



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

SLEDOVÁNÍ VLASTNOSTÍ NANOKOMPOZITŮ NA BÁZI EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

MONITORING PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES ON BASE EPOXY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MIROSLAV LIBRA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. HELENA POLSTEROVÁ, CSc.

Abstrakt:

Předkládaná bakalářská práce se zabývá studiem nanotechnologií v oblasti kompozitních materiálů (nanokompozitů). Dále pak výrobou, složením a elektrickými vlastnostmi těchto materiálů. Vzorky pro experiment jsou vyrobeny z epoxidové pryskyřice jako matrice a oxidu titaničitého TiO_2 jako plniva s různým hmotnostním procentem plnění. Jsou proměřovány teplotní závislosti permitivity, ztrátového činitele a vnitřní rezistivity.

Abstract:

The present thesis deals with the study of nanotechnology in the field of composite materials (nanocomposites). Furthermore, the production, composition and electrical properties of these materials. Samples for the experiment are made of epoxy resin as matrix and titanium dioxide TiO_2 as fillers with different benefits. Are the measurements the temperature dependence of permittivity, loss factor and internal resistivity.

Klíčová slova:

Kompozitní materiál, nanokompozit, elektrické vlastnosti nanokompozitů, matrice, permitivita, elektrická vodivost, ztrátový činitel, teplotní závislost, epoxidová pryskyřice.

Keywords:

Composite materials, nanocomposite, electrical properties of nanocomposites, matrix, permittivity, electrical conductivity, loss factor, temperature dependence, epoxy resin.

Bibliografická citace díla:

LIBRA, M. *Sledování vlastností nanokompozitů na bázi epoxidových pryskyřic*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Helena Polsterová, CSc..

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. 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 jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne:

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucí bakalářské práce Ing. Heleně Polsterové, CSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů v rámci zpracování bakalářské práce.

OBSAH

1.	ÚVOD	5
2.	NANOTECHNOLOGIE.....	6
3.	KOMPOZITNÍ A NANOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY.....	7
3.1.	STRUKTURA	8
3.1.1.	Základní technologie výroby kompozitů	8
3.1.2.	Příprava kompozitů.....	10
3.1.3.	Matrice	11
3.1.4.	Přyskyřice (matrice)	12
3.1.5.	Výztuž kompozitu.....	13
3.2.	IDEÁLNÍ NANOKOMPOZIT	17
4.	ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	18
4.1.	ELEKTRICKÁ VODIVOST	18
4.2.	REZISTIVITA.....	19
4.3.	DIELEKTRICKÉ ZTRÁTY.....	19
4.4.	ZTRÁTOVÝ ČINITEL TGA	20
4.5.	PERMITIVITA	20
4.6.	PROSTOROVÝ NÁBOJ.....	20
4.7.	ELEKTRICKÁ PEVNOST	20
4.8.	ODOLNOST PROTI ČÁSTEČNÝM VÝBOJŮM	21
5.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
5.1.	FORMA PRO ODLÉVÁNÍ VZORKŮ	22
5.2.	PŘÍPRAVA VZORKŮ BEZ NANOČÁSTIC (ČISTÝ EPOXID).....	22
5.3.	PŘÍPRAVA VZORKŮ S NANOČÁSTICEMI	23
5.4.	NANOČÁSTICE OXIDU TITANIČITÉHO (TiO_2).....	24
5.5.	MĚŘENÍ VNITŘNÍ REZISTIVITY	25
5.6.	MĚŘENÍ ZTRÁTOVÉHO Činitele A PERMITIVITY	27
5.7.	MĚŘENÍ ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ V TEPLOTNÍ ZÁVISLOSTI	28
5.8.	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ	29
6.	ZÁVĚR.....	37
7.	POUŽITÁ LITERATURA.....	39

1. ÚVOD

V posledních několika letech se do popředí různých odvětví vědy stále více dostávají kompozitní materiály. Do matrice se přidávají různá plniva pro zlepšení elektrických a mechanických vlastností původního materiálu. Studium těchto materiálů se postupně přicházelo na jejich velmi dobré vlastnosti, které se mohou uplatnit v mnoha různých aplikacích ve vědě a technice. Pokud jsou plnivem materiály nanometrických rozměrů, je možno mluvit o nanokompozitech. V dnešní době se s pojmy jako nanotechnologie a nanomateriál setkáváme stále častěji a tyto technologie se začínají více uplatňovat v mnoha oblastech vědy, techniky a průmyslu a umožňují díky svým vlastnostem doposud nemožné aplikace. „Díky výzkumu v nanotechnologiích, financovanému Evropskou komisí, je neviditelný plášť o krok blíže skutečnosti,“ píše ve své zprávě Evropská komise v roce 2010. Použitím nanotechnologií se podařilo otevřít cestu nejen ve využití čoček a optických obvodů ale i neobvyklým trojrozměrným vynálezům jako jsou optické pláště [5].

V oblasti kompozitních materiálů se pozornost také obrací na nanokompozity, kde se jako plnivo uplatňují nanočástice. Toto téma je náplní bádání několika světových týmů a organizací, které své poznatky zveřejnily ve vědeckých časopisech, odborných knihách nebo na internetu. Tato práce se zabývá problematikou elektrických vlastností nanokompozitů, tedy kompozitů u kterých se jako plnivo použily nanočástice.

Vzorky pro experimentální část jsou vyrobeny z epoxidové pryskyřice jako matrice a oxidu titaničitého TiO_2 jako nanoplniva o rozměrech 5 nm v různém procentním plnění. Byly proměřeny teplotní závislosti permitivity, ztrátového činitele a rezistivity pro různá hmotnostní procentní plnění.

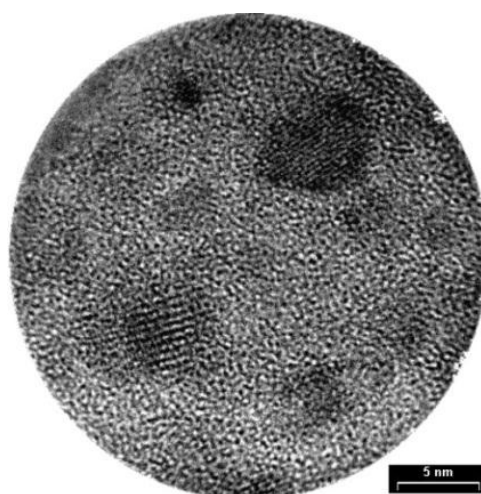
2. NANOTECHNOLOGIE

Nanotechnologie je široký pojem v oblasti výzkumu a vývoje, který ovšem v posledních několika letech explozivně roste po celém světě. Díky nanostrukturám jsou vytvářeny materiály a výrobky s větším charakterem a rozsahem funkcí než tomu bylo před objevením těchto miniaturních struktur. To má za následek v neposlední řadě i obchodní dopad, který se bude do budoucna stále zvyšovat díky stále většímu využívání nanotechnologií. Celosvětová studie výzkumu a vývoje nanočástic, nanostrukturálních materiálů a nanosoučástek (nebo více výstižně, nanostruktura vědy a techniky) byla provedena v období 1996-1998 pod záštitou Světové technologie (WTEC = World Technology). Široké spektrum vládních agentur v USA pověřilo a financovalo především tyto studie: vědecký výzkum, energetický výzkum, námořní výzkum a výzkum pro letectví a kosmonautiku. Jejich podpora rozšířila zájmy a dalekosáhlý potenciál tohoto nového oboru. Hlavním cílem této studie bylo vyhodnotit současný stav a budoucí trendy v mezinárodním měřítku v oblasti výzkumu a vývoje v široké a rychle se rozvíjející oblasti vědy nanostruktur a nanotechnologií [2]. Jako jeden ze zakladatelů nanotechnologie (i když ještě nepoužil tohoto slova) je označován Richard Feynman, který základní myšlenky prezentoval ve své přednášce nazvané „Tam dole je spousta místa“ (There's Plenty of Room at the Bottom), kterou v roce 1959 přednesl na výroční schůzi Americké společnosti fyziků pořádané na Caltechu [3].

Jako nanotechnologie se označuje věda, která se zabývá výzkumem a využíváním technologií v měřítku řádově nanometrů ($\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$), což je například přibližně jedna tisícinová tloušťka lidského vlasu. Některé formy těchto nanostruktur mohou hrát významnou roli v odvětví kompozitů.

3. KOMPOZITNÍ A NANOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiály neboli kompozity jsou v podstatě objemově tvořené materiály ze dvou nebo více složek odlišných vlastností, s tím že u každé složky se využívá její přednosti [1]. Tím jsou cíleně tvořeny kompozitní materiály se zlepšenými mechanickými nebo chemickými vlastnostmi. Nanokompozity jsou materiály, v nichž se vyskytuje alespoň jedna z obsažených složek ve formě částic o velikosti jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o částice aktivní látky. Aktivní látka je taková látka, která disponuje některými zajímavými vlastnostmi (tj. magnetickými, elektrickými). Tato látka je rovnoměrně rozptýlená v interní matici. Hlavní úlohou interní matice (např. SiO_2 , TiO_2 , organické polymery,...) je pevně spojit a nést jednotlivé nanočástice a zároveň bránit jejich přímému kontaktu mezi sebou. Předností aktivní látky ve formě nanočástic jsou její odlišné fyzikální vlastnosti oproti objemovému materiálu. Toto je způsobeno například monodoménovou strukturou nanočástic, vysokým poměrem počtu "povrchových" nebo "vnitřních" atomů v nanočásticích, nemožností vzájemných interakcí částic a dalšími, doposud ne zcela prozkoumanými jevy. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí jednak od složení, ale zároveň od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání. Kompozitní nanomateriály mají velmi široké použití. Například ukládání informací, zobrazovací metody v medicíně, různé senzory, elektromechanické a magnetomechanické měniče a další [4].



Obr. 1: Snímek z vysokorozlišovacího transmisního elektronového mikroskopu zobrazující nanokompozit ZnFe_2O_4 v matici SiO_2 . Nanočástice ZnFe_2O_4 se zobrazují tmavě, světlé plochy jsou matrice SiO_2 . Střední velikost nanočástic je 5 nm. Pruh na dvou nejvýraznějších částicích zobrazují přímou mříž krystalu [4].

3.1. Struktura

Kompozity se vyskytují v širokém spektru zpracování, které se liší matricí (termoplasty, reaktoplasty), pojivem nebo způsobem výroby (laminace, tažení, navíjení, atd.).

3.1.1. Základní technologie výroby kompozitů

Základní dělení výroby kompozitů je možné provést podle konstrukce formy, do které se nalévá směs základního materiálu a plniva:

- jednodílná (otevřená)
- uzavřená

Typ formy rozhoduje o odpařování " ředidla " z pryskyřice [7]. Dále jsou přehledově uvedeny některé vybrané způsoby výroby kompozitu.

Ruční kladení - někdy se nazývá jako kontaktní lisování a jedná se o proces, při kterém je nanášení výztuže i pryskyřice prováděno ručně na vhodný povrch formy. Hlavní přednosti tohoto způsobu jsou především jednoduchost technologie, minimální náklady na potřebné nástroje. Hlavními nevýhodami ručního kladení je odpad, který je jen těžko znovu zpracovatelný, malá produktivita a kvalita výrobku závislá především na znalostech a zkušenostech pracovníka. Metoda ručního kladení má dnes již více modifikací a zlepšení. Například metoda vakuového vaku, metoda tlakového vaku, kde se jedná o vytlačení přebytečných bublin v poslední fázi vytvrzování. Výhodami těchto modifikací je schopnost připravit materiál s minimálním obsahem vzduchových bublin.

Navíjení - tato technologie je založena na navíjení svazku vláken či jinak upravených výztuží na kruhovou formu. Tato vlákna se navíjejí buď již navlhčena pryskyřicí, nebo se provlhčují až po navinutí. Požadovaných vlastností materiálu se dosahuje uspořádáním a orientací pramenů výztuží a vláken. Výhodou této technologie je vysoká produktivita a možnost automatizované výroby. Nevýhodou je stále poměrně vysoká cena navíjecích strojů, odstraňování vnitřních forem, které probíhá až po vytvrzení.

Nanášení kompozitu do formy sprejem - tato metoda spočívá v tom, že se na povrch formy nastříká směs vláken a matrice, která je vylišována a následně vytvrzena. Výhodou této technologie je poměrně nízká cena strojů, snadná výroba. Nevýhodou je přesné dosažení požadovaných vlastností materiálu, zvýšené požadavky na pracovníky.

Metoda lisování se vstřikem matrice (RTM) - RTM se řadí do technologie pracující s uzavřenou formou do které je vložena suchá výztuž, forma je uzavřena a je do ní vstříknuta pryskyřice. Předností této metody je vytvrzování při pokojové teplotě, přesné řízení tloušťky. Nevýhodami jsou formy, na které jsou kladeny vysoké požadavky (drahé a těžké kovové formy).

Metoda lisování ve formě - U této metody jsou do formy vloženy najednou všechny komponenty (pryskyřice, výztuže, aditiva, barviva, mazadla, činidla). Forma je následně uzavřena vyšším tlakem a vytvrzena.

Lisování z prepregů - (Prepreg = preimpregnována vyztužující tkanina, která obsahuje přesný obsah pryskyřice a výztuže a je ve formě tenkých vrstev). Postup vkládání do formy je stejný jako u ručního kladení. Výhodou použití prepregů je přesné kladení výztuží. Nevýhodou je vyšší cena prepregu ve srovnání s normální pryskyřicí s výztuží.

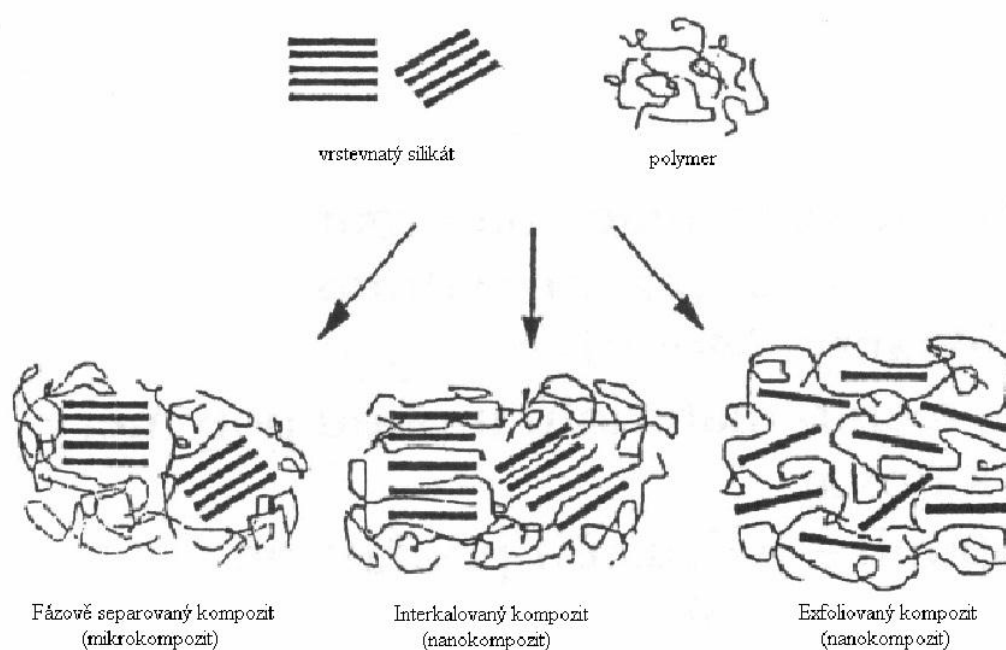
Tažení - tato metoda je založena na tažení vláken pryskyřičnou lázní. Výhodou je možnost vysokého stupně automatizace. To samozřejmě zvyšuje náklady na výrobu.

Kontinuální laminace - jedná se o jednu z nejstarších metod, která byla rozvinuta i v ČR. Vše spočívá v tom, že se na lince předem určenou rychlostí nanáší výztuž, pryskyřice i všechna aditiva a přísady. Poté se celá směs tvaruje a vytvrzuje. Výhodou je možnost vyrábět různé rozměry, minimální odpad, oboustranně kvalitní povrch. Nevýhoda je vysoká cena potřebných zařízení a složitě zavedení výroby.

Odstředivé lití - v tomto procesu se využívá odstředivé síly. Vyrábějí se tak především oválné předměty. Tato technologie disponuje výhodami: nízké náklady na zařízení, dosažení hladkých a kvalitních povrchů a minimální odpad. Nevýhodou je vysoká cena zařízení pro výrobu forem [8].

3.1.2. Příprava kompozitů

Smíchání polymeru s plnivem je nejdůležitější krok při přípravě kompozitů. Na počátku rozvoje výroby kompozitů byla plniva do polymeru vmíchávána během procesu polymerace. Později byly vyvinuty technologie rozptýlení plniv v polymerní matrici během zpracovatelského procesu. Jedná se o míchání v jednošnekových nebo vícešnekových strojích. Podle stupně rozeztí struktury mohou vzniknout tři typy kompozitních materiálů: Fázově separované – konvenční kompozity, interkalované kompozity a rozvrstvené kompozity.



Obr. 2: Typy kompozitů

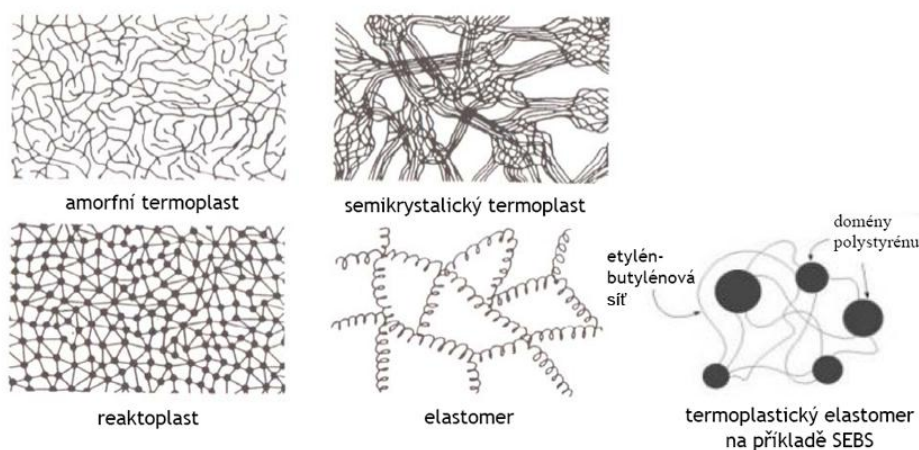
Fázově separované kompozity jsou strukturovány tak, že mají v polymerní matrici rozptýleny částice montmorillonitu se zachovanou strukturou. V případě interkalovaného kompozitu se molekuly dostávají mezi jednotlivé vrstvy montmorillonitu, který tím zvětší svůj objem, ale stále zůstává pohromadě. V exfoliovaném kompozitu jsou jednotlivé vrstvy zcela odděleny a různě rozmístěny v polymerní matrici [10].

3.1.3. Matrice

Matrice, nebo spojitá složka chrání většinou křehká vlákna a zastává funkci pojiva výztuže. Pro kompozity jsou nejpoužívanější matrice polymerních pryskyřic buď reaktoplastické nebo termoplastické [9].

Termoplasty - mezi termoplasty se řadí například známé materiály jako polystyren (PS), polypropylen (PP), polykarbonát, polyetylén (PE), polyetylén tereftalát (PET). Jedná se o tuhé látky, které při zvýšené teplotě měknou a tečou při teplotě bodu tání definované pro každý materiál. Po ochlazení opět přecházejí do pevného skupenství.

Reaktoplasty - jsou jimi například epoxidy, nenasycené polyestery, melaminy nebo fenol formaldehyd. Reaktoplasty jsou většinou dodávány ve formě řídkých viskózních tekutin tvořených malými molekulami, které jsou vytvrzovány teprve po dodání katalyzátoru a iniciátoru. Samotný proces vytvrzování probíhá za pokojových nebo zvýšených teplot a do značné míry ovlivňuje výslednou vlastnost reaktoplastu. Vytvrzený reaktoplast zůstává v tuhém stavu i po zahřátí, tím zvyšuje svoji odolnost vůči vyšším teplotám, ale zároveň zvyšuje křehkost a omezuje recyklovatelnost [6].



Obr. 3: Nadmolekulární struktura polymerů

Nadmolekulární struktura může být popsána jednak jako amorfni a jednak jako krystalická. Termoplasty tak mohou mít semikrystalickou nebo amorfni nadmolekulární strukturu, zatímco reaktoplasty pouze amorfni [12].

3.1.4. Pryskyřice (matrice)

V současné době se používá jako matric převážně reaktoplastů, v menší míře potom matrice termoplastické. V největší míře se pro matrice používají nenasyčené polyester (UP = „Unsaturated polyesters“), epoxidy, vinylestery (VE), případně fenolické pryskyřice [6].

Nenasycené polyesterové pryskyřice - používají se především v kombinaci s výztuží ze skelných vláken, které zahrnují vynikající vlastnosti:

- nízká hmotnost
- vysoká pevnost
- odolnost vůči chemikáliím
- dobré elektrické a izolační vlastnosti
- zachování teplotní roztažnosti v širokém rozsahu teplot

Tyto pryskyřice se uplatňují v mnoha oborech a to díky své flexibilitě, lepší výkonosti a rychlosti výroby, nízké hmotnosti a mechanické pevnosti [11].

Epoxidové pryskyřice - jsou sloučeniny obsahující v molekule epoxidovou (oxiranovou) skupinu [6]. Tyto pryskyřice mají po vytvrzení velmi dobré mechanické a elektrické vlastnosti a zaujímají širokou oblast použití jako například barvy a nátěry, lepidla pro všeobecné použití, průmyslové nástroje a kompozity, elektronické systémy. Epoxidové pryskyřice se také používají při výrobě kompozitních dílů, jsou dražší než vinylesterové a polyesterové pryskyřice, což kompenzují svými dobrými vlastnostmi. Epoxidové pryskyřice jsou velmi dobré elektrické izolanty, což se využívá například při ochraně před zkratem. V elektronickém průmyslu se epoxidových pryskyřic využívá především v integrovaných a hybridních obvodech, tranzistorech a deskách plošných spojů (DPS).

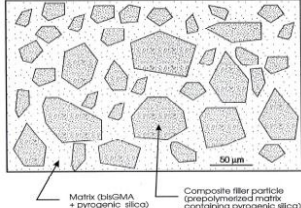
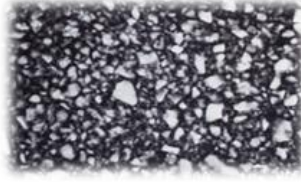
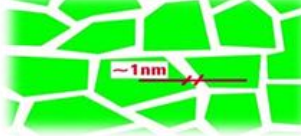
Vinylesterové pryskyřice - jsou levnější než epoxidové pryskyřice. Používají se pro výrobu reaktoplastů s uhlíkovými nebo skleněnými výztužemi [6]. Jsou vhodné pro velice náročné aplikace zvláště do chemicky agresivního prostředí a pro kompozity, u kterých je požadavek na velké mechanické namáhání. Pro dosažení požadovaných fyzikálních a chemických vlastností je možné použít vytvrzování při vyšších teplotách.

Fenolické pryskyřice - nabídnou takové příznivé vlastnosti jako tepelná odolnost, snížení hořlavosti, přilnavost, dobrou mechanickou pevnost a dobré elektrické vlastnosti. Komerční výroba fenolických pryskyřic začala na počátku 20. století [13]. První komerčně využívaná fenolická pryskyřice byla nazvána bakelit. Dnes se fenolické pryskyřice používají v celé řadě průmyslových odvětví, například jako brusný materiál, elektronické materiály, lepení kovů a uhlíkových materiálů, automobilový průmysl (brzdové obložení, spojky). Fenolické pryskyřice se vyskytují ve dvou provedeních jako dvoustupňová a jednostupňová. Obě provedení se vyrábí reakcí formaldehydu s fenolem a to tak, že u dvoustupňového provedení je molární poměr formaldehyd/fenol menší než jedna za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Pokud se jedná o jednostupňové provedení tak zde je poměr formaldehyd/fenol větší než 1 za použití alkalického katalyzátoru. Tyto pryskyřice lze skladovat delší dobu bez ztráty jejich vlastností a schopností. Doba skladovatelnosti je závislá na skladovací teplotě a vlhkosti. Největší předností této pryskyřice je termomechanická, povětrnostní a elektrická odolnost, kdy ani po mnoha letech nedochází k výrazným změnám těchto vlastností, ale dochází pouze k vizuálním změnám vlastností povrchu a lesku [6].

3.1.5. Výztuž kompozitu

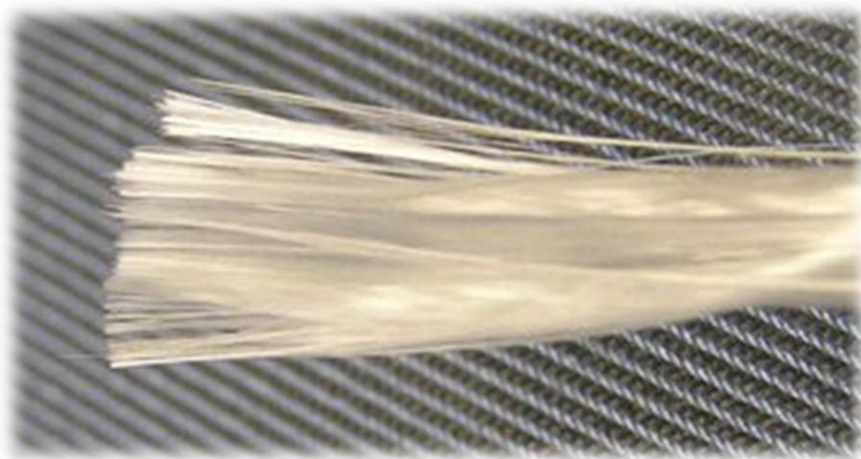
Výztuž kompozitu, rovněž nazývána jako plnivo, nese zatížení působící na kompozit [14]. Výztuž může být realizována formou rohože, vláknů nebo tkaniny.

Tab. 1: Rozdělení kompozitů podle velikosti plniva

Rozdělení kompozitů podle velikosti plniva			
Typ kompozitu	Plnivo	Velikost částic [μm]	Struktura
Konvenční	Ba-Sr sklo, křemen	1 - 50	
Mikrofilní	předpolymerizát s amorfni SiO ₂	1 - 50	
	amorfni SiO ₂	0,04	
Hybridní	Ba-Sr sklo	1-5	
	amorfni SiO ₂	0,04	
Mikrohybridní	Ba-Sr sklo, syntetické	menší než 1	
	Zr-Si (zirconica-silica)		
	amorfni SiO ₂	0,02-0,04	
Nanokompozity	nanočástice	0,10 - 0,04	
	nano klastry - nanočástice /mleté sklo	1-3	

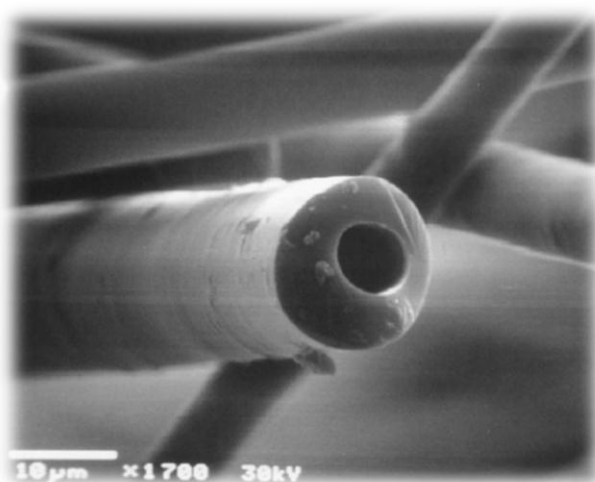
Skleněná vlákna - skleněné vlákno je materiál vyrobený z velmi malých vláken skla.

To je využíváno jako výztuž mnoha produktů. Základem skleněných vláken je oxid křemičitý (SiO₂). Vyrábějí se tažením směsi oxidu Si s příměsí oxidů Ca (vápník), Mg (hořčík), Al (hliník) a B (bor). První sklo využitě na výrobu vláken bylo sodno-vápenato-křemičitanové sklo známé také jako vlákno typu A. Toto vlákno mělo však nízkou odolnost vůči okolním vlivům a tak se vyvinulo vlákno typu E. E-vlákno je jedno z nejpoužívanějších vláken na světě. Označení písmenem E se používá, protože vlákno bylo původně vyvinuto pro elektrické aplikace. Dále byla vyvinuta vlákna typu S pro potřeby vysokého tahového napětí, vlákna typu C odolná vůči chemikáliím, převážně minerálních kyselin. Průměry vláken se pohybují v rozmezí přibližně 3 až 20 μm. Skleněná vlákna je nutno opatřit tenkou vrstvou laku pro zamezení vysoké křehkosti a lámavosti. Tato vrstva zároveň vylepšuje spojení mezi matricí (pryskyřice) a skelným vláknem (plnivem) [15, 9].



Obr. 4: Svazek skleněného vlákna

Uhlíková vlákna - uhlíkové „ karbonové “ vlákno se používá v mnoha technických oblastech, ale především jako plnivo pro uhlíkové kompozity. Tato vlákna jsou stále poměrně drahá, ale jejich využití je vhodné především díky jejich výborným vlastnostem, nízké váhy, mechanické pevnosti a tepelné odolnosti. Při výrobě nejpevnějších uhlíkových vláken se využívá zbytků po destilaci černého uhlí a ropy. V poslední době se používá izotropní uhelná smola pro dutá uhlíková vlákna (Obr. 5). Kompozit s těmito vlákny je potom lehčí až o 40 % než kompozit z běžných uhlíkových vláken. Nejsilnější uhlíkové vlákno je desetkrát pevnější než ocel a osmkrát než hliník. Kombinací uhlíkového vlákna s pryskyřicí se dostane vysoce kvalitní kompozitní materiál [16, 9].



Obr. 5: Duté uhlíkové vlákno

Polymerní vlákna - jsou další používané výztuže (plniva) pro kompozitní materiály. Nejznámější polymerní vlákno je ze skupiny aromatických polyamidů (aramidy) a je označováno jako Kevlar. Tato vlákna mají dobrou mechanickou a tepelnou pevnost, ale vyznačují se také svou poměrně vysokou cenou, která je o řád vyšší než například u skleněných vláken. Levnější, méně tuhé a pevné vlákno, se označuje jako Nomex nebo Nylon (polyamid), ty se však pro výrobu kompozitních dílů příliš nepoužívají. Levnější Nomex nedosahuje takových mechanických vlastností jako Kevlar, ale je stejně odolný vůči vysokým teplotám (nevytváří taveninu). Vlastností všech polymerních vláken je, že vlákna nejsou křehká a jsou velice odolná vůči síle působící kolmo na vlákno. Vlákna Kevlaru se využívají jako výztuž termoplastů pro využití v oblastech, kde je požadována vysoká odolnost proti opotřebení. Existuje celá řada polymerních vláken (LCP vlákna, PBO vlákna, Vlákno M5, PEN a PBN vlákna). Tato vlákna však nejsou ve větší míře využívána pro kompozity, protože jejich modul pružnosti je poloviční proti základním skleněným vláknům [9].

Čedičová vlákna - jedná se o vlákna, která mají podobné vlastnosti jako skleněná vlákna typu S. Hlavní výhodou proti skleněným vláknům typu S je jejich cena a dobrá chemická odolnost. Vzhledem ke skleněným vláknům typu E mají čedičová vlákna odlišné složení a vlastnosti. To znamená, že mají například menší mechanickou pevnost při teplotách pod 300 °C oproti skleněnému vláknu typu E.

Přírodní vlákna - jsou využívána především jako výztuž velkých tvarových dílů. Použití přírodního vlákna jako výztuže v termoplastech přináší tyto hlavní výhody:

- klesá cena výrobku
- odpad je recyklovatelný
- povrch výrobku má přírodní vzhled
- vlákna nepůsobí opotřebení zpracovatelských strojů
- rychlejší výrobní cyklus

Vlákna pro vysokoteplotní aplikace -

- **Borová vlákna** – struktura boru zaručuje dobrou přilnavost matrice k vláknu. V dnešní době jsou již tato vlákna nahrazována uhlíkovými vlákny.
- **Keramická vlákna** – hlavní předností je jejich velmi dobrá chemická a tepelná odolnost. Tato vlákna mají větší hustotu oproti uhlíkovým nebo polymerním vláknům.
- **SiC kontinuální vlákna** – vyráběna jako borová vlákna, jsou relativně levná a používají se pouze s kovovými, keramickými nebo uhlíkovými matricemi.
- **Al₂O₃ kontinuální vlákna** – podobná jako SiC vlákna, jsou však elektricky nevodivá. Mají lepší tuhost než skleněná nebo polymerní vlákna

Piezoelektrická krystalová vlákna (PZT) - jedná se o neohebná vlákna složená z oxidů olova, titanu a zirkonia, která umožňují výrobu kompozitních dílů. Tato vlákna jsou velmi dobře mechanicky zakotvena v polymerní matrici. Průměry vláken se pohybují v rozmezí 10 až 250 μm [9].

3.2. Ideální nanokompozit

Pod pojmem ideální nanokompozit je možné si představit homogenní materiál s rovnoměrně rozmístěnými částicemi plniva, jehož rozměry jsou řádově v nanometrech. Vzdálenost mezi sousedními nanočásticemi nebude závislá pouze na velikosti částic, ale také na obsahu plniva a vzájemném poměru hustoty plniva a matrice. V místech kde dochází ke kontaktu matrice a nanočástic vzniká rozhraní, jehož vlastnosti se mění od vlastností nanočástice až po vlastnosti matrice. V případě že poloměr rozhraní bude větší než vzdálenost sousedních nanočástic dojde ke kontaktu těchto rozhraní. V takovém případě bude prostor mezi jednotlivými nanočásticemi zcela vyplněn rozhraním sousedních částic. To by mohlo vést ke vzniku nových vlastností výsledného kompozitu, odlišných jak od vlastností matrice, tak od vlastností plniva. I přesto, že chování nanokompozitů ještě není objasněno a mnoho studií si odporuje, je možno předpokládat, že by nanokompozity mohly představovat materiály s vlastnostmi velmi dobře použitelnými v elektrotechnice [24].

4. ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ

Podle elektrické vodivosti se mohou látky rozdělit do čtyř hlavních kategorií a to na izolanty, vodiče, polovodiče a supravodiče. U kompozitních materiálů se soustředíme na některé důležité elektrické vlastnosti, mezi které patří například ztrátový činitel, elektrická pevnost, permitivita, prostorový náboj nebo odolnost proti částečným výbojům. Pozornost je věnována materiálům (polymerům), u kterých hrají nanoplniva velmi důležitou roli při zlepšování elektrických vlastností.

4.1. Elektrická vodivost

Elektrická vodivost je fyzikální veličina, která popisuje vedení elektrického proudu daným materiálem. Aby se stal kompozit elektricky vodivý, musí obsahovat takové komponenty, které vykazují dobrou elektrickou vodivost. Příkladem takového materiálu může být například karbon – keramika. Kompozit s nízkým procentem naplnění vodivými částicemi nevykazuje elektrickou vodivost, protože jsou částice od sebe vzájemně izolovány a netvoří vodivou síť.

Podle typu nositelů elektrického náboje se elektrická vodivost dielektrik rozděluje na:

- iontovou
- elektronovou
- elektroforetickou

U iontové vodivosti obstarávají přenos elektrického náboje ionty. Ty mohou být součástí daného materiálu, nebo můžou pocházet z nečistot v látce. Elektronová vodivost je taková, při které se na přenosu elektrického náboje podílejí volné elektrony. Většina dielektrik má však takových elektronů nedostatek a proto se tato vodivost projevuje až při vysokých intenzitách elektrického pole. Při elektroforetické vodivosti jsou nositeli elektrického náboje koloidní částice. Elektroforetická vodivost se může objevit pouze u kapalných látek, které obsahují příslušné koloidní částice.

Podle pohybu náboje se elektrická vodivost dělí na vnitřní a povrchovou. Vnitřní vodivost je možné pozorovat u látek různých skupenství, ale povrchovou vodivost lze pozorovat pouze u pevných látek. Vnitřní elektrická vodivost je závislá na složení příměsí dané látky intenzitě působícího elektrického pole. Povrchová vodivost závisí především na vlhkosti materiálu a na jeho schopnostech odpuzovat vodu. To závisí především na hladkosti povrchu [17].

4.2. Rezistivita

Jedná se o fyzikální veličinu, která charakterizuje elektrický odpor vodiče. U nanokompozitů se zkoumá jejich povrchová a vnitřní rezistivita. Rezistivita nanokompozitů se mění přidáváním plniva do matrice a ovlivňuje ji tvar částic, jejich rozměry a množství. Polymerní kompozity vykazují pozitivní teplotní závislost (PTC). Experimentem bylo dokazováno, že vazby mají vliv na zvýšení rezistivity v závislosti na teplotě. U polymerních nanokompozitů je vyžadováno, aby se PTC projevil při vytvrzovací teplotě polymeru [18].

4.3. Dielektrické ztráty

Ztráty v materiálu jsou celková energie, která se rozptýlí v dielektriku za časový interval při působení elektrického pole. Ztráty je možné pozorovat při působení, jak střídavých, tak i stejnosměrných polí. Většina rozptýlené energie se promění na teplo. V dielektriku se rozlišují tři druhy ztrát:

- vodivostní
- polarizační
- ionizační

Vodivostní ztráty se vyskytují u všech druhů dielektrik a jsou způsobeny povrchovou a vnitřní rezistivitou. Polarizační děje, které se odehrávají v dielektriku mají za následek polarizační ztráty. Ionizační ztráty se vyskytují pouze u plynných látek [17]. Velikost dielektrických ztrát lze vyjádřit hodnotou čtyř materiálových veličin [19] :

- ztrátový úhel – δ
- ztrátový činitel – $\tan \delta$

- ztrátové číslo – $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan \delta$
- měrné dielektrické ztráty - P_z

4.4. Ztrátový činitel $\tan \delta$

Pokles ztrátového činitele $\tan \delta$ byl pozorován za nízkých frekvencí a vysokých teplot například u nanokompozitu ve složení epoxid – oxid titaničitý. Ztrátový činitel $\tan \delta$ klesá v oblasti vyšších frekvencí a vzrůstá v oblasti nízkých frekvencí oproti běžným materiálům. Bylo také zjištěno, že použitím nanočástic vyšší permitivity za předpokladu síťové nebo vyšší frekvence, vzniknou kompozity, které mohou mít nižší permitivitu než základní polymer a nanočástice. Toto snížení je důležité z praktického hlediska, protože může být použito pro snížení jalového proudu [20].

4.5. Permitivita

Relativní permitivita má u konkrétních materiálů charakteristickou hodnotu, která je větší než 1. Je závislá na teplotě, to je ovlivněno vlastnostmi materiálu [19]. Při plnění polymerů anorganickými plnivy miniaturních rozměrů v řádu několika desítek procent permitivita roste. Je to způsobeno tím, že plniva mají větší permitivitu než polymer. Při plnění kompozitu nanočásticemi je pozorován pokles permitivity. Permitivita má tendenci klesat, pokud nanostruktury zaujímají správné místo.

4.6. Prostorový náboj

Prostorový náboj je v podstatě elektrický náboj obsažený v určitém prostoru. Nanoplňiva mají tendenci tento prostorový náboj snižovat. Bylo zjištěno, že při plnění nanočásticemi se prostorový náboj až dvakrát sníží, oproti plnění mikročásticemi. Prostorový náboj byl zjištěn na nanokompozitech epoxid – oxid titaničitý, oxid hlinitý nebo například EVA nanokompozitech [20].

4.7. Elektrická pevnost

Elektrická pevnost je velikost intenzity elektrického pole, při které dojde k průrazu dielektrika. Elektrická pevnost závisí na chemické čistotě materiálu, mechanickém namáhání, teplotě a klimatickém prostředí, ve kterém se materiál nachází. Z měření které jsou uvedeny

v [21] vyplývá, že při plnění kompozitu mikročásticemi se elektrická pevnost zhoršuje. Naproti tomu kompozit plněný nanočásticemi epoxid – oxid titaničitý nevykazoval zhoršení elektrické pevnosti, až do hmotnostního naplnění deseti procent nanoplniva. Lze tedy považovat nanoplniva za kladně působící na elektrickou pevnost kompozitu a tím i zvýšení doby do průrazu [20].

4.8. Odolnost proti částečným výbojům

Odolnost proti částečným výbojům byla zjištěna u nanokompozitu polyamid – vrstevnatý křemičitan a pro silikonové elastomerové nanokompozity. Odolnost nanokompozitů vůči částečným výbojům je značně zvýšena. Za to jsou zodpovědné faktory jako vzájemná pojivová síla mezi plnivem a matricí, prostor mezi plnivem nebo objem matrice [20].

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1. Forma pro odlévání vzorků

Forma pro výrobu experimentálních vzorků byla zapůjčena od firmy ABB Brno. Je složena ze 13 kusů ocelových plátů ve tvaru čtverců o hraně 110 mm, které se po sestavení připevňují na společné dno formy. Ocelové pláty jsou paralelně uspořádány tak, aby při jejich sešroubování vznikly dutiny o šířce 2 mm. Takto uspořádané pláty jsou připevněny dvěma masivními šrouby k podložce, která tvoří společné dno formy. Společné dno formy zajišťuje rovnoměrné plnění jednotlivých mezer směsí epoxidu a minimalizuje vytváření vzduchových bublin při nalévání směsi do formy. Aby nedocházelo k úniku nalévané směsi, je přechod mezi formou a podložkou utěsněn kvalitní silikonovou pryží. Po přesném sestavení jednotlivých dílů a dotažení šroubů je forma připravena na nalévání směsi epoxidu.

Před použitím je nutné formu důkladně zbavit nečistot (např. lihem). V dalším kroku je nutné formu vysušit. Tento proces probíhá za teploty asi 70 °C. Dále je nutné formu vytřít malou vrstvou silikonové vazelíny případně vystříkat silikonovým sprejem, aby při vytvrzování nedošlo k připečení epoxidové směsi na stěny formy.

5.2. Příprava vzorků bez nanočástic (čistý epoxid)

Směs pro přípravu vzorků se skládá z epoxidové pryskyřice, změkčovadla, tvrdidla a urychlovače. Při přípravě vzorků se začíná navážením jednotlivých hmotnostních dílů z každé složky. Poměry jednotlivých složek jsou know-how společnosti ABB a výrobce si nepřeje jejich uvedení v této práci. Pro každou sérii vzorku je potřeba 400 – 450 g směsi. V kelímku se navážená směs částečně rozmíchá za studena a vloží se do sterilizátoru přibližně na 45 minut. Zde dojde k ohřevu směsi na teplotu 65 °C. Při této teplotě je směs dostatečně tekutá na to, aby se mohly promíchat jednotlivé složky. Ohřev směsi se provádí v teplovzdušném sterilizátoru Stericell 55.

Kelímek s ohřátou a rozmíchanou směsí se vyjme ze sterilizátoru a provede se vakuování (odvzdušnění) směsi v komoře Tettex při sníženém tlaku. Čas potřebný pro vakuování je závislý na množství vzduchových bublin ve směsi. Při snížení tlaku v komoře

začne směs bublat a vzduch se dostává na povrch. Tento proces trvá tak dlouho, dokud není směs odvzdušněna. Pokud dojde při vakuování k ochlazení směsi na teplotu, že se vzduchové bubliny již špatně dostávají na povrch je nutné kelímek opět vložit do teplovzdušného sterilizátoru a znovu ohřát na 65 °C. Po ohřátí se kelímek vloží opět do komory a může se pokračovat v procesu vakuování. Vakuuje se tak dlouho, dokud jsou vidět vzduchové bubliny dostávající se na povrch směsi (cca 30 – 45 minut). Po odvzdušnění se směs opět vloží do sterilizátoru a po prohřátí se nalévá do předem připravené formy. Forma musí být vyhřátá na stejnou teplotu jako směs v kelímku (65 °C). Nalévá se pomalu a rovnoměrně z kelímku do formy. Aby se eliminoval vznik vzduchových bublin vzniklých při nalévání, musí se proces vakuování opakovat ve formě i po nalití směsi přibližně dalších 30-45 minut. Po vakuování ve formě je směs dostatečně odvzdušněna a vkládá se zpět do sterilizátoru, kde proběhne proces vytvrzení.

Vytvrzení vzorku probíhá ve dvou fázích. V první fázi dojde k vytvrzení epoxidu při teplotě 85-90 °C po dobu 2-3 hodin. Po první fázi vytvrzování se musí forma rozložit a vyjmou se jednotlivé vzorky. Ve druhé fázi se vytvrzují vzorky samostatně bez formy. Tato fáze vytvrzování probíhá při teplotě 140 °C po dobu 12 hodin. Vzorky se musí zatížit závažím, aby vlivem teploty nedocházelo k deformacím vzorků. Po vytvrzení se vzorky vyjmou a odmastí se od maziva. Očištěné vzorky se opticky zkontrolují, a pokud nejsou viditelná mechanická poškození nebo jiné deformace, mohou se vzorky označit číslem a obsahem nanočásticového plniva. Označené vzorky se uskladňují v exsikátoru s vysušeným molekulovým sítem, aby nedocházelo k navlhání.

5.3. Příprava vzorků s nanočásticemi

Pro měření byly vyrobeny sady vzorků s 0,5; 3; 5 a 8 hmotnostními procenty plnění nanočásticemi oxidu titaničitého. Celý proces výroby je značně komplikovanější a zdlouhavější oproti výrobě vzorků čistého epoxidu. Po přidání nanočástic do směsi epoxidu se mají snahu tyto nanočástice shlukovat a tvořit hrudky, které na sebe vážou více vzduchu a tím komplikují vakuování. S rostoucím procentním plněním roste shlukování nanočástic a zvyšuje se hustota směsi. Vytvořené shluky je nutné odstranit ultrazvukem v tomto případě o frekvenci 38 kHz. Působením ultrazvukových vln se odstraňují shluky nanočástic a částice

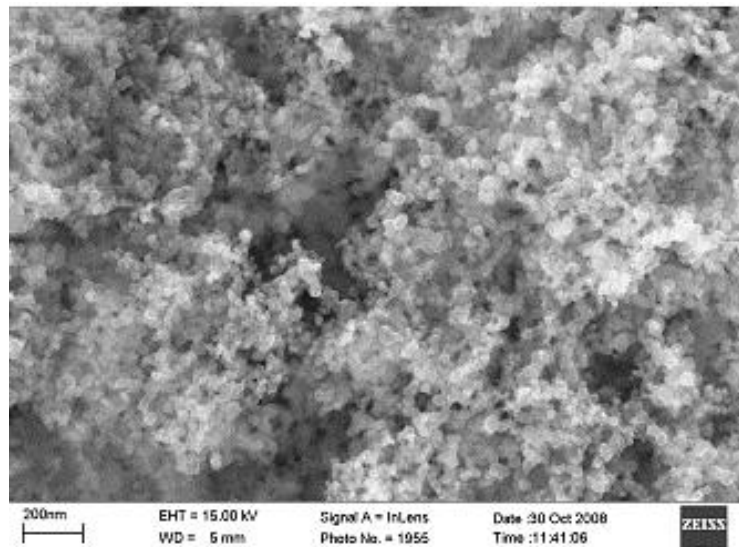
se rovnoměrně rozmisťují v celém obsahu epoxidu. Doba působení ultrazvukových vln se pohybuje v rozmezí 40 – 120 minut. Se zvyšujícím se obsahem plniva se doba vakuování prodlužuje. Proces vakuování probíhá po dobu přibližně 3 hodin, přičemž se musí směs několikrát zahřívat ve sterilizátoru obdobně jako u přípravy čistého epoxidu. Pokud by nebylo vakuování dostatečné, vzduchové bubliny by měly nežádoucí vliv na výsledky měření. Stejně jako u čistého epoxidu probíhá vakuování i po nalití epoxidu s nanočásticemi do formy. Následné vytvrzování, čištění a další procesy jsou shodné s přípravou vzorků čistého epoxidu.



Obr. 6: Sada připravených vzorků

5.4. Nanočástice oxidu titaničitého (TiO₂)

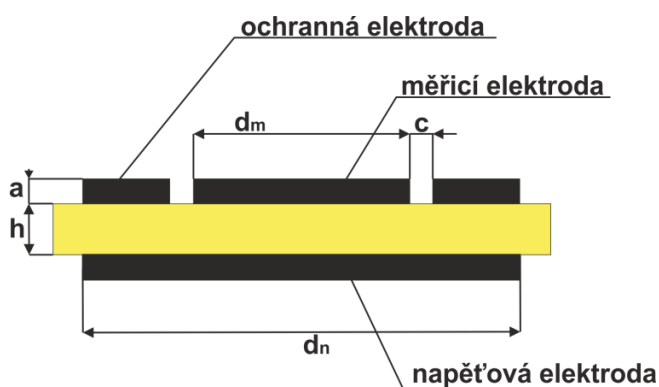
Na výrobu vzorků pro experiment bylo použito nanoplivo ve formě oxidu titaničitého TiO₂ od firmy Sigma Aldrich [23]. Jeho udávaná čistota je 99,7 % a garantovaná velikost částic < 25 nm. Střední hodnota částic se pohybuje kolem 5 nm a plocha povrchu je 200 – 220 m²g⁻¹. Nanočástice jsou připravovány kalcinací (oxidace mletého prášku při teplotách nižších než teplota tavení) při teplotě 300 °C [24]. Při práci s tímto nanopráškem jsou doporučovány ochranné pomůcky, aby se předešlo zanesení velmi malých částic do lidského organismu. Je proto vhodné použití ochranných rukavic, brýlí a ústní roušky.



Obr. 7: Nanoprášek oxidu titaničitého [22].

5.5. Měření vnitřní rezistivity

Pro měření vnitřní rezistivity bylo využito tříelektrodivého systému viz. Obr. 8.



Obr. 8: Tříelektrodivý systém

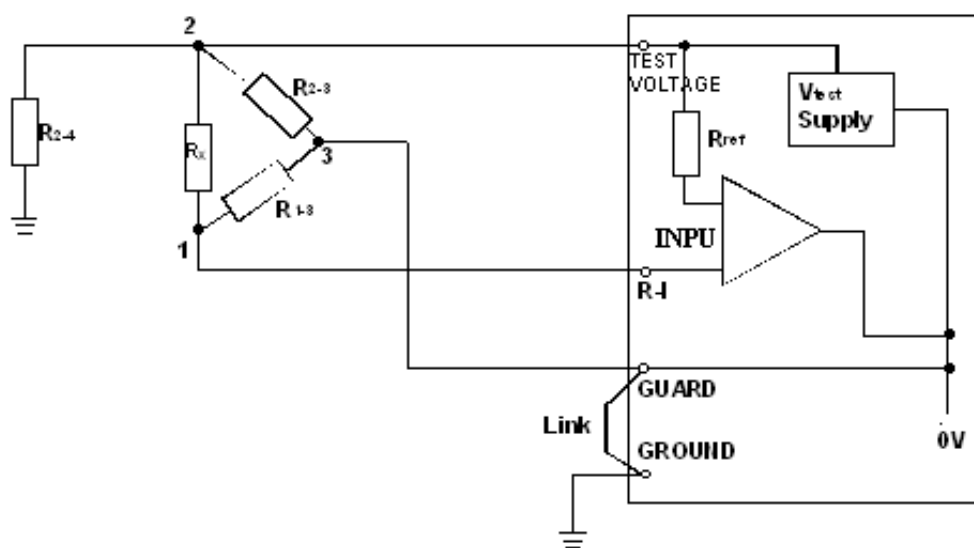
Průměr měřicí elektrody d_m se volí v předem stanovené řadě: 10, 25, 50 a 100 mm. Šířka ochranné elektrody by se měla volit jako dvojnásobek šířky měřeného vzorku. Pro výpočet vnitřní rezistivity ρ_v , bylo využito vzorce pro efektivní plochu měřicí elektrody S_{ef} (viz. 5.1)

$$S_{ef} = \frac{\pi \cdot (d+c)^2}{4} \quad . \quad (5.1)$$

Měření probíhalo na tříelektrodivém systému Tettex jehož průměr měřicí elektrody $d = 49,5$ mm a šířka vzduchové mezery $c = 1$ mm. Pro výpočet vnitřní rezistivity potom platí

$$\rho_v = R_v \cdot \frac{S_{ef}}{h} \quad , \quad (5.2)$$

kde tloušťka vzorku $h = 2$ mm. Hodnota elektrického odporu R_v se odečítá podle normy po jedné minutě. Měření bylo realizováno na analogovém megaohmmetru IM6, který byl propojen s tříelektrodivým systémem.



Obr. 9: Schéma vnitřního zapojení megaohmmetru IM6

Na Obr. 9 je schéma vnitřní schéma zapojení megaohmmetru IM6 pro měření izolantu reprezentovaného odporem R_x . Jednotlivé proudy tekoucí přes tříelektrodivý systém jsou schematicky znázorněny ekvivalentními rezistory R_{2-3} , R_{2-4} , a R_{1-3} . Odpor R_{2-3} bude zatěžovat zdroj měřicího napětí, a proto jeho hodnota musí být větší než 1 MΩ. V tomto případě výsledek měření neovlivní. R_{1-3} je připojen paralelně ke vstupu. Jeho hodnota musí být větší než vstupní odpor logaritmického zesilovače. Pokud současně nebude výrazně menší než odpor měřeného izolantu, nebude nutné uvažovat ani vliv tohoto odporu. R_{2-4} tvoří paralelní kombinaci s odporem R_{2-3} . Měření se výrazně nezkreslí, pokud výsledná hodnota kombinace odporů neklesne pod 1 MΩ [26], [18].

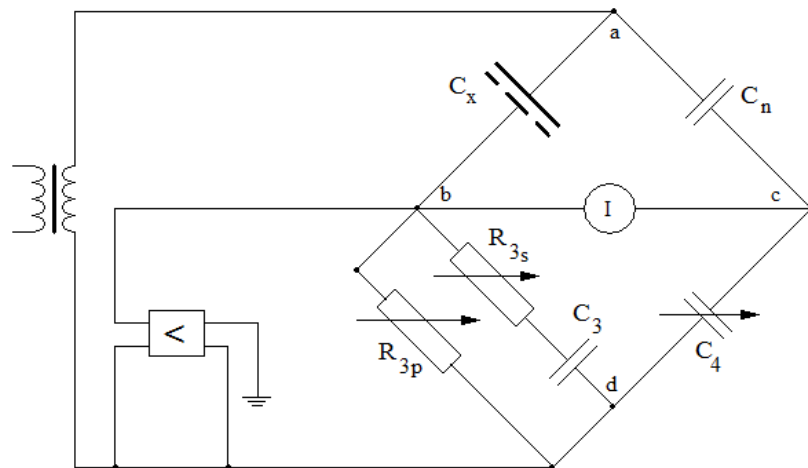
5.6. Měření ztrátového činitele a permitivity

Pro měření permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $tg\delta$ byl použit čtyřkapacitní most Tettex AG 2821/ZB. Pro výpočet permitivity je nutné znát hodnotu kapacity C_4 odečtenou z čtyřkapacitního mostu po jeho vyrovnaní. Kapacita C_x se přepočítá podle vzorce (5.3).

$$C_x[pF] = \frac{100}{C_4[uF]} \quad . \quad (5.3)$$

Výsledná permitivita je potom dána podílem hodnot C_x a C_0

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} = \frac{C_x}{\epsilon_0 \cdot \frac{S_{ef}}{h}} \quad . \quad (5.4)$$



Obr. 10: Schéma vnitřního zapojení čtyřkapacitního mostu pro měření ztrátového činitele a relativní permitivity

Na Obr. 10 je znázorněno vnitřní zapojení čtyřkapacitního mostu Tettex AG 2821/ZB. Tento měřicí přístroj je odvozen z konstrukce Scheringova mostu a je vhodný pro měření izolačních vzorků při síťové frekvenci 50 Hz. Při malém měřicím napětí disponuje dostatečnou citlivostí i pro měření poměrně malých kapacit izolačních vzorků. Pro výpočet kapacity a ztrátového činitele platí [18]:

$$C_x = C_n \cdot \frac{C_3}{C_4} \quad , \quad (5.5)$$

$$tg\delta = \frac{1}{\omega \cdot R_{3p} \cdot C_3} + \omega \cdot R_{3s} \cdot C_3 \quad . \quad (5.6)$$

5.7. Měření elektrických vlastností v teplotní závislosti

Experimentální vzorky byly před měřením dokonale vysušeny v horkovzdušném sterilizátoru po dobu 24 hodin při teplotě 70 °C. Poté byly dlouhodobě uloženy v exsikátoru s vysušeným molekulovým sítem. Pro měření elektrických vlastností byly vzorky vloženy do tříelektrodrového systému Tettex. Manipulace se vzorkem byla pokud možno rychlá, aby vzorky během manipulace nenavlhaly vzdušnou vlhkostí. Na elektrodový systém byly přiloženy vyhřívací destičky, a celý elektrodový systém byl zatížen závažím o hmotnosti 10 kg, aby byl zajištěn dokonalý kontakt elektrod a vzorku. Po umístění vzorku do elektrodového systému byl celý prostor měřicí komory vyložen vysušeným molekulovým sítem. Molekulové síto pohltí případnou vzdušnou vlhkost, která se může absorbovat do vzorku při jeho manipulaci. Měřicí komora je celá kryta skleněnou kopulí, která je ještě stíněna hliníkovým obalem.

Měření permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $tg\delta$ probíhalo na čtyřkapacitním mostě Tettex AG 2821/ZB. Indikátor ukazuje vyvážení mostu při zvoleném nastavení dekád ztrátového činitele $tg\delta$ a kapacity C_4 ze které se následně vypočte permitivita ϵ_r (viz. 5.4). Nastavená hodnota na jednotlivých dekádách byla odečítána po dosažení vyvážení čtyřkapacitního mostu při nejvyšší citlivosti přístroje. Měření probíhalo při přiloženém napětí 500 V. Při nejvyšších teplotách (120 °C) bylo vyvažování mostu obtížné a to se mohlo projevit v reprodukovatelnost hodnot.

Vnitřní rezistivita ρ_v byla měřena megaohmmetrem IM6 při přiloženém napětí 300 V. Podle normy se elektrický odpor odečítal po jedné minutě od přiložení zkušebního napětí. Proud protékající měřeným vzorkem byl řádově pA a z toho důvodu musel být celý systém co nejlépe stíněn.

Ohřev vzorku probíhal pomocí ohřevných destiček mezi nimiž jsou vloženy elektrody. Destičky a následně elektrody jsou zahřívány pomocí teplotního regulátoru umožňujícího rozsah teplot 20 – 150 °C. Regulátor je připojen externě ke komoře Tettex s tříelektrodrovým systémem. Regulátorem se nastavuje teplota, která je snímána platinovým teploměrem zasunutým v elektrodě co nejbližší k měřenému vzorku. Nastavená hodnota na regulátoru neodpovídá snímané teplotě z elektrody a je nutné nastavovat vyšší hodnotu

teploty na stupnici regulátoru. Přesná teplota je snímána externě vyvedeným teploměrem z platinového snímače uvnitř elektrody. Regulátor je součástí stavebnice firmy Tettex.

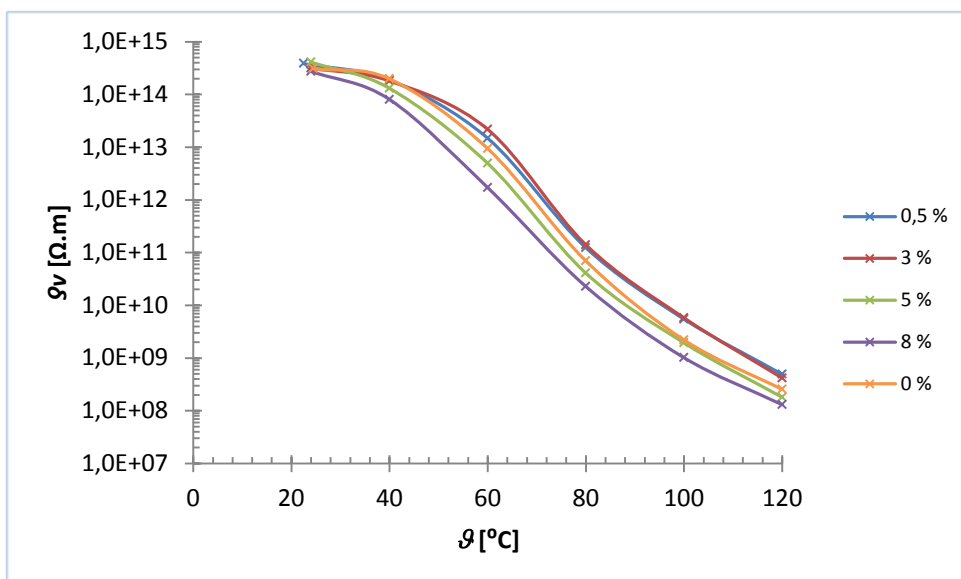
Měření vzorku v teplotní závislosti probíhalo za snižující se teploty. Vzorek se zahříval na teplotu 120 °C. Teplota se postupně snižovala na 100, 80, 60, 40, 25 °C (aktuální pokojová teplota). Z hlediska časové úspory by bylo výhodnější měření za zvyšující se teploty. Metoda měření s klesající teplotou byla přesnější, protože vzorek se při vyhřátí na teplotu 120 °C zbavil možné zbytkové vlhkosti absorbované například při manipulaci se vzorkem a měření bylo velmi dobře reprodukovatelné. Měření jednoho vzorku trvalo cca 10 hodin, protože teplota v komoře klesala pomalu a ustalování teplot trvá poměrně dlouho.

5.8. Výsledky měření a vyhodnocení

Pro experiment bylo připraveno 5 sad zkušebních vzorků s obsahy nanočásticového plniva 0 %; 0,5 %; 3 %; 5 % a 8 %. Pro měření byly vybrány z každé sady tři vzorky. V teplotní závislosti byla sledována permitivita, vnitřní rezistivita a ztrátový činitel. Z naměřených hodnot byly vypočteny střední hodnoty, směrodatné odchylky a variační koeficienty, které jsou uvedeny v Tab. 2.

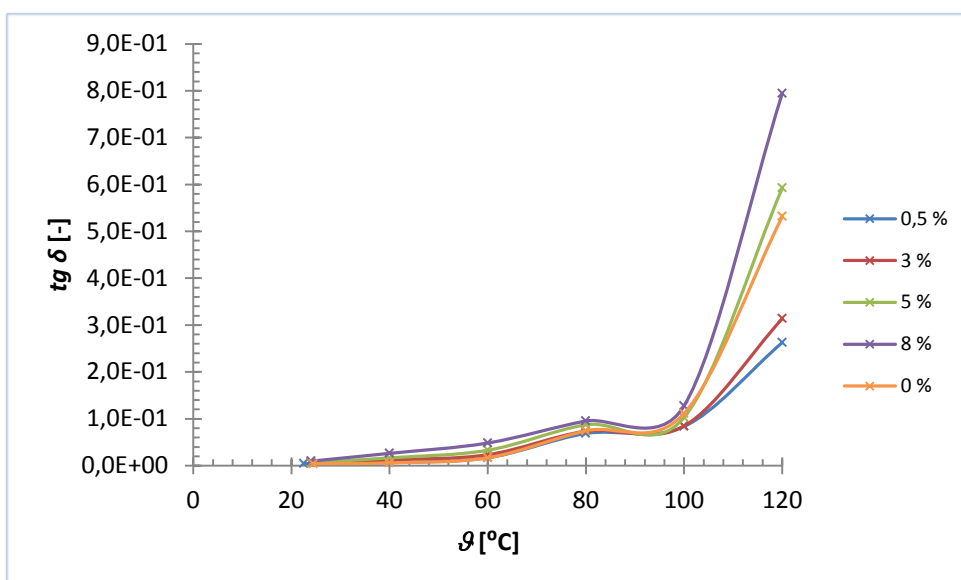
Tab. 2: Střední hodnoty, směrodatné odchylky a variační koeficient měřených vzorků

plnění:	0% - čistý epoxid								
	střední hodnota			směrodatná odchylka			variační koeficient		
ϑ [°C]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [%]	$tg\delta$ [%]	ϵ_r [%]
24,5	3,07E+14	4,10E-03	3,30	5,26E+13	1,41E-04	1,45E-02	17,1	3,4	0,4
40	1,97E+14	6,00E-03	3,59	4,72E+12	8,67E-19	5,24E-02	2,4	0,0	1,5
60	9,35E+12	1,68E-02	3,80	1,25E+12	3,86E-04	5,10E-02	13,4	2,3	1,3
80	6,94E+10	7,44E-02	4,68	7,60E+09	3,94E-03	8,70E-02	10,9	5,3	1,9
100	2,20E+09	1,11E-01	5,95	2,95E+08	4,28E-03	1,21E-01	13,4	3,8	2,0
120	2,54E+08	5,32E-01	6,07	5,00E+07	4,24E-02	9,57E-02	19,7	8,0	1,6
plnění:	0,5 % TiO2 (5nm)								
	střední hodnota			směrodatná odchylka			variační koeficient		
ϑ [°C]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [%]	$tg\delta$ [%]	ϵ_r [%]
22,5	3,84E+14	4,22E-03	3,29	4,72E+12	3,27E-04	2,73E-01	1,2	7,8	8,3
40	1,87E+14	6,53E-03	3,66	1,25E+13	2,05E-04	4,13E-02	6,7	3,1	1,1
60	1,47E+13	1,68E-02	3,87	2,06E+12	3,12E-04	4,64E-02	14,0	1,9	1,2
80	1,24E+11	6,87E-02	4,69	9,44E+09	1,61E-03	6,58E-02	7,6	2,3	1,4
100	5,46E+09	8,37E-02	5,92	6,73E+08	2,82E-03	2,03E-02	12,3	3,4	0,3
120	4,91E+08	2,63E-01	5,86	2,95E+07	3,45E-02	1,61E-01	6,0	13,1	2,8
plnění:	3 % TiO2 (5nm)								
	střední hodnota			směrodatná odchylka			variační koeficient		
ϑ [°C]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [%]	$tg\delta$ [%]	ϵ_r [%]
24	3,14E+14	5,59E-03	3,60	1,25E+13	2,12E-04	1,47E-01	4,0	3,8	4,1
40	1,80E+14	1,23E-02	3,75	1,64E+13	2,01E-04	6,47E-02	9,1	1,6	1,7
60	2,17E+13	2,34E-02	4,01	1,70E+12	7,53E-04	7,76E-02	7,8	3,2	1,9
80	1,40E+11	7,37E-02	4,92	8,18E+09	2,01E-03	1,24E-01	5,8	2,7	2,5
100	5,78E+09	8,47E-02	6,17	2,06E+08	8,00E-03	1,71E-01	3,6	9,4	2,8
120	4,17E+08	3,14E-01	6,29	4,65E+07	9,16E-02	1,40E-01	11,2	29,2	2,2
plnění:	5 % TiO2 (5nm)								
	střední hodnota			směrodatná odchylka			variační koeficient		
ϑ [°C]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [%]	$tg\delta$ [%]	ϵ_r [%]
24	4,11E+14	6,38E-03	3,72	2,45E+13	8,80E-04	2,76E-02	6,0	13,8	0,7
40	1,30E+14	1,67E-02	3,94	8,18E+12	6,34E-04	2,04E-02	6,3	3,8	0,5
60	4,91E+12	3,29E-02	4,32	4,55E+11	1,33E-03	4,42E-03	9,3	4,0	0,1
80	4,07E+10	8,73E-02	5,48	1,70E+09	1,63E-03	2,68E-02	4,2	1,9	0,5
100	1,94E+09	1,03E-01	6,70	3,40E+08	5,07E-03	2,89E-02	17,6	4,9	0,4
120	1,80E+08	5,92E-01	6,71	1,42E+07	6,02E-02	6,68E-03	7,9	10,2	0,1
plnění:	8 % TiO2 (5nm)								
	střední hodnota			směrodatná odchylka			variační koeficient		
ϑ [°C]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [Ω.m]	$tg\delta$ [-]	ϵ_r [-]	ϱ_v [%]	$tg\delta$ [%]	ϵ_r [%]
24	2,74E+14	9,75E-03	3,87	9,44E+12	8,13E-04	6,59E-02	3,4	8,3	1,7
40	8,01E+13	2,63E-02	4,19	8,18E+12	1,84E-04	4,42E-02	10,2	0,7	1,1
60	1,70E+12	4,84E-02	4,77	4,55E+11	1,70E-03	6,98E-02	26,7	3,5	1,5
80	2,27E+10	9,54E-02	6,24	4,03E+09	1,18E-03	8,51E-02	17,8	1,2	1,4
100	1,01E+09	1,28E-01	7,25	2,80E+08	4,19E-03	6,58E-02	27,6	3,3	0,9
120	1,30E+08	7,94E-01	7,33	3,56E+07	2,32E-02	6,88E-02	27,4	2,9	0,9



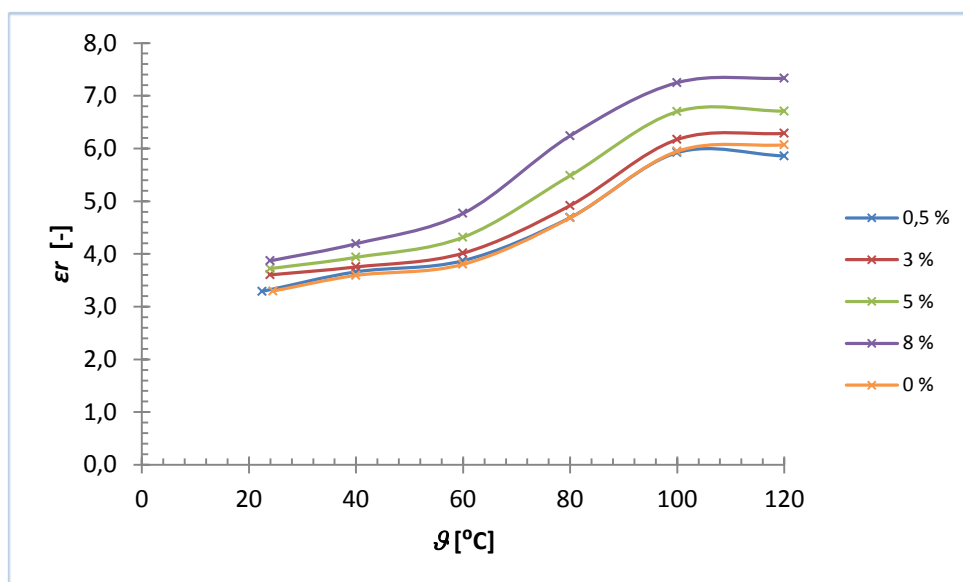
Obr. 11: Graf teplotní závislosti vnitřní rezistivity pro všechna procentní plnění nanočásticemi

Na Obr. 11 je zobrazena teplotní závislost vnitřní rezistivity ρ_v měřených vzorků ve všech procentních plněních. Je vidět, že vnitřní rezistivita s rostoucí teplotou klesá. Tato skutečnost byla předpokládána i podle [26]. Největší pokles vnitřní rezistivity je znatelný v oblasti mezi 60 – 80 °C. Vzorek s obsahem plniva 0,5 % a 3 % nanočástic oxidu titaničitého vykazuje od teploty 80 - 100 °C menší pokles rezistivity než čistý epoxid.



Obr. 12: Graf teplotní závislosti ztrátového činitele pro všechna procentní plnění nanočásticemi

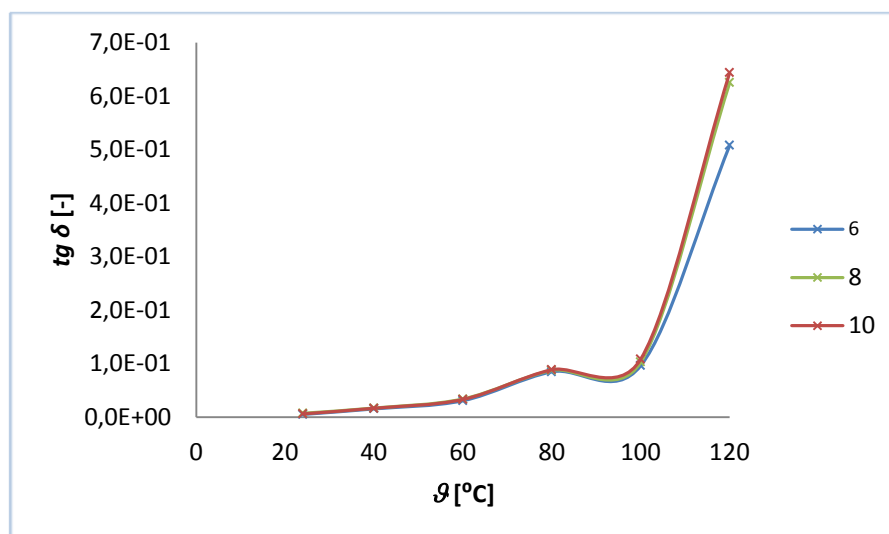
Změna ztrátového činitele $\tan\delta$ v závislosti na teplotě je zobrazena na Obr. 12. Ztrátový činitel, se s rostoucí teplotou zvyšuje podobně jako u ostatních dielektrik. Výrazný nárůst hodnoty ztrátového činitele je při teplotě 100 °C. Při nejvyšší teplotě (120 °C) je měření zatíženo poměrně velkou chybou. Vzorky při této teplotě měknou a mění pravděpodobně částečně svoji strukturu a čtyřkapacitní most nebylo možno přesně vyvážit. Dalším důvodem způsobujícím chybu měření mohlo být i obtížné nastavování nejvyšší teploty a její kolísání kolem jmenovité hodnoty. Vzorky plněné nanočásticemi o velikostech 0,5 % a 3 % vykazují nižší hodnoty ztrátového činitele než vzorky z čistého epoxidu. Vzorky s obsahem plniva 5 % a 8 % nanočástic oxidu titaničitého mají hodnotu ztrátového činitele vyšší než čistý epoxid zvláště při vyšších teplotách. Nejvyšší hodnotu ztrátového činitele vykazuje vzorek s nejvyšším procentním plněním (8 % TiO_2) při teplotě 120 °C.



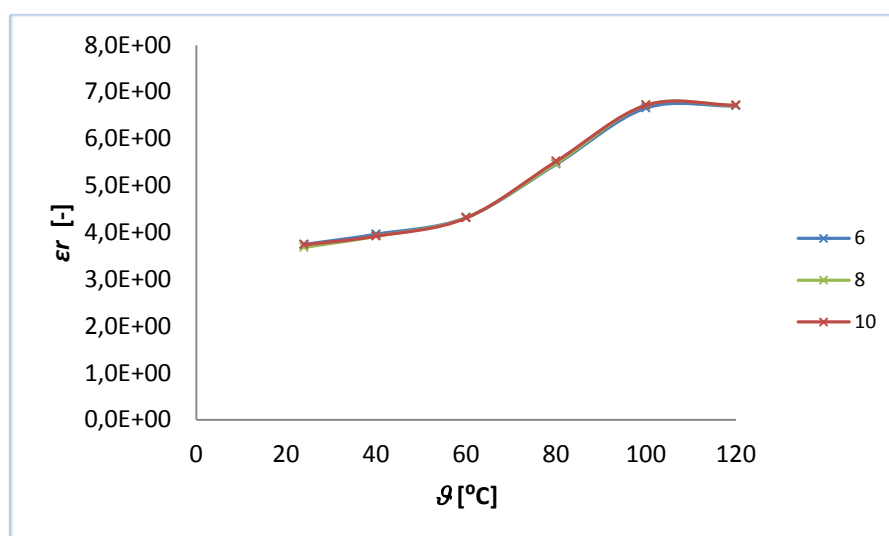
Obr. 13: Graf teplotní závislosti permitivity pro všechna procentní plnění nanočásticemi

Průběhy relativní permitivity v teplotní závislosti jsou graficky znázorněny na Obr. 13. Předpokládalo se, že se relativní permitivita bude zvyšovat s rostoucím plněním, protože permitivita nanočástic oxidu titaničitého je větší než permitivita epoxidu. Takový nárůst relativní permitivity je vidět i z předchozího grafu. Nejvyšší nárůst relativní permitivity je viditelný u všech vzorků od teploty 60 °C do 100 °C.

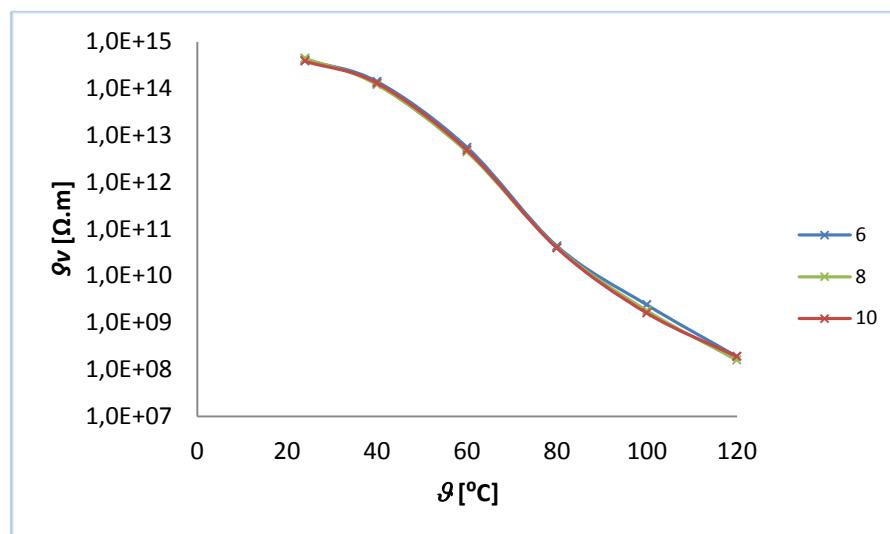
Následující obrázky (Obr. 14, Obr. 15, Obr. 16) zobrazují velmi dobrou reprodukovatelnost měření jednotlivých vzorků.



Obr. 14: Graf teplotní závislosti ztrátového činitele pro tři různé vzorky se shodným plněním (5 % TiO₂)

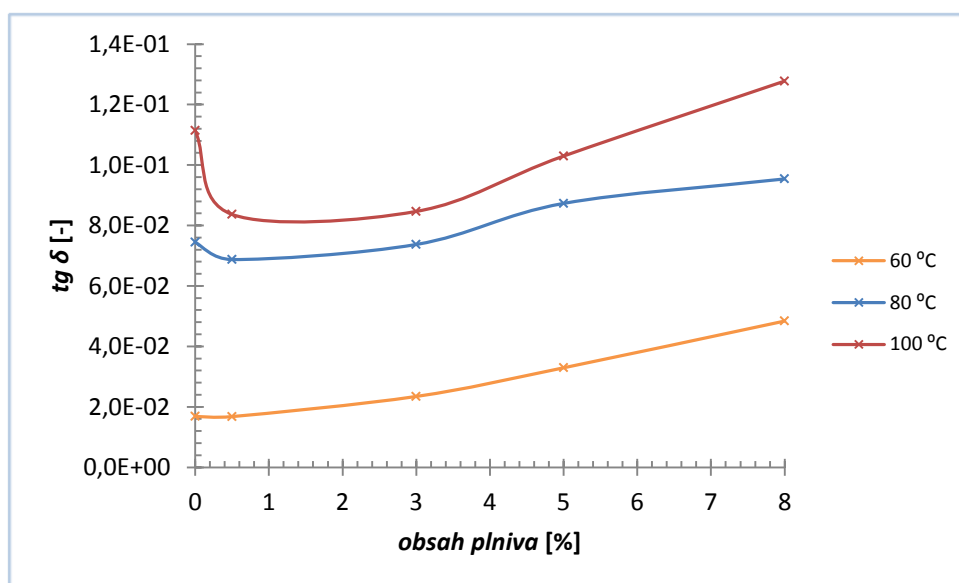


Obr. 15: : Graf teplotní závislosti relativní permitivity pro tři různé vzorky se shodným plněním (5 % TiO₂)



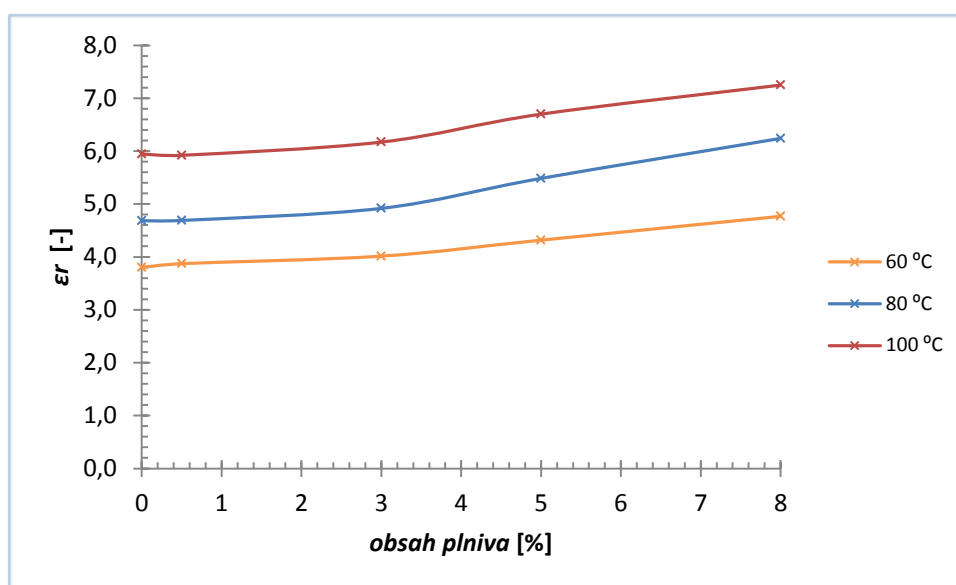
Obr. 16: Graf teplotní závislosti vnitřní rezistivity pro tři různé vzorky se shodným plněním (5 % TiO_2)

Všechny vyrobené vzorky vykazovaly velmi dobrou reprodukovatelnost. Pro ukázkou měření reprodukovatelnosti byly vybrány vzorky s hmotnostním procentním plněním 5 % oxidu titaničitého. Grafy nevykazují výrazné odchylky měřených parametrů vzorků. Na základě výsledků je možno tvrdit, že při výrobě vzorků nebyl nezanedbaný žádný z pracovních postupů, vzorky jsou dobře vysušené a nanočástice rovnoměrně rozptýleny v celém obsahu epoxidu. Žádný z vyrobených vzorků ve stejném procentním plnění nevykazoval rozdílné vlastnosti tak, aby výrazně ovlivnil střední hodnotu sledovaných parametrů relativní permitivity, ztrátového činitele a vnitřní rezistivity.



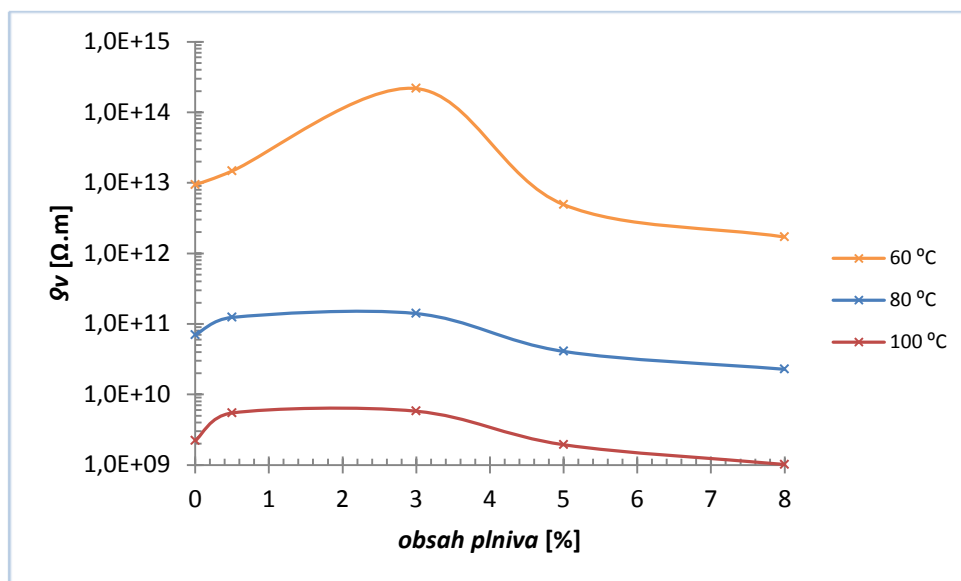
Obr. 17: Graf závislosti ztrátového činitele vzorku na hmotnostním procentu plnění pro různé teploty

Na Obr. 17 je znázorněna změna ztrátového činitele $tg\delta$ v závislosti na obsahu plniva při teplotách 60 °C, 80 °C a 100 °C. Při vyšších teplotách je zde zřetelně vidět nižší hodnota ztrátového činitele oproti čistému epoxidu pro vzorky s obsahem plniva 0,5 % a 3 %. Vzorky s procentním plněním 5 % a 8 % vykazují vyšší hodnoty ztrátového činitele. Může to být způsobeno vyšší koncentrací nanoplňiva, které způsobuje obtížnější rozmíchání a nanoplňivo není dokonale rovnoměrně rozptýleno jako je tomu při nižších obsazích plniva. U vyšších koncentrací plniva bylo poměrně obtížné rozmíchání plniva v matrici, směs byla vysoké viskozity, což mohlo zapříčinit nerovnoměrné rozptýlení částic v matrici.



Obr. 18: Graf závislosti relativní permitivity vzorku na hmotnostním procentu plnění pro různé teploty

Graf na Obr. 18 znázorňuje závislost relativní permitivity na obsahu plniva při třech různých teplotách. Zvýšenou permitivitu je možné sledovat při plnění 5 % a 8 % z důvodu vyššího obsahu částic oxidu titaničitého, které mají vyšší permitivitu než matrice.



Obr. 19: Graf závislosti vnitřní rezistivity vzorku na hmotnostním procentu plnění pro různé teploty

Obr. 19 zobrazuje závislost vnitřní rezistivity na obsahu plniva. Pro vzorky epoxidu s obsahem 0,5 % a 3 % nanočástic se vnitřní rezistivita zvýšila proti hodnotě vnitřní rezistivity čistého epoxidu. Tento rozdíl je nejvýrazněji vidět u 3 % obsahu plniva při teplotě 60 °C.

Pro další experiment by mohlo být zajímavé vyrobení vzorků s obsahem plniva kolem perkolačního prahu. To znamená vzorky s takovým obsahem plniva, aby vzorky nebyly přesycené nanočásticemi, ale aby obsah plniva byl v takovém procentním plnění, ve kterém by vzorek vykazoval ještě lepší vlastnosti vůči čistému epoxidu. V případě použití 5 nm velkých částic oxidu titaničitého jako plniva, vykazovaly nejlepší vlastnosti vzorky s obsahem plniva 0,5 % a 3 %. V tomto rozsahu by mohl být nalezen vhodnější procentní obsah plniva, se kterým by vzorek mohl vykazovat ještě lepší elektrické vlastnosti, než doposud vyrobené vzorky. Další z možností by mohlo být použití oxidu titaničitého o ještě větších rozměrech částic (např. 50 nm) jako plniva pro matrici.

6. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá teoretickým rozbořem kompozitních a nanokompozitních materiálů, praktickou výrobou vzorků nanokompozitů a měřením jejich elektrických vlastností. Je zde rozebrána nanotechnologie, kompozitní a nanokompozitní materiály a to jejich příprava, základní technologie výroby, matrice a výztuž těchto materiálů.

Pro experimentální část byly vyrobeny vzorky čistého epoxidu a nanokompozitů s plněním 0,5 %, 3 %, 5 % a 8 % nanočástic oxidu titaničitého o jmenovité velikosti 5 nm. Byly sledovány vlastnosti relativní permitivity, ztrátového činitele a vnitřní rezistivity v závislosti na teplotě a procentním plnění vzorku. Z experimentálního měření bylo zjištěno:

- velký vliv na reprodukovatelnost měření má vysušení vzorků
- měření na čtyřkapacitním mostě bylo při vyšších teplotách zatíženo chybou a změnou měřených veličin s časem. Je to způsobeno obtížným udržením vyšších teplot na konstantní hodnotě po dobu vyvažování kapacitního mostu.
- lepší elektrické vlastnosti (nižší ztrátový činitel, vyšší vnitřní rezistivita) se projeví u nanokompozitů s hmotnostním procentním plněním 0,5 % a 3 % především při zvýšených teplotách
- nelze konstatovat, že s rostoucím procentem plnění se úměrně mění elektrické vlastnosti
- ztrátový činitel a relativní permitivita jsou vyšší s rostoucí teplotou
- při plnění 5 % a 8 % byl nanokompozit již přesycený a vykazoval zhoršení elektrických vlastností oproti čistému epoxidu
- měření za snižující se teploty je vhodnější z důvodu eliminování zbytkové vlhkosti vzorku
- teplota 120 °C je blízká teplotě vytvrzování a dochází k deformacím vzorků
- vliv přidaných nanočástic do matrice se projeví pouze při nízkém hmotnostním plnění a při důkladném rozmíchání

- elektrické vlastnosti se nemění zásadně z důvodu velmi dobrých elektrických vlastností použité epoxidové pryskyřice
- nejlepší elektrické vlastnosti prokázal nanokompozit s 3 % plněním

7. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ZAGAINOV, G.I.; LOZINO-LOZINSKI, G.E. *Composite materials in aerospace design*. London : Chapman and Hall, 1996. 431 s. ISBN 0412584700
- [2] SIEGE, R.W.; ROCO, M.C. *Nanostructure Science and Technology : A World wide Study. In Nanostructure Science and Technology*. Maryland : WTEC, September 1999. s. 362.
- [3] Lubomír Sodomka, Magdalena Sodomková, *Nobelovy ceny za fyziku*, Praha : SET OUT, 1997. ISBN 80-902058-5-2
- [4] *Informační a vzdělávací centrum kompozitních technologií [online]*. 2010 [cit. 2010-11-24]. *Kompozity*. Dostupné z WWW: <<http://www.kompozity.info/index.php?pr=15&uid=&id=0>>.
- [5] GINTER, Jindřich . *Novinky.cz [online]*. 2010 [cit. 2010-11-25]. *EU platí výzkum neviditelnosti, zatím je úspěch jen u milimetrových předmětů*. Dostupné z WWW: <<http://www.novinky.cz/veda-skoly/217781-eu-plati-vyzkum-neviditelnosti-zatim-je-uspech-jen-u-milimetrovych-predmetu.html>>.
- [6] JANCÁR J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitu*, Brno: VUT, Fakulta chemická VUT, 2003, 1. vyd. 194 s. ISBN 80-214-2443-5
- [7] <http://www.engineershandbook.com/index.htm>
- [8] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství kompozitů [online]*. Brno : VUT Brno, 1999 [cit. 2010-11-25]. Dostupné z WWW: <<http://wood.mendelu.cz/cz/sections/Props/?q=filebrowser/MVD/Jancar+-+Uvod+do+materialoveho+inzenyrstvi+kompozitu&sort=asc&order=Velikost>>
- [9] KOŘÍNEK, Zdeněk. *KOMPOZITY [online]*. *neuvedeno* [cit. 2010-11-26]. *Kompozity*. Dostupné z WWW: <<http://www.volny.cz/zkorinek/>>.
- [10] KREJČÍ, Ondřej. *PE-EVA Nanokompozity : Příprava,vlastnosti, použití*. Zlín, 2006. 34 s. Bakalářská práce. UTB Zlín.
- [11] SLOAN, Oliver *Unsaturated polyester resins. In Unsaturated polyester resins [online]*. *PlasticsEurope : PlasticsEurope*, 2010 [cit. 2010-11-29]. Dostupné z WWW: <<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics/unsaturated-polyester-resins.aspx>>.
- [12] LENFELD, Petr . *Část II - Zpracování plastů: [online]*. Liberec : *Fakulta strojní*, 2010. 112 s. *Skripta. Technická univerzita Liberec*. Dostupné z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/obsah.htm>.
- [13] DENKO, Showa. *SHP [online]*. 2006 [cit. 2010-11-29]. *Phenolic resin*. Dostupné z WWW: <<http://www.shp.co.jp/en/phenolics.htm>>.

- [14] BRADNA, Pavel *Kompozitní materiály*. In *Kompozitní materiály: Chemie, složení, vlastnosti* [online]. Praha: Lékařská fakulta, Karlova Universita, Praha, Česká republika, 2009 [cit. 2010-11-29]. Dostupné z WWW: <<http://che1.lf1.cuni.cz/html/Kompozity%202009%20cesky.pdf>>.
- [15] *Skleněné vlákno*. In *Skleněné vlákno* [online]. Boston: Free Software Foundation, 2002 [cit. 2010-11-30]. Dostupné z WWW: <<http://sklenene-vlakno.navajo.cz/>>.
- [16] *Carbon Fiber*. In *What is carbon fiber?* [online]. St. Louis: Zoltek Corporation, 2010 [cit. 2010-11-30]. Dostupné z WWW: <<http://www.zoltek.com/carbonfiber/>>.
- [17] BARIŠ, M. *Studium elektrických vlastností kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 34 stran.
- [18] OVŠÍK, J. *Studium elektrických vlastností nanokompozitu-bakalářská práce*. Brno, 2010. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Helena Polsterová, Csc. FEKT VUT v Brně.
- [19] ŠTROBLÍK, R. *Vliv vlhkosti na elektrické vlastnosti izolace Thermikanit*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. 53 stran.
- [20] BOČEK J., MENTLÍK V. *Aspekty užití nanokompozitových dielektrik – FEL ZČU Plzeň*
- [21] Tanaka, T. *Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties*. In *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*. roč. 12, č. 5. Říjen 2005. ISBN 1070-9878/05
- [22] http://www.npl.co.uk/upload/img_400/Highly_agglomerated_titanium_dioxide_nanoparticles.jpg
- [23] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=637254|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC&lang=null%3E
- [24] RÁČEK, T. *Dielektrické vlastnosti epoxidové pryskyřice plněné nanočásticemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 62 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Helena Polsterová, CSc.
- [25] SININGHA S., THOMAS J.M., *Dielectric properties of nanocomposites*. In *IEEE Transactions on dielectric and electrical insulation*. Bangalore, India, 2008, s. 12-23
- [26] Návod k megaohmmetru IM6