012-12-1]. Dostupné z: <http://www.kompozity.info/index.php?pr=15&uid=&id=0>
- [7] WOOL P. R., XIUZHI S. S. *Bio- based polymers and composites*. Amsterdam; Boston: Elsevier Academic Press, 2005, 620 s. ISBN 0-12-763952-7
- [8] WILCZYNSKI O. *Nanokompozity na bázi stereoregulárních elastomerů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Technologická fakulta UTB ve Zlíně, téma disertační práce, 2006, 152s.
- [9] D. HULL, T.W. CLYNE. *An introduction to composite materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, 2nd ed. 326 s. ISBN 0-521-38855-4
- [10] KICKELBICK G. *Hybrid materials – Synthesis, characterization and application*. Weinheim :Wiley-VCH, 2007, 498 s. ISBN 978-3-527-31299-3
- [11] BUZAROVSKA A., GROZDANOV A., AVELLA M., GENTILE G., ERRICO M., *Poly/Titanium dioxide nanocomposites: Degradation study*. Skopje: Faculty of Technology and Metallurgy, Puzzoli: Institute for Chemistry and technology of Polymers, Macedonia/Italy, 2009, Journal of Applied Polymer Science, s 3118 – 3124
- [12] OVSÍK, J. *Sledování elektrických vlastností nanokompozitních materiálu-diplomová práce*. Brno, 2010. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Helena Polsterová, CSc. FEKT VUT v Brně.
- [13] VILČÁKOVÁ J. *Elektrické a magnetické vlastnosti polymerních kompozitu*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Technologická fakulta UTB ve Zlíně, téma habilitační práce, 2007, 40 s. ISBN 978-80-7318-519-0.

- [14] HOLCMAN, Vladimír. *Dielektrická relaxační spektroskopie kompozitních soustav: Dielectric relaxation spectroscopy of composite systems : zkrácená verze Ph.D. Thesis*. [V Brně: Vysoké učení technické], c2008, 31 s. ISBN 978-80-214-3573-5.
- [15] Kolektiv autorů: *Materiály a technická dokumentace - Část Materiály v elektrotechnice* - Interní učební texty. FEKT VUT
- [16] OVŠÍK, J. *Studium elektrických vlastností nanokompozitu-bakalářská práce*. Brno, 2010. Vedoucí bakalářské práce Ing. Helena Polsterová, Csc. FEKT VUT v Brně
- [17] *Helmut Singer Elektronik*. [online]. [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://helmut-singer.de/pdf/radiim6.pdf>
- [18] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2006, 235 s. ISBN 80-730-0189-6.
- [19] Preparation and characterization of EP/SiO₂ hybrid materials containing PEG flexible chain. [online]. [cit. 2013-05-04]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-009-3584-7/fulltext.html>

Seznam symbolů

A	[A.m ² .K ²]	Schottky – Richardsnova konstanta
A_R	[A.m ² .K ²]	upravená Schottky – Richardsnova konstanta
B	[eV]	energie bariéry mezi polymerem a plnivem
E	[V.m-1]	intenzita elektrického pole
i	[-]	imaginární jednotka
i_{tunel}	[A]	proud tunelového mechanismu
i_{skok}	[A]	proud skokového mechanismu
k_B	[J.K-1]	Boltzmannova konstanta
t	[s]	čas
T	[K]	teplota
$tg \delta$	[-]	ztrátový činitel
δ	[rad]	ztrátový úhel
ϵ_0	[-]	permitivita vakua
ϵ_r, ϵ'	[-]	relativní permitivita
ϵ''	[-]	imaginární část komplexní permitivity
ϵ^*	[-]	komplexní permitivita
ϵ_∞	[-]	optická permitivita
ϵ_s	[-]	permitivita izolantu
ϵ_1, ϵ_2	[-]	permitivita složek 1 a 2
ρ_v	[s]	vnitřní rezistivita
ω	[rad.s-1]	úhlová rychlost
v	[obj. %]	objemová koncentrace částic
v_{crit}	[obj. %]	objemová koncentrace částic v perkolační mezi
σ	[S.m-1]	vodivost kompozitu
σ_m	[S.m-1]	vodivost matrice
σ_p	[S.m-1]	vodivost plniva
S_{ef}	[m ²]	efektivní plocha elektrody
τ	[s]	relaxační doba
R	[Ω]	elektrický odpor
C	[F]	kapacita
d	[m]	průměr měřicí elektrody
h	[m]	šířka vzorku
c	[m]	šířka mezery mezi stínicí a měřicí elektrodou