



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY

A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE EPOXIDOVÝCH ZALÉVACÍCH HMOT MODIFIKOVANÝCH NANOČÁSTICEMI

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF EPOXY POTTING RESINS MODIFIED WITH
NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jiří Lednický

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

BRNO 2024



Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Jiří Lednický

ID: 230493

Ročník: 3

Akademický rok: 2023/24

NÁZEV TÉMATU:

Příprava a charakterizace epoxidových zalévacích hmot modifikovaných nanočásticemi

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Připravte nanočásticemi plněné epoxidové hmoty a proměřte jejich dielektrické vlastnosti v tepelné a frekvenční závislosti. Při přípravě použijte nanočástice na bázi oxidu titaničitého. Distribuci částic ověřte pomocí enviromentálního elektronového mikroskopu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 5.2.2024

Termín odevzdání: 30.5.2024

Vedoucí práce: Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

doc. Ing. Pavel Šteffan, Ph.D.
předseda rady studijního programu

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

Tato bakalářská práce se zabývá nanokompozity tvořenými organickou maticí ve formě epoxidové pryskyřice a plnivem TiO_2 v krystalografickém uspořádání anatasu s rozměry v řádu desítek nanometrů. Práce je zaměřena na porozumění problematice nanokompozitů, shrnutí výsledků dalších studií, a především na výrobu a charakterizaci vzorků s nanočásticemi dispergovanými pomocí planetárního mlýnu. Dále byl analyzován vliv použitých nanočástic a disperze v planetárním mlýnu na dielektrické vlastnosti čisté epoxidové pryskyřice.

Klíčová slova

Nanokompozit, nanočástice, disperze, homogenizace, epoxidová pryskyřice, relativní permitivita, ztrátový činitel, elektrická pevnost, vnitřní rezistivita, planetární mlýn

Abstract

This bachelor's thesis focuses on nanocomposites composed of an organic matrix in the form of epoxy resin and TiO_2 filler in the anatase crystallographic structure with dimensions in the order of tens of nanometers. The work is aimed at understanding the issue of nanocomposites, summarizing the results of other studies, and especially at the production and characterization of samples with nanoparticles dispersed using a planetary mill. Furthermore, the effect of the used nanoparticles and dispersion in the planetary mill on the dielectric properties of pure epoxy resin was analyzed.

Keywords

Nanocomposite, nanoparticles, dispersion, homogenization, epoxy resin, relative permittivity, loss factor, electrical strength, internal resistivity, planetary mill.

Bibliografická citace

LEDNICKÝ, Jiří. Příprava a charakterizace epoxidových zalévacích hmot modifikovaných nanočásticemi. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/160245>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>Jiří Lednický</i>
VUT ID studenta:	<i>230493</i>
Typ práce:	<i>Bakalářská práce</i>
Akademický rok:	<i>2023/24</i>
Téma závěrečné práce:	<i>Příprava a charakterizace epoxidových zalévacích hmot modifikovaných nanočásticemi</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího závěrečné 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 závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné 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 části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 30. května 2024

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ladislavu Chladilovi, Ph.D. za účinnou pedagogickou a odbornou pomoc a další rady při zpracování mé bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Janu Matějovi za přínosné poznámky a doporučení při tvorbě práce, Zdeňkovi Lednickému za konzultace a rady při výrobě odlévací formy a Mgr. Janě Lednické za neutuchající podporu a stylistickou kontrolu.

V Brně dne: 15. prosince 2023

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM TABULEK.....	12
ÚVOD	13
1. EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE	14
1.1 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC.....	14
1.1.1 Vnitřní rezistivita	14
1.1.2 Relativní permitivita.....	15
1.1.3 Ztrátový činitel.....	16
1.1.4 Elektrická pevnost.....	17
1.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	18
1.2.1 Faktory ovlivňující vnitřní rezistivitu.....	18
1.2.2 Faktory ovlivňující relativní permitivitu	18
1.2.3 Faktory ovlivňující ztrátový činitel	18
1.3 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	19
2. NANOKOMPOZITY S EPOXIDOVOU PRYSKYŘICÍ	20
2.1 DISPERZE PLNIVA V NANOKOMPOZITU	20
2.1.1 Ultrasonická disperze	20
2.1.2 Planetární mlýn.....	24
2.1.3 Povrchová modifikace částic	27
2.1.4 Srovnání zmíněných metod.....	28
2.2 VLIV PLNIVA NA KOMPOZIT.....	30
2.2.1 SiO ₂	30
2.2.2 TiO ₂	34
2.2.3 ZnO	43
2.2.4 Srovnání efektu plniva na dielektrické vlastnosti nanokompozitů.....	48
3. PRAKTICKÁ ČÁST.....	51
3.1 VÝROBA ODLITKŮ.....	51
3.1.1 Navázení směsi.....	51
3.1.2 Mísení/mletí směsi.....	52
3.1.3 Odvzdušnění směsi	53
3.1.4 Odlévání a vytvrzování směsi.....	53
3.1.5 Optimalizace procesu odlévání.....	55
3.1.6 Výroba odlévací formy	56
3.2 MĚŘENÍ A ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ TEPLOTNÍCH ZÁVISLOSTÍ	58
3.2.1 Měření teplotní závislosti ztrátového činitele.....	60
3.2.2 Měření teplotní závislosti relativní permitivity	62
3.2.3 Měření elektrické pevnosti	63
3.3 MĚŘENÍ A ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ FREKVENČNÍCH ZÁVISLOSTÍ	64
3.3.1 Měření frekvenční závislosti ztrátového činitele	65
3.3.2 Měření frekvenčních závislostí relativní permitivity	72
3.4 POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ.....	76
4. ZÁVĚR.....	79

LITERATURA.....	80
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	83

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Teplotní závislost vnitřní rezistivity čisté pryskyřice (neat epoxy) v porovnání s několika epoxidovými nanokompozity [12]	15
Obrázek 2: Teplotní závislost relativní permitivity čisté epoxidové pryskyřice pro různé frekvence [11].	16
Obrázek 3: Teplotní závislost dielektrických ztrát čisté epoxidové pryskyřice při zohlednění různých frekvencí [11]	17
Obrázek 4: Porovnání účinku sonifikace na směs před a po odvzdušnění [19]	21
Obrázek 5: Vliv amplitudy a doby působení sonifikace na velikost aglomerátů částic [19]	22
Obrázek 6: Vliv objemu sonifikované látky na snižování velikost částic [19]	23
Obrázek 7: TEM snímky nanokompozitu (a) a agregátu krystalů TiO_2 nanočástic (b) [19].....	24
Obrázek 8: SEM snímek vzorku 1 [17]	25
Obrázek 9: SEM snímek vzorku 2 [17]	25
Obrázek 10: EDX mapování vzorku 2 [17]	26
Obrázek 11: SEM snímek vzorku 3 [17]	26
Obrázek 12: Porovnání disperze nanočástic SiO_2 s různou povrchovou úpravou: a) A200, b) R974, c) R805, d) R816 [22].....	28
Obrázek 13: Porovnání metod disperze částic a jejich kombinace [22].....	29
Obrázek 14: porovnání elektrické pevnosti kompozitů dle příměsí [9]	30
Obrázek 15: Porovnání ztrátového činitele kompozitů dle příměsí [9].....	31
Obrázek 16: Porovnání teplotních charakteristik relativní permitivity a procentuálních dielektrických ztrát čistého epoxidu v porovnání s kompozity při frekvenci 1 Mhz [11].....	32
Obrázek 17: Teplotní závislost relativní permitivity a procentuálních dielektrických ztrát nanokompozitů při různých frekvencích (A – nemodifikovaný SiO_2 , B – modifikovaný SiO_2) [11].....	33
Obrázek 18: Porovnání teplotních závislostí vnitřní rezistivity čisté pryskyřice a nanokompozitů s různě modifikovaným plnivem [22].....	34
Obrázek 19: Porovnání frekvenčních závislostí relativní permitivity kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice [13]	35
Obrázek 20: Model vrstvy na rozhraní s plnivem a slaběji vázané vrstvy polymerů v nanokompozitu [13]	35
Obrázek 21: Porovnání frekvenčních závislostí ztrátového činitele kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice [13]	36
Obrázek 22 Porovnání vnitřní rezistivity kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice [13].....	37
Obrázek 23: Porovnání elektrické pevnosti kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice při frekvenci 50 Hz [13]	38
Obrázek 24: Porovnání elektrické pevnosti kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice při frekvenci 60 Hz [14]	39
Obrázek 25: Závislost elektrické pevnosti kompozitů a čisté pryskyřice na tloušťce materiálu [14]	40
Obrázek 26: Porovnání elektrické pevnosti kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice za použití stejnosměrného proudu [14].....	40
Obrázek 27: Teplotní závislost vnitřní rezistivity nanokompozitů a čisté pryskyřice [17].....	41
Obrázek 28: Teplotní závislost relativní permitivity nanokompozitů a čisté pryskyřice [17]	41
Obrázek 29: Teplotní závislost ztrátového činitele nanokompozitů a čisté pryskyřice [17].....	42
Obrázek 30 Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity čisté epoxidové pryskyřice a nanokompozitů plněných ZnO [13].....	43
Obrázek 31: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity čisté epoxidové pryskyřice a nanokompozitů plněných ZnO na vyšším frekvenčním rozsahu [20]	44

Obrázek 32: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity nanokompozitů plněných ZnO a TiO ₂ při stejné úrovni plnění 0,1 % a 1 % [13].....	44
Obrázek 33: Porovnání frekvenční závislosti hodnoty ztrátového činitele čisté epoxidové pryskyřice a nanokompozitů plněných ZnO [13].....	45
Obrázek 34: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele čisté epoxidové pryskyřice a nanokompozitů plněných ZnO na vyšším frekvenčním rozsahu [20]	46
Obrázek 35: Porovnání vnitřní rezistivity čisté pryskyřice s nanokompozity a mikrokompozity o různém plnění [20]	47
Obrázek 36: Porovnání elektrické pevnosti čisté pryskyřice s nanokompozity a mikrokompozity o různém plnění [20]	48
Obrázek 37: Nanočástice TiO ₂ v krystalografickém uspořádání anatas	52
Obrázek 38: A) Spodní část formy, B) Spodní a horní část formy spojeny svorkami	53
Obrázek 39: Odlité vzorky vhodné k měření	54
Obrázek 40: Vzorky poškozené při výrobě A) příliš dlouhým vytvrzováním, B) překročením stanoveného množství urychlovače.....	55
Obrázek 41: Přístroj pro analýzu dielektrik	58
Obrázek 42: Teplotní závislost hodnoty ztrátového činitele měřených vzorků (detail).....	60
Obrázek 43: Teplotní závislost hodnoty ztrátového činitele měřených vzorků	60
Obrázek 44: Teplotní závislost hodnoty relativní permitivity měřených vzorků.....	62
Obrázek 45: Porovnání hodnot elektrické pevnosti měřených vzorků.....	63
Obrázek 46: RLCG-metr pro analýzu dielektrik.....	64
Obrázek 47: Frekvenční závislost hodnoty ztrátového činitele vzorku NER při různých teplotách.....	65
Obrázek 48: Frekvenční závislost hodnoty ztrátového činitele vzorku NER při různých teplotách (detail)	66
Obrázek 49: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 23 °C.....	67
Obrázek 50: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 23 °C (detail)	68
Obrázek 51: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 80 °C.....	69
Obrázek 52: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 80 °C (detail)	69
Obrázek 53: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 120 °C.....	70
Obrázek 54: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 120 °C (detail)	71
Obrázek 55: Frekvenční závislost relativní permitivity vzorku NER při různých teplotách	73
Obrázek 56: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity vzorků při teplotě 23 °C	73
Obrázek 57: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity vzorků při teplotě 80 °C	74
Obrázek 58: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity vzorků při teplotě 120 °C	75
Obrázek 59: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity vzorků při teplotě 120 °C	75
Obrázek 61: Porovnání hodnot ztrátového činitele z analyzátoru dielektrik a RLCG-metru (detail)	76
Obrázek 60: Porovnání hodnot ztrátového činitele z analyzátoru dielektrik a RLCG-metru.....	76
Obrázek 62: Porovnání hodnot relativní permitivity z analyzátoru dielektrik a RLCG-metru	77

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Hodnota příkonu přivedeného do směsi dle amplitudy sonifikace [19].....	22
Tabulka 2: Informace o povrchově upraveném plnivu [22].....	27
Tabulka 3: Druhy a velikost použitých plniv [9]	30
Tabulka 4: Srovnání výsledků probíraných studií (hodnoty udávají procentuální změnu vůči čisté pryskyřici) [9][11][13][20][22]	49
Tabulka 5: Průměrné tloušťky vzorků a jejich směrodatné odchylky.....	57
Tabulka 6: Naměřené hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity vzorků bez příměsí nanočástic.....	59
Tabulka 7: Naměřené hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity vzorků s příměsí nanočástic.....	59

ÚVOD

Epoxidová pryskyřice je již řadu let hojně užívána jako izolant a dielektrikum v elektrotechnických aplikacích. Využívá se především na zalévání transformátorů, zapouzdření a izolaci součástek a výrobu materiálů pro desky plošných spojů. S růstem nároků na dlouhodobou stabilitu dielektrických vlastností pryskyřice započaly snahy již dobré dielektrické vlastnosti pryskyřice zlepšit. Při výzkumu pryskyřic bylo zjištěno, že přidání některých druhů nanočástic v malém hmotnostním zastoupení může zajistit zlepšení dielektrických vlastností epoxidu, například relativní permitivity či ztrátového činitele. Nanočástice svým velkým celkovým povrchem přilnou k pryskyřici a společně tvoří nanokompozit. Ačkoli jsou zlepšení dielektrických vlastností většinou drobná, masivní nasazení těchto kompozitů přináší značné úspory způsobené prodlouženou životností a nižšími pracovními ztrátami. Odvětví zabývající se nanokompozity je stále poměrně mladé, tudíž je potřeba zaměřit se na vlivy druhu a velikostí částic a porozumět procesům, jež ovlivňují charakteristiky výsledných kompozitů.

Tato práce se bude zaměřovat na porozumění problematice, výrobu a měření dielektrických vlastností nanokompozitů. V teoretické části práce jsou zmíněny poznatky o samotné pryskyřici a dále se zabývá dielektrickými parametry zkoumaných látek, disperzí plniva v materiálu kompozitu a účinky jednotlivých plniv na dielektrické vlastnosti pryskyřice. Konečným výstupem této části je srovnání studií, využívajících různých plniv v několika úrovních hmotnostního zastoupení.

Praktická část se dále zabývá problematikou přípravy, odlévání, odplynění a vytvrzení epoxidové pryskyřice, mísením a disperzí plniv, optimalizací procesu výroby, výrobou odlévací formy a měřením dielektrických vlastností odlitků.

Bakalářská práce navazuje na práci Bc. Mockovčiaka, ve které se zabýval převážně metodou odlévání pryskyřice a disperze plniva pomocí planetárního mlýnu, a bude vycházet z jeho poznatků a užitých procesů výroby vzorku. Dále bude tato práce sloužit k ověření příznivého vlivu přidání nanočástic TiO_2 a mletí v planetárním mlýnu. Společně s nanokompozity bude zkoumán i vzorek čisté pryskyřice mletý v planetárním mlýnu stejným způsobem jako nanokompozitní směsi.

1. EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

Epoxidové pryskyřice jsou polymerní látky s řetězci obsahujícími více než jednu epoxidovou skupinu, a to buďto oxiranovou či ethylenoxidovou. Jedná se o bezbarvé až nažloutlé termosety, které se vyskytují v kapalně nebo pevně a křehké podobě. Díky svým vlastnostem, mezi které patří například skvělá přilnavost k mnoha jiným materiálům, minimální smrštění při vytvrzování a chemická odolnost, se za posledních sedmdesát let začala tato látka využívat v mnohých odvětvích [1].

Epoxidové pryskyřice jsou hojně využívány i v elektronice, a to převážně pro své vynikající izolační vlastnosti, vysokou mechanickou pevnost a odolnost vůči korozi [2]. Zde se využívají převážně na výrobu materiálu desek plošných spojů (FR4), zalévání transformátorů a zapouzdření elektronických součástek. Tímto je součástka chráněna před atmosférickými plyny, vlhkostí, rozpouštědly, otřesy, mikroorganismy, a hlavně dochází k elektrické izolaci od okolí. Dále lze tyto pryskyřice využít i v mikroelektronických aplikacích pro izolaci a zapouzdření těsně uspořádaných křehkých komponent, přičemž dojde dobrému přilnutí k součástkám i k substrátu [3].

1.1 Dielektrické vlastnosti epoxidových pryskyřic

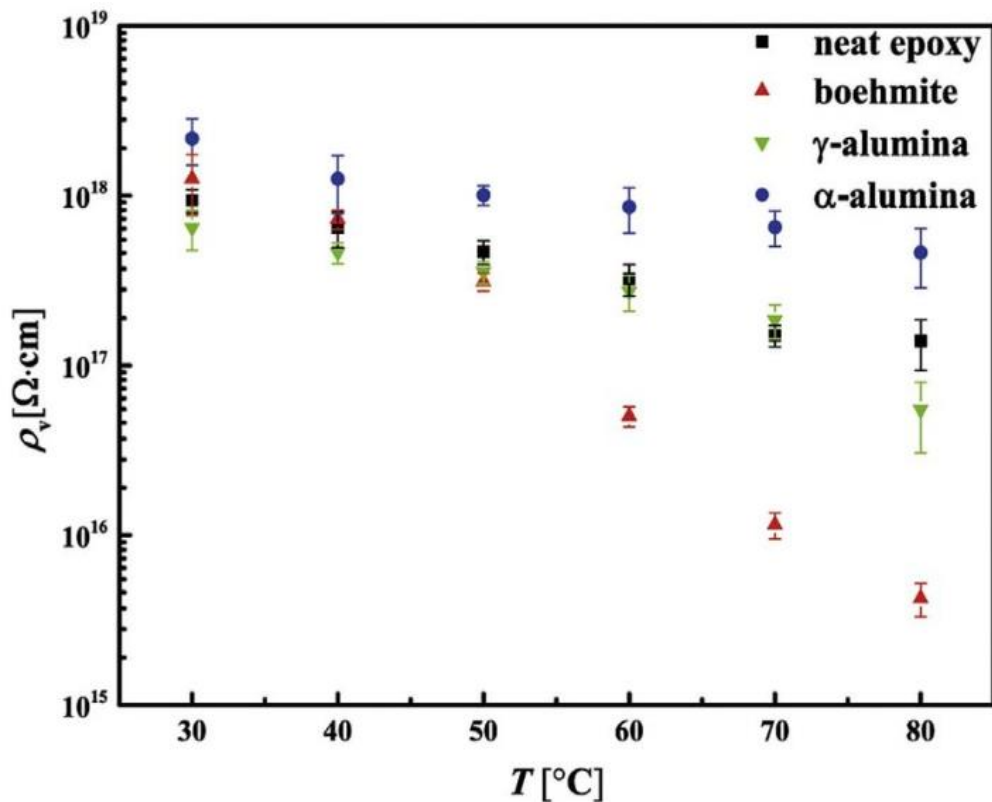
S epoxidovými pryskyřicemi užitými jako dielektrikum se vážou čtyři základní dielektrické parametry a to: vnitřní rezistivita, relativní permitivita (dříve nazývaná dielektrická konstanta), ztrátový činitel a elektrická pevnost [4].

1.1.1 Vnitřní rezistivita

Vnitřní rezistivita (označována jako ρ_V) udávána v jednotkách Ωm je definována jako poměr mezi stejnosměrným napětím mezi elektrodami, jež se dotýkají povrchu testovaného materiálu a celkovým proudem protékajícím materiálem [5].

Hodnota vnitřní rezistivity materiálu určeného pro izolační účely by měla dosahovat alespoň $10^{11} \Omega\text{m}$ při teplotě 25°C a $10^9 \Omega\text{m}$ při teplotě 125°C [4]. Čisté epoxidové pryskyřice bez příměsí mají typickou hodnotu vnitřní rezistivity $>10^{12} \Omega\text{m}$ [6].

Hodnotu vnitřní rezistivity (a ostatních veličin) epoxidové pryskyřice lze ovlivnit příměsí anorganického plniva o velikosti mikrometrů či nanometrů. Tyto příměsí mohou dielektrické vlastnosti materiálu ovlivnit jak pozitivně, tak i negativně, viz Obrázek 1. V tomto grafu je čistá pryskyřice srovnávána s nanokompozity plněnými boehmitem a oxidem hlinitým [12].

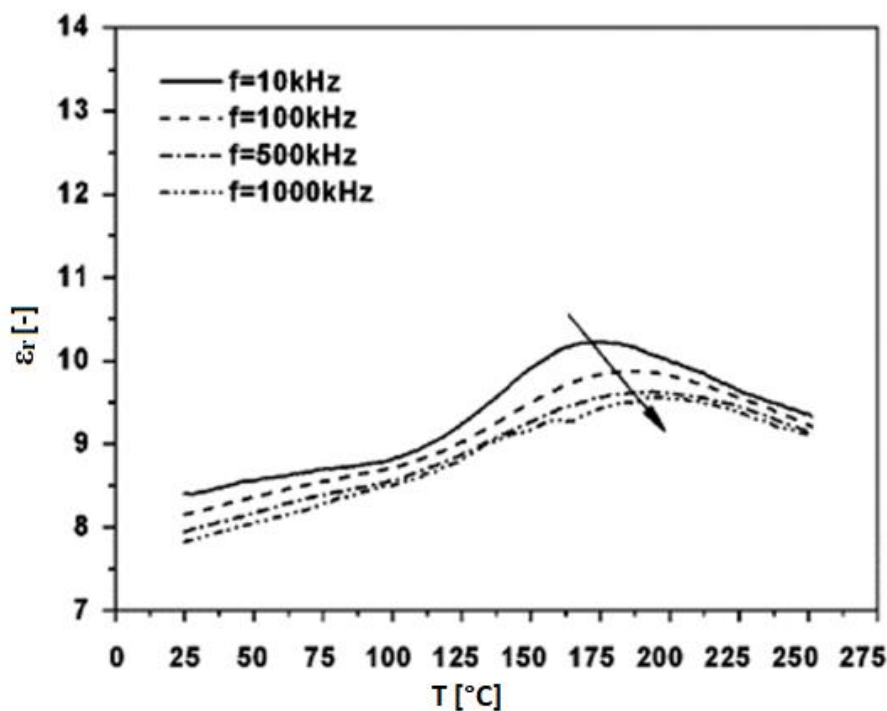


Obrázek 1: Teplotní závislost vnitřní rezistivity čisté pryskyřice (neat epoxy) v porovnání s několika epoxidovými nanokompozity [12]

1.1.2 Relativní permitivita

Relativní permitivita označována jako ϵ_r je bezrozměrnou veličinou, která vyjadřuje tendenci náboje atomů materiálu natáčet se (polarizovat) podle elektrického pole působícího na materiál. Jinými slovy tato veličina popisuje, jakým způsobem se bude materiál chovat v přítomnosti elektrického pole a jak bude dané pole materiálem ovlivněno [23].

Pro lepší představu o podstatě relativní permitivity lze uvést, že vyjadřuje kolikanásobně se zvýší kapacita kondenzátoru, v němž je jako dielektrikum využitý daný materiál oproti kondenzátoru, který jako dielektrikum využívá vakuum [4],[6]. Jelikož se jedná o veličinu vyjadřující poměr vůči vakuu, nemůže nabývat hodnot <1 [4].



Obrázek 2: Teplotní závislost relativní permitivity čisté epoxidové pryskyřice pro různé frekvence [11]

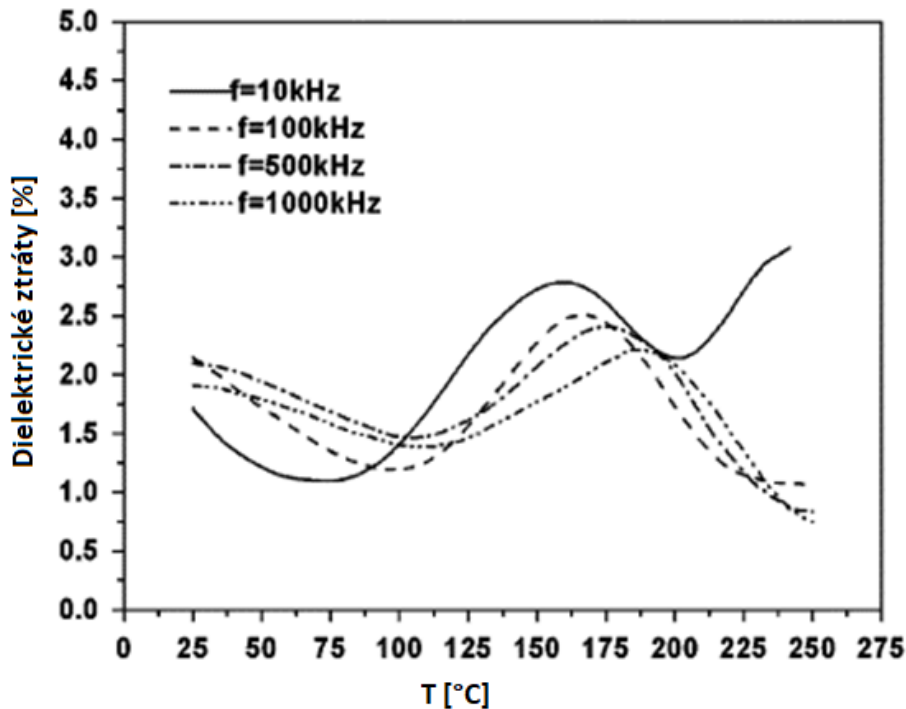
Jak je z obrázku zřejmé (Obrázek 2), hodnota relativní permitivity může být ovlivněna teplotou i frekvencí aplikovaného elektrického pole. Faktory, jež mohou hodnotu permitivity ovlivnit budou podrobněji popsány v další kapitole.

1.1.3 Ztrátový činitel

Ztrátový činitel (označovaný jako $\text{tg}\delta$) je bezrozměrnou veličinou, která vyjadřuje míru energetických ztrát, které se projeví přeměnou energie v teplo. Některé polymery mohou být pomocí těchto ztrát ve střídavém poli zahřívány natolik, aby došlo k jejich svaření [6].

Tyto ztráty jsou způsobeny nedokonalostí dielektrika. V případě ideálního dielektrika by byl v kondenzátoru fázový posun mezi proudem a napětím 90° , tudíž by byl ztrátový činitel nulový. V případě reálného dielektrika bude posun $<90^\circ$, tudíž ztrátový úhel δ bude nenulový [7].

Dle testu ASTM D150 se za běžnou hodnotu ztrátového činitele čisté epoxidové pryskyřice bez příměsí považuje $\leq 0,03$ při 1kHz a $\leq 0,05$ při 1MHz [4].



Obrázek 3: Teplotní závislost dielektrických ztrát čisté epoxidové pryskyřice při zohlednění různých frekvencí [11]

1.1.4 Elektrická pevnost

Elektrická pevnost (označována jako E_p) je schopnost dielektrika zachovávat své izolační schopnosti [7]. Lze ji definovat jako intenzitu elektrického pole při kterém dojde k pochybení materiálu a nastane průraz (izolant se v daném místě stane vodivým). Samotná hodnota se udává jako poměr průrazného napětí a tloušťky proraženého materiálu. Z toho vyplývá, že základní jednotkou této veličiny je V/m [6].

Běžná hodnota elektrické pevnosti čisté epoxidové pryskyřice je >500 V/mm při pokojové teplotě [4].

Dále můžou hodnotu elektrické pevnosti krom samotných materiálových vlastností dielektrika ovlivnit i jiné faktory, například stárnutí materiálu, vlhkost a teplota prostředí a tvar použitých elektrod [6].

1.2 Faktory ovlivňující dielektrické vlastnosti epoxidových pryskyřic

Z minulé části lze vyrozumět, že většina dielektrických vlastností závisí hlavně na chemické stavbě materiálu, avšak některé z nich jsou silně ovlivnitelné i jinými faktory. Mezi ty se řadí teplota, frekvence a stáří vzorku [4].

1.2.1 Faktory ovlivňující vnitřní rezistivitu

Z vnějších faktorů ovlivňuje vnitřní rezistivitu převážně teplota. Se stoupající teplotou rezistivita klesá, což znamená, že se zhoršují izolační schopnosti materiálu. K tomuto jevu dochází převážně kvůli překonání teploty skelného přechodu materiálu. Po překonání této teploty se monomery mezi řetězci polymerů pohybují vysokou rychlostí, což může ovlivnit i jiné vlastnosti pryskyřice [4].

1.2.2 Faktory ovlivňující relativní permitivitu

Vysoká teplota ovlivní relativní permitivitu obdobně negativně. Při pokojové teplotě dosahuje čistá pryskyřice hodnoty 3,49, při 100 °C 4,55 a při 150 °C 5,8 [4]. K tomuto nárůstu dochází, protože zvýšený tepelný pohyb molekul v materiálu způsobuje vyšší úroveň polarizace. Oproti vnitřní rezistivitě je relativní permitivita také silně ovlivněna frekvencí aplikovaného elektrického pole. Na rozdíl od tepelné závislosti se relativní permitivita s rostoucí frekvencí snižuje, což je dáno snižující se odezvou vázaných nábojů uvnitř materiálu na rostoucí kmitočty, a tedy snižující se úrovní polarizovatelnosti. Při nízkých frekvencích dochází k pomalé změně polarity, tudíž mají molekuly dostatek času být plně polarizovány. Při vysokých frekvencích dochází k rychlým změnám polarity elektrického pole a vázané náboje (molekuly) nemají dostatek času být plně polarizovány, tudíž dochází k postupnému snížení relativní permitivity [8]. Jako výsledek tohoto procesu lze pozorovat, že se relativní permitivita epoxidu (při pokojové teplotě) při přechodu z 60 Hz na 1MHz snižuje z 3,49 na 3,33 [4].

1.2.3 Faktory ovlivňující ztrátový činitel

I ztrátový činitel je ovlivněn teplotou a frekvencí (viz Obrázek 3). S rostoucí teplotou se hodnota ztrátového činitele výrazně mění. V některých teplotách nabývá lokálních minim či maxim, avšak při frekvenci 10 Hz celkově stoupá. Vliv frekvence je rovněž výrazný, při vyšších frekvencích je účinek teploty o něco potlačen a hodnota ztrátového činitele se pohybuje v menším rozsahu. Dále je zřejmé, že s rostoucí frekvencí dochází ke snížení špičkové hodnoty a k jejímu posunutí k vyšším teplotám [11].

1.3 Dielektrické vlastnosti nanokompozitů

Změna dielektrických vlastností nanokompozitů oproti čisté pryskyřici nastává díky vysokému celkovému povrchu nanočástic plniva. Jak vyplývá z minulých kapitol, ideální nanokompozit by měl v důsledku přítomnosti nanočástic vykazovat nižší relativní permitivitu a ztrátový činitel, a naopak vyšší elektrickou pevnost a vnitřní rezistivitu. V reálných případech však častěji dochází ke zlepšení některých vlastností a zhoršení jiných. Mezi takovéto případy patří například kompozit užívající plnivo SiO_2 , pomocí kterého došlo ke značnému snížení ztrátového činitele, na druhou stranu však stoupla hodnota relativní permitivity o více než 30 % [11]. Dalším podobným případem byly nanokompozity s plnivem tvořeným částicemi TiO_2 , kdy došlo ke snížení permitivity a ztrátového činitele, ale zároveň byla snížena i vnitřní rezistivita a elektrická pevnost [13]. Více informací o těchto kompozitech bude v následujících kapitolách

2. NANOKOMPOZITY S EPOXIDOVOU PRYSKYŘICÍ

Během hojného užívání epoxidových pryskyřic v průmyslu bylo i přes jejich skvělé izolační schopnosti zjištěno několik nedostatků, například částečný výboj či degradace s věkem. Tudíž se hledaly nové způsoby, jak zlepšit dielektrické a izolační vlastnosti pryskyřic [9].

Jedním z řešení tohoto problému jsou nanokompozity, směsi tvořené maticí (v tomto případě epoxidovou pryskyřicí) a plnivem s částicemi menšími než 100 nm [10]. Přidáním správného plniva o těchto rozměrech lze dosáhnout zlepšení dielektrických vlastností pryskyřice. V důsledku velice vysokého celkového povrchu takto malých částic stačí oproti mikrokompozitům (s řádově většími částicemi) menší procentuální množství plniva [9].

2.1 Disperze plniva v nanokompozitu

Nanokompozity mají oproti mikrokompozitům výhodu ve svém vysokém celkovém povrchu. Nanočástice použité jako plniva mají řádově menší střední velikost než mikroskopická plniva, tudíž je celkový povrch všech nanočástic výrazně větší než celkový povrch mikročástic (při stejném hmotnostním poměru plniva ku matici). O tuto výhodu však mohou snadno přijít v důsledku aglomerace částic, kdy dochází ke shlukování částic, což způsobí snížení povrchu, který je v přímém styku s organickou maticí. V případě silné aglomerace se shluky nanočástic začnou chovat jako jednotlivé mikročástice. Pro zajištění homogenního rozložení jednotlivých nanočástic je tedy třeba zvolit vhodnou metodu disperze [15][16].

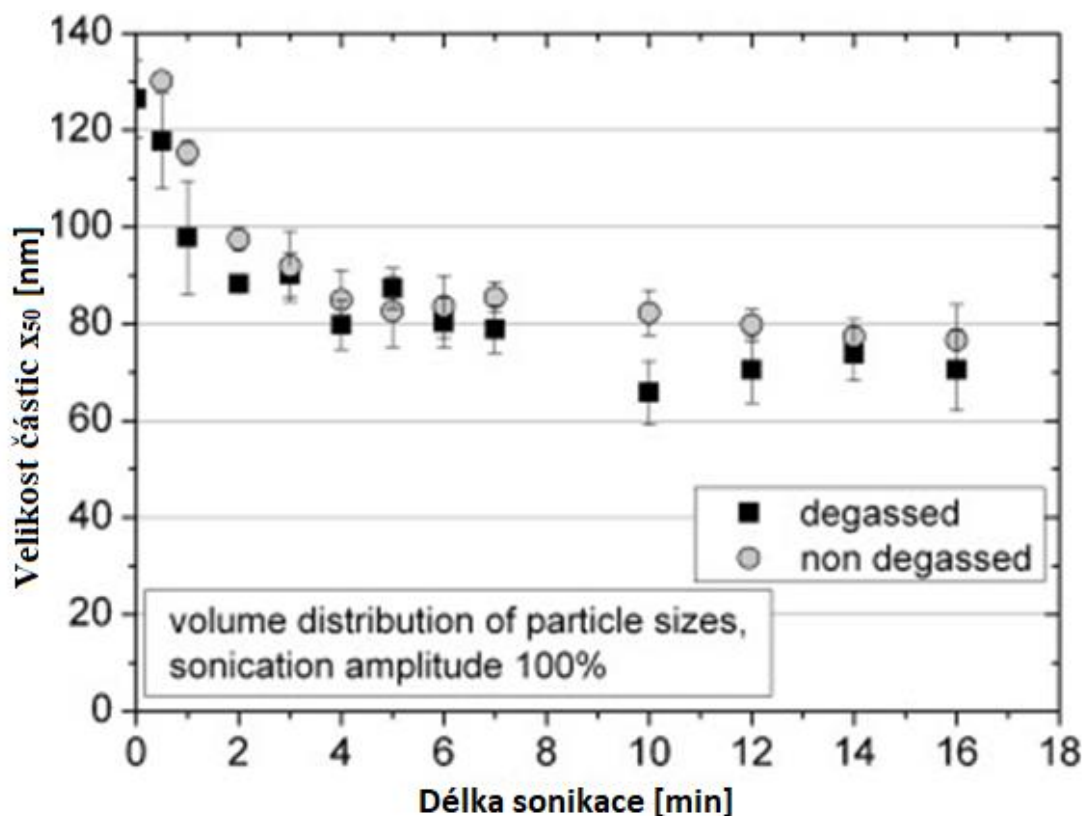
Mezi tyto metody patří například rozmělnění a homogenizace pomocí planetárního mlýnu, rozbíjení shluků částic a jejich rozprostření užitím ultrazvukové sondy a povrchová modifikace částic plniva, která mimo disperzi může zlepšit i propojení s pryskyřicí a následně i její dielektrické vlastnosti.

2.1.1 Ultrasonická disperze

Další metodou užívanou pro disperzi nanočástic v kompozitu je ultrasonická disperze. Principem funkce tohoto procesu je vysílání intenzivních ultrazvukových vln do směsi pryskyřice a plniva v kapalném stavu, což ve směsi vytváří kavitační bubliny. Během několika cyklů sonifikace dochází k rozměrovému zvětšení těchto bublin, až do konečné prahové velikosti, po jejímž překročení nastává imploze. Imploze vyvolává dosti extrémní lokální podmínky, při kterých je daná oblast („hot-spot“) vystavena velice vysokým teplotám a tlaku. V místě hot-spotu lze pomocí výše zmíněných extrémních podmínek dosáhnout rozbití aglomerátů nanočástic. Tlakové vlny šířící se od hot-spotů dále napomáhají disperzi nanočástic [19].

Prahová velikost tvořených kavitačních bublin je dále ovlivněna několika faktory, mezi něž patří teplota a viskozita směsi, či její povrchové napětí. Pro kvalitní užití ultrazvukových vln je potřeba v některých případech tyto vlastnosti upravit. Například pro velmi viskózní epoxidovou pryskyřici je nutné směs zahřát, a tak snížit její viskozitu, aby byla ultrazvuková sonda schopna vibrovat na rezonanční frekvenci. Na druhou stranu je potřeba při sonifikaci směs externě chladit, aby nedošlo k tepelné degradaci pryskyřice vlivem extrémních teplot hot-spotů. Vliv této degradace byl zaznamenán ve studii, kdy vzorek promíchávaný 10 minut vykazoval mnohem slabší mechanické vlastnosti nežli vzorek, který byl míchán jen 5 minut. I přes lepší distribuci nanočástic se vliv tepelné degradace na mechanických vlastnostech vzorku jasně projevil [19].

Vliv několika dalších parametrů ultrasonické disperze byl popsán autorkou Birgit Bittman ve článku časopisu *Ultrasonics Sonochemistry*. Pro měření byla použita pryskyřice na bázi bisfenolu A a plnivo tvořené částicemi TiO_2 s průměrem přibližně 10 nm. Pro sonifikaci byla použita vysoce intenzivní 20kHz ultrazvuková sonda, zatímco nádoba se směsí byla externě chlazená v ledové lázni. Prvním bodem měření bylo porovnání vlivu sonifikace na směs před a po odvzdušnění [19].



Obrázek 4: Porovnání účinku sonifikace na směs před a po odvzdušnění [19]

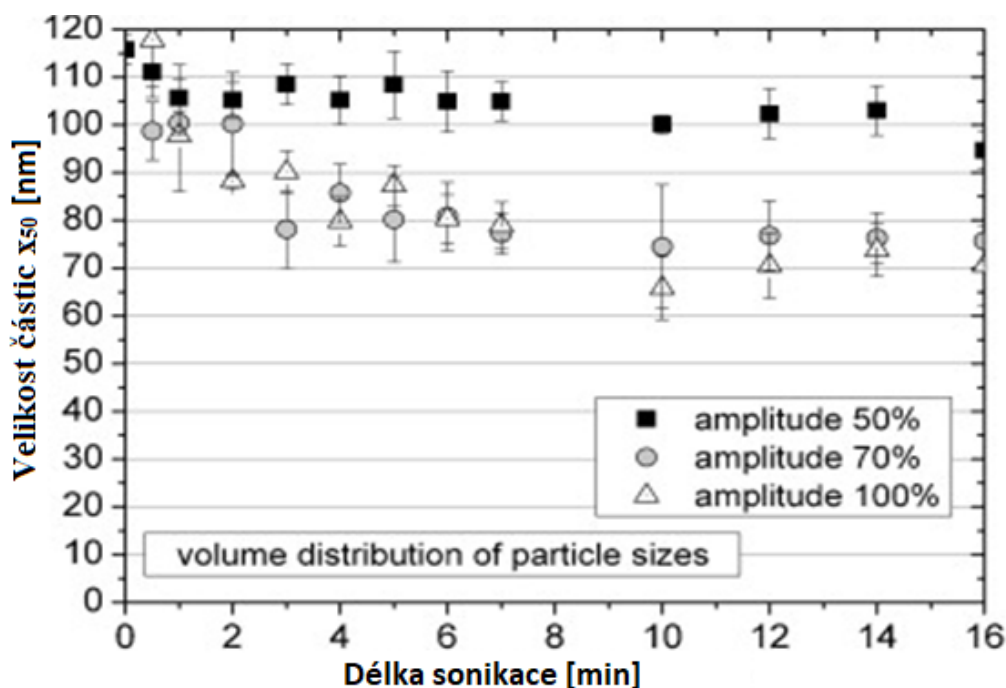
Velikost x_{50} udává, že 50 % částic dosahuje menších nebo stejných rozměrů v porovnání s uvedenou hodnotou v grafu [19].

Směsi obsahující plyn (například vzduch) jsou při sonifikaci náchylnější k vytvoření kavitačních bublin, což napomáhá disperzi. Na druhou stranu v důsledku přítomnosti vzduchu dochází k vytvoření dalších plynových bublin, které mají za následek snížení míry plynutí směsi. Z porovnání na grafu (viz Obrázek 4) je zřejmé, že řádnější disperze bylo takřka na celém rozsahu dosaženo při použití odvzdušněné směsi. Bylo zjištěno, že na lepších výsledcích se podílela především vyšší schopnost materiálu plynout a prudší proces imploze kavitačních bublin. V neodvzdušněné směsi se sice nacházelo více kavitačních bublin, avšak jejich imploze byla tlumena přítomností plynu, což značně uškodilo kvalitě disperze. Z těchto důvodů bylo pro další měření vždy použito odvzdušněné směsi [19].

Dále byl zkoumán vliv amplitudy sonifikace, která je spjatá s příkonem tepelné energie do směsi.

Tabulka 1: Hodnota příkonu přivedeného do směsi dle amplitudy sonifikace [19]

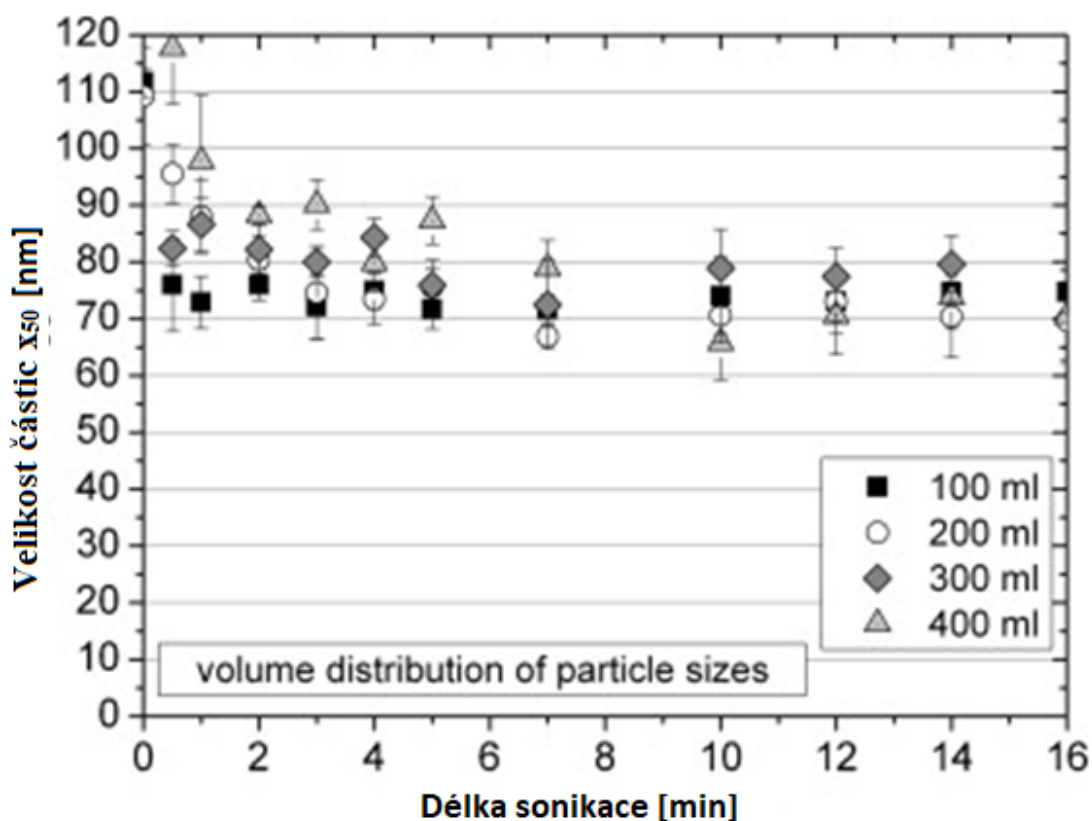
Amplitude	50%	70%	100%
$P(W)$	73±8	175±18	219±23



Obrázek 5: Vliv amplitudy a doby působení sonifikace na velikost aglomerátů částic [19]

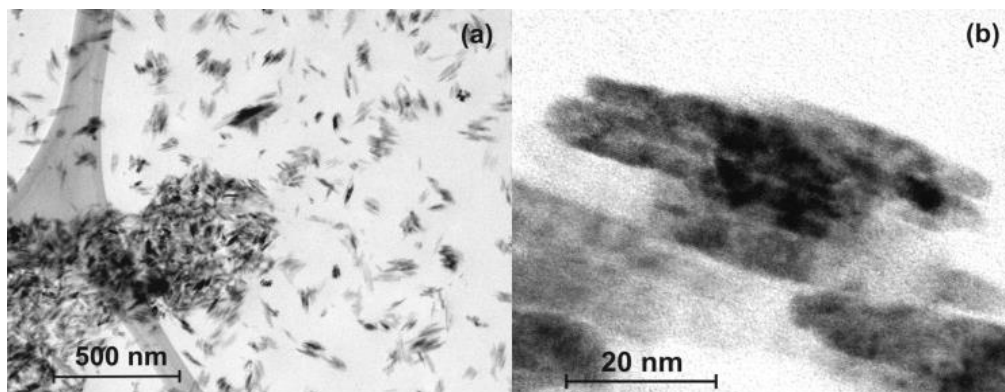
Z výsledků měření (Obrázek 5) lze jasně určit, že amplituda 50 % není dostatečná, protože velikost aglomerátů i po šestnácti minutách klesla jen o 17 %. Účinek 70% amplitudy byl již o dost znatelnější, velikost aglomerátů částic klesla o 34 %. Dle očekávání bylo dosaženo nejmenší velikosti částic při užití 100% amplitudy, kdy došlo ke snížení rozměrů o 38 %. Rozdíl mezi 50 % a 70 % je mnohem znatelnější, než rozdíl mezi 70 % a 100 %, což odpovídá příkonu popsanému v tabulce 1. Při vyšších amplitudách dochází k interakci mezi kavitačními bublinami v blízkosti ultrazvukové sondy a vysílanými ultrazvukovými vlnami, což snižuje efektivitu kavitací. Dále bylo zjištěno, že pro danou amplitudu sonifikace existuje minimální rozměr aglomerátů částic, kterého bylo dosaženo přibližně v čase 10 minut. Delší doba sonifikace již na rozměr nemá vliv [19].

Dále bylo zjištěno, že na úroveň disperze částic má vliv i objem sonifikované látky.



Obrázek 6: Vliv objemu sonifikované látky na snižování velikost částic [19]

Měřením bylo zjištěno, že pro dosažení minimální velikosti částic 100ml vzorku stačí 2 až 3 minuty, pro 200 ml je tato doba přibližně dvojnásobná (viz Obrázek 6). U nejobjavnějšího vzorku činila tato doba přibližně 10 minut. Výsledky prokázaly, že potřebná doba sonifikace pro dosažení minimální velikosti částic proporcčně roste s objemem sonifikované látky. Pro kontrolu kvality výsledné disperze byly pořízeny TEM snímky [19]



Obrázek 7: TEM snímky nanokompozitu (a) a agregátu krystalů TiO_2 nanočástic (b) [19]

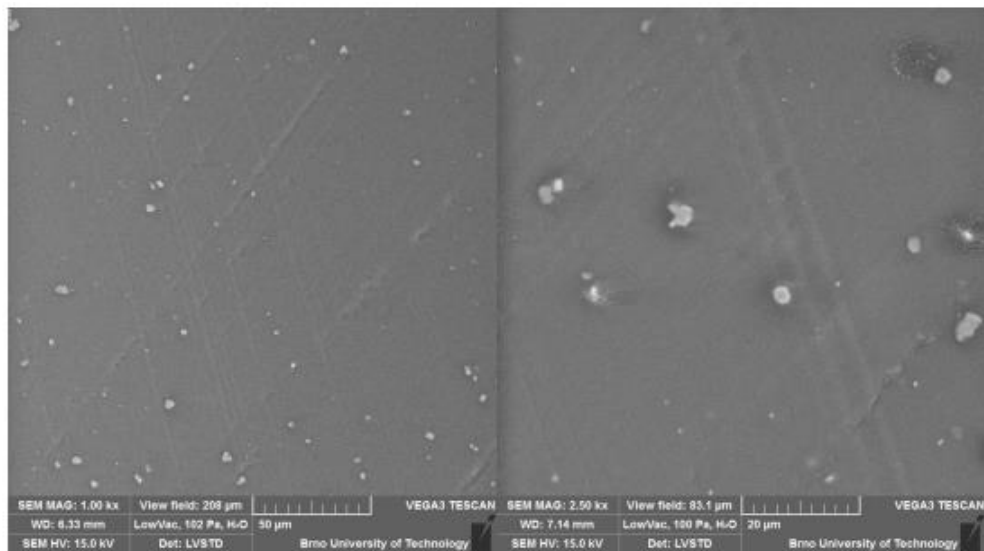
Jak lze vidět v části (a) v kompozitu stále přebývají dosti rozměrné aglomeráty částic (viz Obrázek 7). Z toho lze vyvodit, že příkon ultrasonické sondy nebyl dostatečný. Mezi jednotlivými aglomeráty byly nanočástice dostatečně oddělené a homogenně rozprostřené. V sekci (b) lze vidět agregáty krystalů, které jsou vázány iontovou vazbou, kterou nelze rozdělit běžnými způsoby disperze. Ty jsou totiž vhodné převážně pro rozdělení aglomerátů vázaných Van-Der-Waalsovými vazbami [19].

2.1.2 Planetární mlýn

Funkce planetárního mlýnu spočívá v otáčení disku v jednom směru a nádoby s materiálem ve druhém. Tímto opačným otáčením se docílí dodatečného urychlení mlecích koulí v nádobě pomocí odstředivých a Coriolisových sil. Mletí je tak docíleno třením a narážením mlecích koulí o sebe či o stěnu nádoby. Planetární mlýn je použitelný pro rozmělnění měkkých i tvrdých materiálů a dále i pro promíchání a homogenizaci směsí [18].

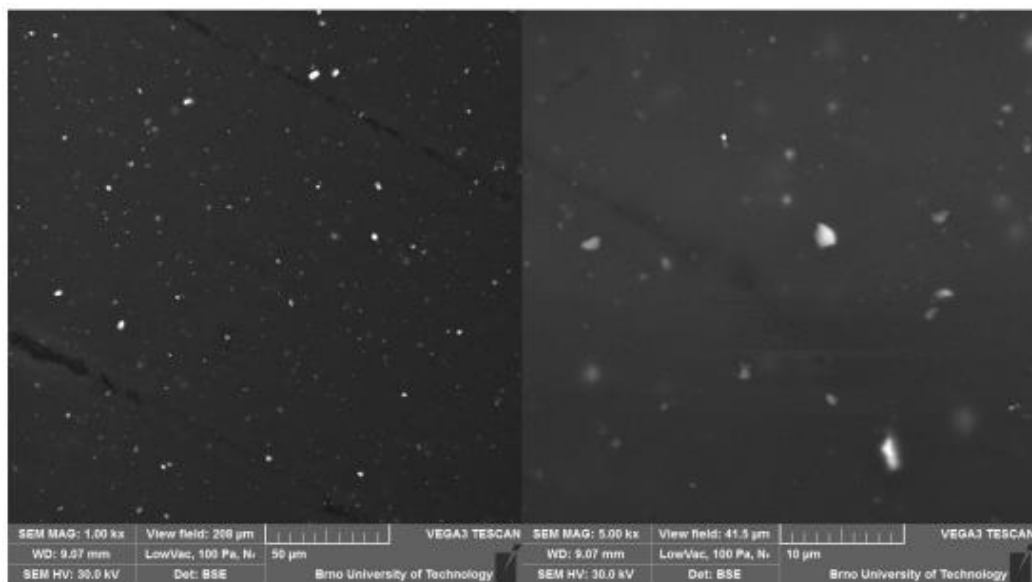
Právě pro promíchání a homogenizaci nanokompozitního materiálu z epoxidové pryskyřice a nanočástic TiO_2 byl použit planetární mlýn firmy FRITSCH v předešlé práci [17], na kterou tato práce navazuje. Při přípravě vzorku s hmotnostním plněním 1 % plniva byly otestovány tři procesy míchání.

- Vzorek 1 byl v mlýně promíchán ve dvou cyklech, kdy byl v jednotlivých cyklech 5 minut promícháván pomocí keramických mlecích koulí o průměru 10 mm s rychlostí 500 ot/min a poté 5 minut odpočíval [17].
- Vzorek 2 byl v mlýně promíchán opět ve dvou cyklech, kdy byl v jednotlivých cyklech 5 minut promícháván pomocí keramických mlecích koulí o průměru 3 mm s rychlostí 900 ot/min a poté 10 minut odpočíval [17].
- Vzorek 3 byl v mlýně promíchán v pěti cyklech, kdy byl v jednotlivých cyklech 10 minut promícháván pomocí keramických mlecích koulí o průměru 3 mm s rychlostí 600 ot/min a poté 10 minut odpočíval [17].



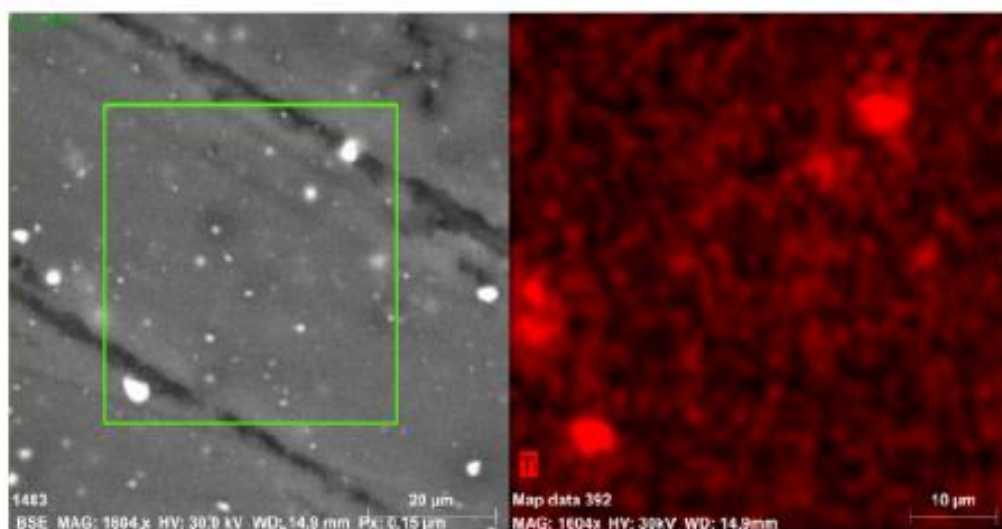
Obrázek 8: SEM snímek vzorku 1 [17]

Z SEM snímku prvního vzorku (Obrázek 8) je zřejmé, že celková doba míchání 10 minut není dostatečná. Světlé kousky na snímcích jsou aglomeráty částic o velikosti dosahující až 2 µm. Kromě shluků částic se v prostoru materiálu nejspíše nacházejí i částice o požadované velikosti (v řádu desítek nm), ty však nelze, vzhledem k nedostatečnému zvětšení použitého SEM mikroskopu, spatřit [17].



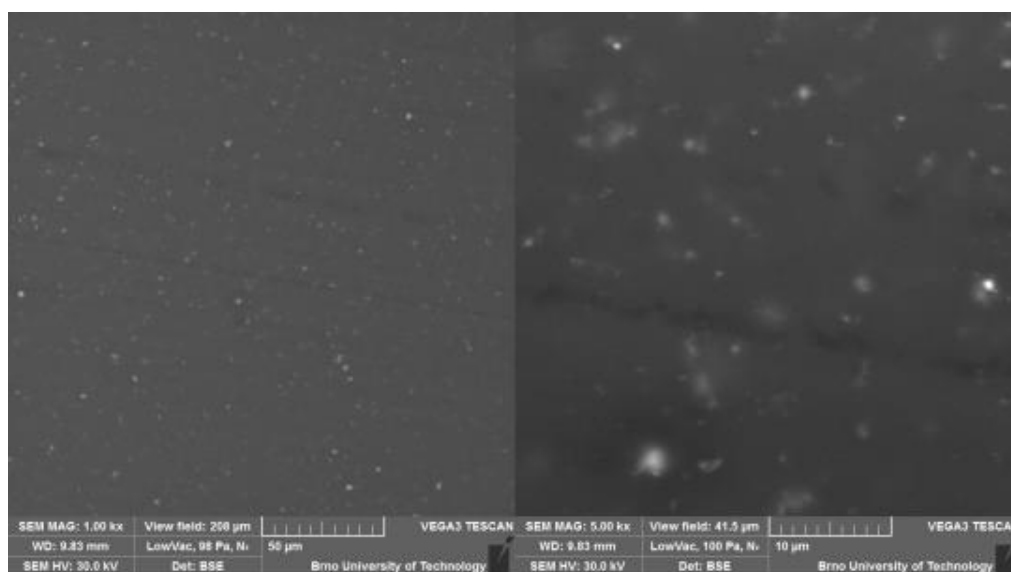
Obrázek 9: SEM snímek vzorku 2 [17]

Oproti prvnímu vzorku došlo v tomto případě k důkladnější homogenizaci materiálu (viz Obrázek 9). Aglomerované shluky jsou rozměrově menší a méně časté. Dále byl u tohoto vzorku pořízen i snímek pomocí EDX (energy dispersive X-ray) mapování (viz Obrázek 10), který červenou barvou vyznačuje přítomnost nanočástic titanu [17]. Ze snímků je patrné, že v epoxidu jsou stále aglomeráty částic, nicméně oxid titaničitý je rozprostřen v celém objemu epoxidu.



Obrázek 10: EDX mapování vzorku 2 [17]

I přes zdánlivě kvalitní disperzi a homogenizaci nanočástic v kompozitu, dosahoval tento vzorek zdaleka nejhorších výsledků ve všech provedených měřeních dielektrických parametrů. Tyto výsledky byly vysvětleny degradací pryskyřice teplem, které vzniklo třením a nárazy mlecích koulí při velmi rychlém míchání (900 ot/min) [17].



Obrázek 11: SEM snímek vzorku 3 [17]

V porovnání s předešlými vzorky způsobilo delší míchání třetího vzorku o dost homogennější rozprostření plniva a zabránilo vzniku větších aglomerátů částic (viz Obrázek 11). Z následných měření dosahoval tento vzorek zpravidla nejlepších výsledků [17].

Podobných výsledků bylo dosaženo i ve studii autora Lingyun Zhou zveřejněné v časopise *Patricuology*. V této studii bylo pomocí planetárního mlýnu dosaženo zmenšení velikosti aglomerátů částic SiO₂ v butylacetátu [24].

2.1.3 Povrchová modifikace částic

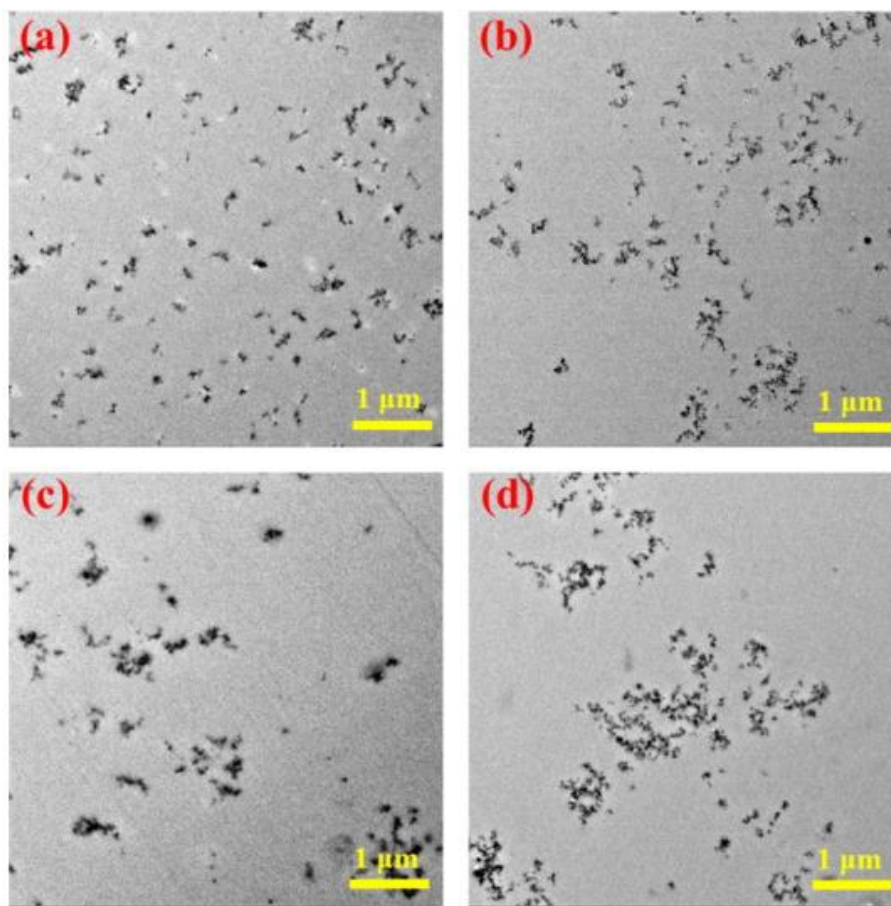
Další metoda zajištění disperze částic v materiálu kompozitu je povrchová úprava částic plniva. Úprava povrchu částic může být vykonána pomocí mnohých organických funkčních skupin, mezi které patří například alkoholy, aminy a kyseliny (sulfonová, karboxylová) [21]. Účinkem různých povrchových úprav nanočástic SiO₂ na disperzi plniva se podrobně zabývala např. studie zveřejněná v časopisu *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [22].

Matricí pro testované vzorky tvořila epoxidová pryskyřice ER113 s tvrdidlem na bázi anhydridů EH314. Jako plnivo byly využity čtyři druhy SiO₂ nanočástic o shodné velikosti částic 12 nm, lišící se povrchovou úpravou [22].

Tabulka 2: Informace o povrchově upraveném plnivu [22]

Název	Celkový povrch [m ² /g]	Povrchová úprava
A200	200 ± 25	Hydroxyl
R974	170 ± 20	Dimethyldichlorsilan
R805	150 ± 25	Octyltriethoxysilan
R816	190 ± 20	Hexadecyltrimethoxysilan

Vzorek A200 je povrchově neupravené plnivo, zbylé vzorky jsou povrchově modifikované částice SiO₂ na bázi A200. Před mechanickým vmíšením do epoxidové pryskyřice byly všechny vzorky 24 hodin vysoušeny ve vakuové peci o teplotě 120 °C [22].



Obrázek 12: Porovnání disperze nanočástic SiO₂ s různou povrchovou úpravou: a) A200, b) R974, c) R805, d) R816 [22]

Ze snímků (Obrázek 12) vyplývá, že nejméně žádaných výsledku dosáhl vzorek R816, u kterého nejsou částice vhodně rozprostřeny ani odděleny. Jedná se o povrchovou úpravu zajišťující nižší polaritu částic, což způsobuje zhoršení kompatibility s epoxidovou matricí a v důsledku i nižší úroveň disperze částic. Z obdobného důvodu bylo dosaženo pozitivnějších výsledků u vzorku A200, jehož částice vykazují vysokou polaritu [22].

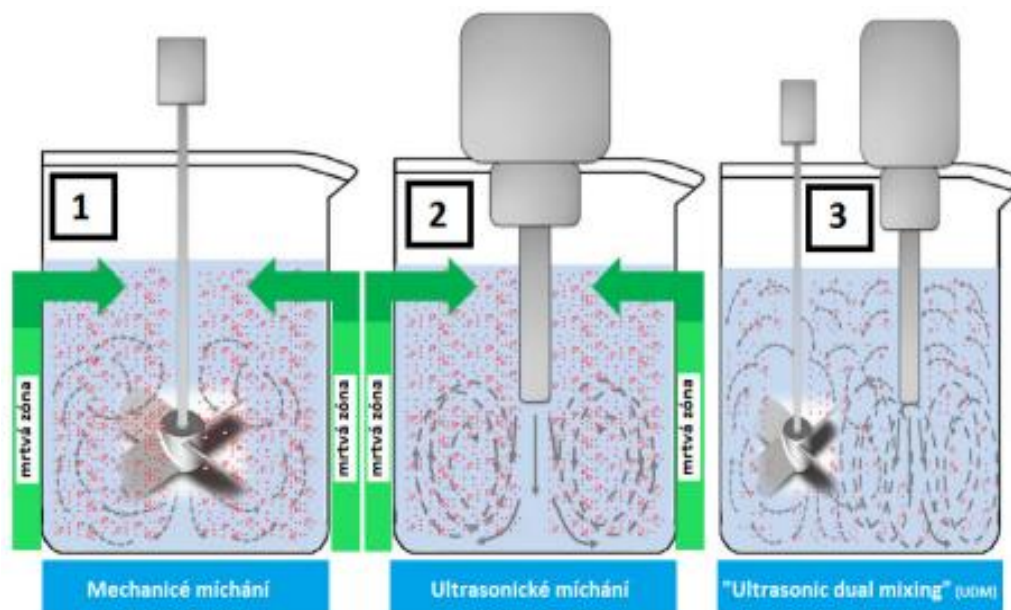
U vzorků s modifikovaným povrchem bylo dosaženo dostatečné disperze, aby v následných testech dosáhly vyšší hodnoty vnitřní rezistivity než čistá pryskyřice či nanokompozity plněné neupraveným plnivem. Tyto testy budou diskutovány v kapitole o plnivu SiO₂.

2.1.4 Srovnání zmíněných metod

Jak bylo popsáno v této kapitole, je pro výrobu kvalitního nanokompozitu zapotřebí dosáhnout vysoké úrovně disperze částic a jejich homogenního rozprostření v celém objemu materiálu. Jednotlivé metody disperze však vyžadují jiné podmínky a mají různé silné a slabé stránky.

- Ultrazvuková disperze:
Metoda byla schopna dosáhnout požadovaného zmenšení rozměrů aglomerátů částic relativně rychle (přibližně 10 minut), avšak je potřeba směs prvně zahřát, aby došlo ke snížení viskozity směsi, a následně externě chladit, aby nenastala degradace pryskyřice. Tuto metodu lze dále použít jen k disperzi aglomerátů nanočástic v roztoku, popřípadě v jiném kapalném médiu.
- Disperze v planetárním mlýnu:
Mletí částic v planetárním mlýnu je rovněž vhodné k účinné disperzi aglomerátů. Tento proces však vyžaduje mnohem více času v porovnání s ultrazvukovou disperzí (přibližně 2 hodiny). Dále je třeba dbát zřetel na rychlost otáček planetárního mlýnu. Působením třecích sil může být při vyšších otáčkách dosaženo takového tepla, že dojde k degradaci směsi. Oproti ultrazvukové disperzi lze tuto metodu užít i na suché částice mimo kapalnou složku.
- Povrchová úprava částic:
Na rozdíl od mechanického odstranění aglomerátů funguje povrchová úprava na principu ošetření částic určitou organickou látkou, což zajistí vhodnější přilnutí k pryskyřici. Tato metoda je často užívána ve spolupráci s dalšími metodami.

Popsané metody mohou samy o sobě zajistit dostatečnou disperzi plniva, jak tomu bylo v případě předchozí práce [17]. Vhodnějším přístupem je však kombinace těchto metod, díky čemuž může být využito silných stránek jednotlivých postupů (viz Obrázek 13). Jednou z metod je kombinace mechanického míchání směsi za současného působení ultrazvukové sondy. Tímto způsobem došlo k eliminaci míst, jež zaznamenávala nejnižší úroveň promíchávání. Takováto místa směsi se nazývají mrtvé zóny [22].



Obrázek 13: Porovnání metod disperze částic a jejich kombinace [22]

2.2 Vliv plniva na kompozit

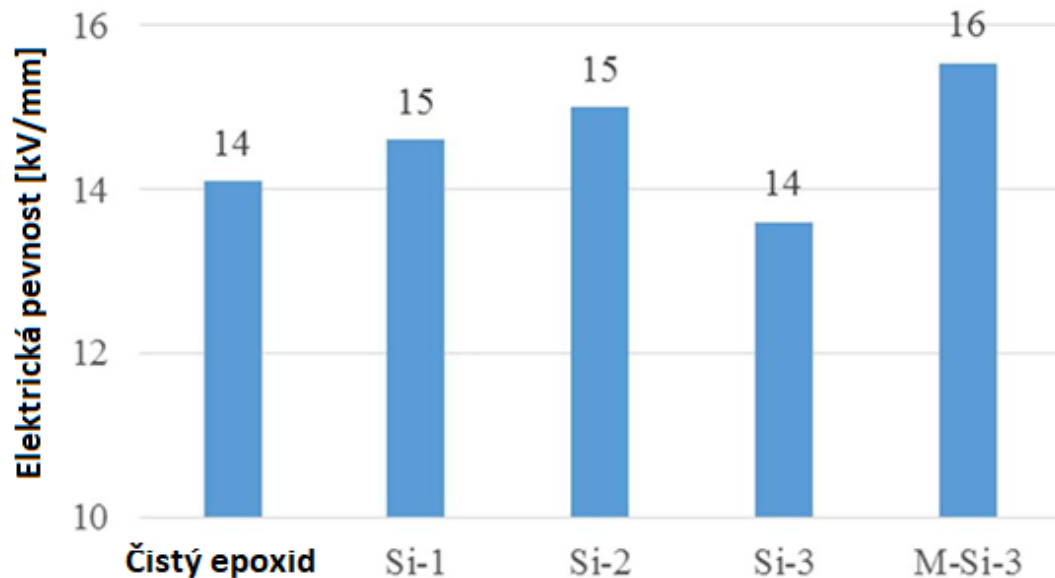
2.2.1 SiO₂

Kompozity epoxidové pryskyřice a oxidu křemičitého jsou v elektroprůmyslu hojně využívány k izolaci vedení, výrobě vysoce výkonných kondenzátorů a zapouzdřování elektrických součástí [22].

Hodnoty dielektrických veličin nanokompozitů epoxidu s příměsí SiO₂ v porovnání s čistou pryskyřicí a mikrokompozity obdobného složení ukázala studie Sagara Patela. V této studii bylo připraveno několik kompozitních vzorků, přičemž všechny sdílely stejnou matici tvořenou epoxidovou pryskyřicí na bázi bisfenolu A pro elektrikářské potřeby, tvrdidlem na bázi karboxylových anhydridů a urychlovače. Rozdílem byla velikost a úprava plniva, jak je popsáno v následující tabulce (Tabulka 3). U všech vzorků tvořila plniva 5 % hmotnosti kompozitu. Jako první proběhlo měření elektrické pevnosti a ztrátového činitele těchto vzorků (viz Obrázek 14 a Obrázek 15) [9].

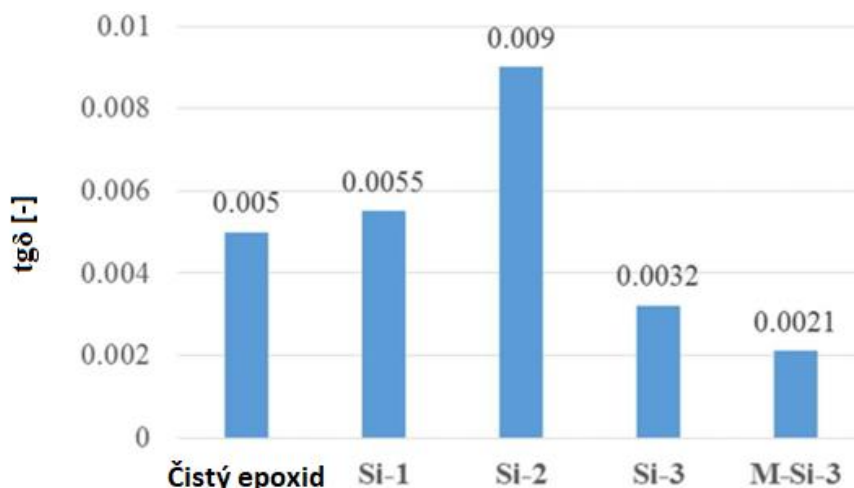
Tabulka 3: Druhy a velikost použitých plniv [9]

Použitá nanočástice	Velikost nanočástice	Modifikace
SiO ₂ (Si-1)	5-10 μm	-
SiO ₂ (Si-2)	10-70 nm	Sodíkem
SiO ₂ (Si-3)	7 nm	-
Modifikovaný SiO ₂ (M-Si-3)	7 nm	Silanem



Obrázek 14: porovnání elektrické pevnosti kompozitů dle příměsi [9]

Z výsledku měření elektrické pevnosti vyplývá, že mikroskopické plnivo Si-1 zvýšilo tuto hodnotu epoxidu, avšak ne tak dobře jako plnivo Si-2 o velikosti v řádu nanometrů. U vzorku Si-3, který využil nejmenších nanočástic (7 nm), byl zaznamenán pokles elektrické pevnosti. Ten byl vysvětlen špatným spojením matrice a plniva, přičemž vliv mohla mít i nedostatečná disperze plniva. Poslední vzorek M-Si-3 vykazuje nejvyšší nárůst elektrické pevnosti i přes to, že byly opět použity částice o rozměru 7 nm. Rozdílem byla modifikace částic silanem, která zajistila lepší spojení matrice a plniva [9].

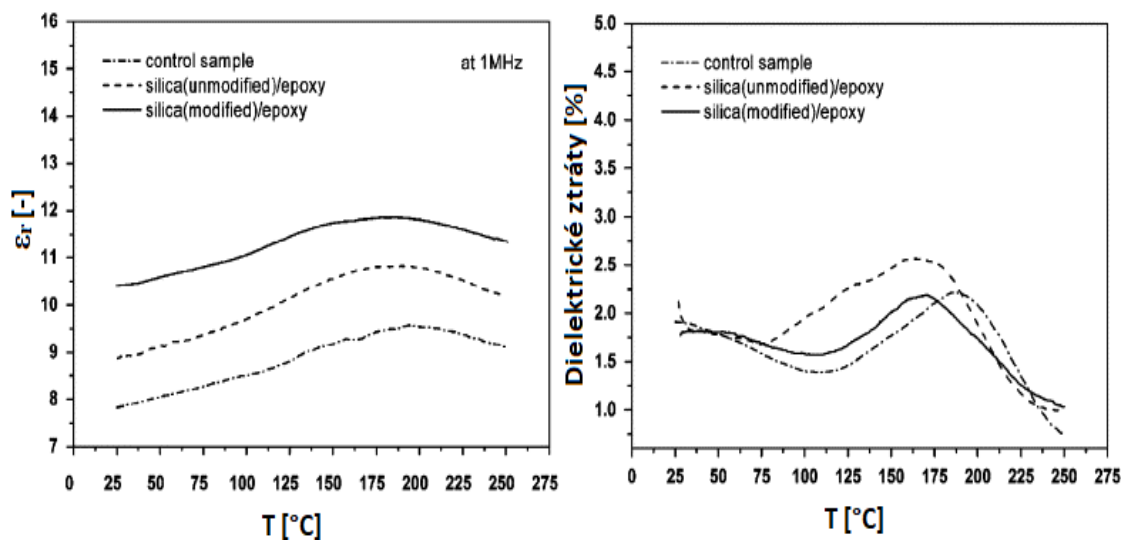


Obrázek 15: Porovnání ztrátového činitele kompozitů dle příměsi [9]

Z výsledků tohoto měření (viz Obrázek 15) lze vyčíst, že zatímco plnivo Si-1 způsobilo jen mírné zvýšení ztrátového činitele, plnivo Si-2 modifikované sodíkem zvýšilo tento parametr o 80 %. Toto zvýšení bylo vysvětleno špatným spojením matrice s plnivem kvůli nekompatibilitě povrchové úpravy sodíkem s dlouhými epoxidovými řetězci. Vzorek Si-3 vykazoval nižší hodnotu ztrátového činitele. Nejlepších výsledků opět dosáhl vzorek M-Si-3, což bylo opět vysvětleno kvalitnějším spojením pomocí povrchové úpravy silanem [9].

Další měření zkoumala absorpci vody a mechanickou odolnost. Všechny zkoumané vzorky absorbovaly znatelně méně vody, přičemž vzorky Si-2 a M-Si-3 vykazovaly nejlepší výsledky. Značného nárůstu mechanické odolnosti bylo dosaženo jen u vzorku M-Si-3, zatímco ostatní příměsi způsobily mírný pokles odolnosti [9].

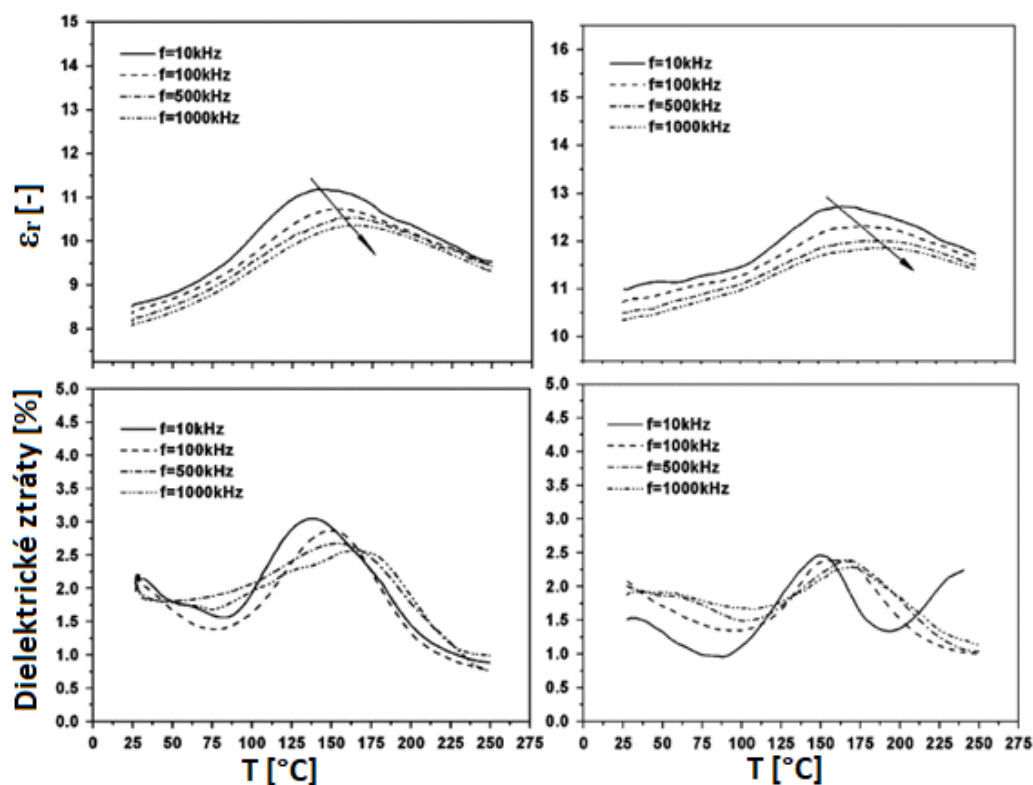
Obdobnou studii publikoval Lihong Cheng, ta se však zabývala efekty SiO₂ nanočástic na relativní permitivitu a ztráty epoxidové pryskyřice. Samotná pryskyřice byla rovněž na bázi bisfenolu A (přesněji se jednalo o bisfenol A diglycidyl ether) a jako tvrdidlo byl využit M-fenylendiamin. Příměsí byl opět SiO₂ s průměrnou velikostí částic 20 nm. První z měřených vzorků obsahoval nemodifikovaný SiO₂, zatímco pro druhý vzorek bylo plnivo modifikováno pomocí KH-550 (polární vazební prostředek na bázi silanu). U obou vzorků tvořilo plnivo 3 % hmotnosti kompozitu. Třetím vzorkem byla čistá epoxidová pryskyřice, jednalo se o kontrolní vzorek [11].



Obrázek 16: Porovnání teplotních charakteristik relativní permitivity a procentuálních dielektrických ztrát čistého epoxidu v porovnání s kompozity při frekvenci 1 Mhz [11]

Z tohoto porovnání (Obrázek 16) jasně vyplývá, že přidáním nanočástic došlo k patrnému nárůstu relativní permitivity, přičemž nejvyšší nárůst byl zaznamenán u vzorku s povrchově modifikovaným plnivem. Při nižších teplotách vykazoval kontrolní vzorek nejnižší dielektrické ztráty, avšak při vyšších teplotách (v okolí 210 °C) byl překonán oběma kompozity. Kompozit s nemodifikovaným povrchem plniva vykazoval mezi teplotami 75-190 °C značný nárůst ve ztrátách oproti čisté pryskyřici, při vyšších teplotách hodnota ztrát značně klesla. Kompozit s modifikovaným plnivem vykazoval jen lehké zvýšení ztrát oproti kontrolnímu vzorku a k prudkému poklesu této hodnoty došlo již při teplotě 175 °C [11].

Dále byly zkoumány frekvenčně teplotní závislosti kompozitů. Z výsledků bylo zjištěno, že při vyšších frekvencích dochází k posunu maximální hodnoty relativní permitivity k vyšším teplotám (viz Obrázek 17) [11].

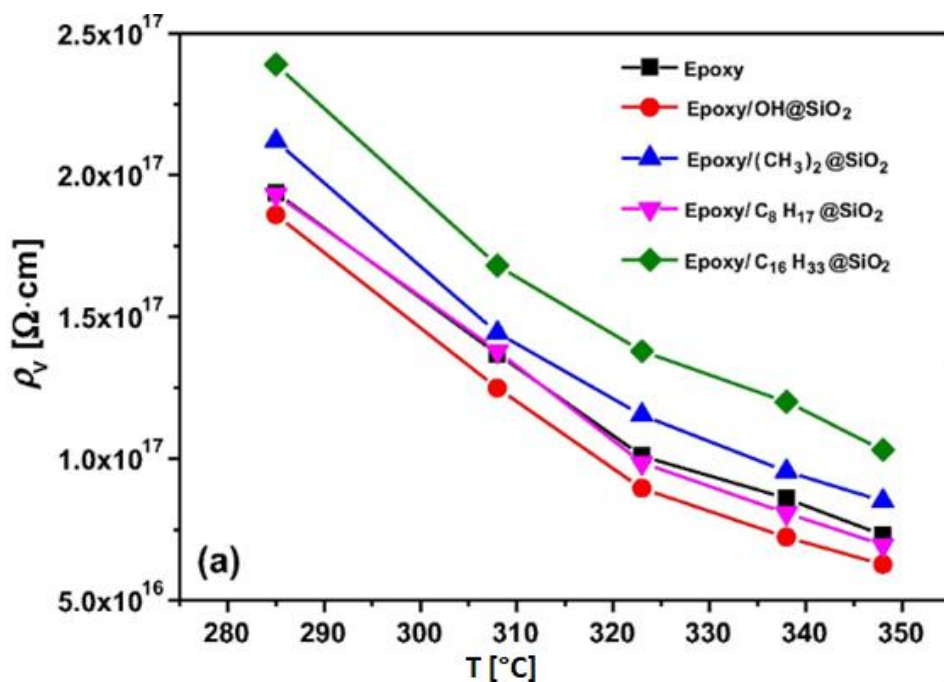


Obrázek 17: Teplotní závislost relativní permitivity a procentuálních dielektrických ztrát nanokompozitů při různých frekvencích (A – nemodifikovaný SiO₂, B – modifikovaný SiO₂) [11]

Pro doplnění informací budou dále diskutovány výsledky další studie, která byla již dříve zmíněna v kapitole o povrchové modifikaci plniv (viz Tabulka 2). Tato studie se zabývá měřením vnitřní rezistivity vzorků připravených z nanočástic s různou povrchovou modifikací a porovnáním s hodnotami čisté epoxidové pryskyřice [22].

Jak lze vidět na Obrázek 18, zkoumané vzorky mimo čistou pryskyřici obsahovaly nanočástice o velikosti 12 nm o různé povrchové úpravě. Testy byly prováděny na vzorcích o shodném plnění, kdy nanočástice tvořily 1 % hmotnosti vzorku [22].

Výsledky měření ukázaly, že vzorek R805 (C₈H₁₇ @SiO₂ s vysokou polaritou částic) vykazuje při nižších teplotách hodnoty vnitřní rezistivity takřka shodné s čistou pryskyřicí. Při zvyšování teploty však dochází k prudšímu snížení rezistivity vzorku R805 než v případě čisté pryskyřice. Nejnižších hodnot na celém teplotním spektru dosáhl vzorek A200 (OH@SiO₂ s vysokou polaritou částic), i přes zdánlivě nejlepší disperzi částic z předložených vzorků. Podobné výsledky byly zjištěny i z jiných měření, kdy vzorky plněné částicemi modifikovanými alkyly rovněž vykazovaly snížení vnitřní rezistivity. Nejžádanějších výsledků dosáhl vzorek R816 (C₁₆H₃₃ @SiO₂ s nízkou polaritou částic), který ještě značně přesáhl hodnoty vzorku R974 ((CH₃)₂ @SiO₂ s nízkou polaritou částic). Oba tyto vzorky dosáhly vyšších hodnot než čistá pryskyřice [22].



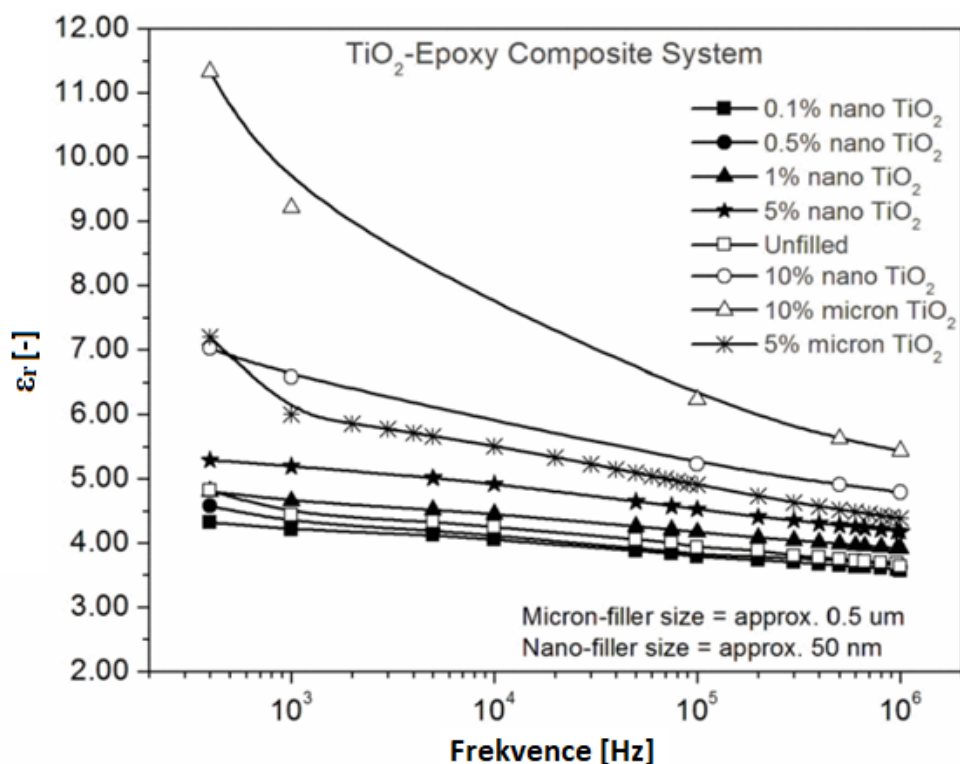
Obrázek 18: Porovnání teplotních závislostí vnitřní rezistivity čisté pryskyřice a nanokompozitů s různě modifikovaným plnivem [22]

2.2.2 TiO₂

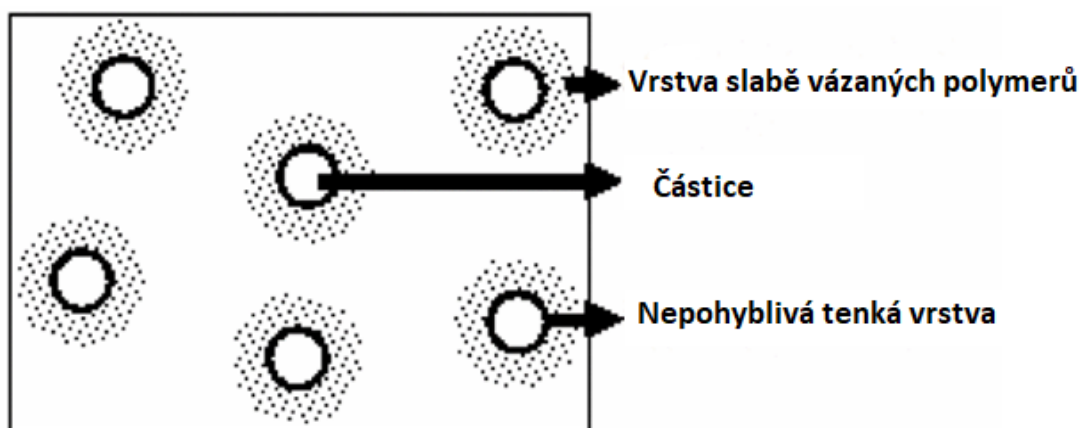
Podobný experiment byl pro jiná plniva zrealizován autorem jménem Santanu Singha. Jedním z těchto plniv je oxid titaničitý. V tomto experimentu byly porovnávány dielektrické parametry mikrokompozitů a nanokompozitů s převážně nízkým hmotnostním zastoupením plniva a čisté epoxidové pryskyřice. Matrice je tvořená epoxidovou pryskyřicí na bázi bisfenolu A CY1300 a tvrdidla HY956. Výhodou této pryskyřice je její nízká počáteční viskozita. Plnivem byl nemodifikovaný TiO₂. Přibližná velikost částic pro mikrokompozit je 0,5 μm a pro nanokompozit 50 nm [13].

Z měření (viz Obrázek 19) vyplývá, že mikrokompozity i nanokompozity s hmotnostním podílem plniva vyšším než 1 % vykazují značný nárůst hodnoty relativní permitivity. Částice TiO₂ mají samy o sobě vyšší permitivitu než čistá epoxidová pryskyřice, tudíž při vyšších koncentracích dochází k značnému ovlivnění relativní permitivity kompozitu plnivem. Při nižších koncentracích je hmotnostní podíl plniva v kompozitu natolik malý, že nezpůsobuje zásadní ovlivnění celkové relativní permitivity kompozitu.

Naopak lze z výsledků vyčíst, že nanokompozity s hmotnostním plněním 0,5 % a 0,1 % vykazují nižší relativní permitivitu než čistá epoxidová pryskyřice. To je způsobeno vznikem nepohyblivých tenkých vrstev v blízkosti povrchu nanočástic, které zapříčiňují mnohem silnější interakci s vrstvou slaběji vázaných polymerů (viz Obrázek 20). Tato interakce zajistí snížení pohyblivosti polymerních řetězců, a tak způsobí redukci relativní permitivity [13].



Obrázek 19: Porovnání frekvenčních závislostí relativní permitivity kompozitů s TiO₂ a čisté epoxidové pryskyřice [13]

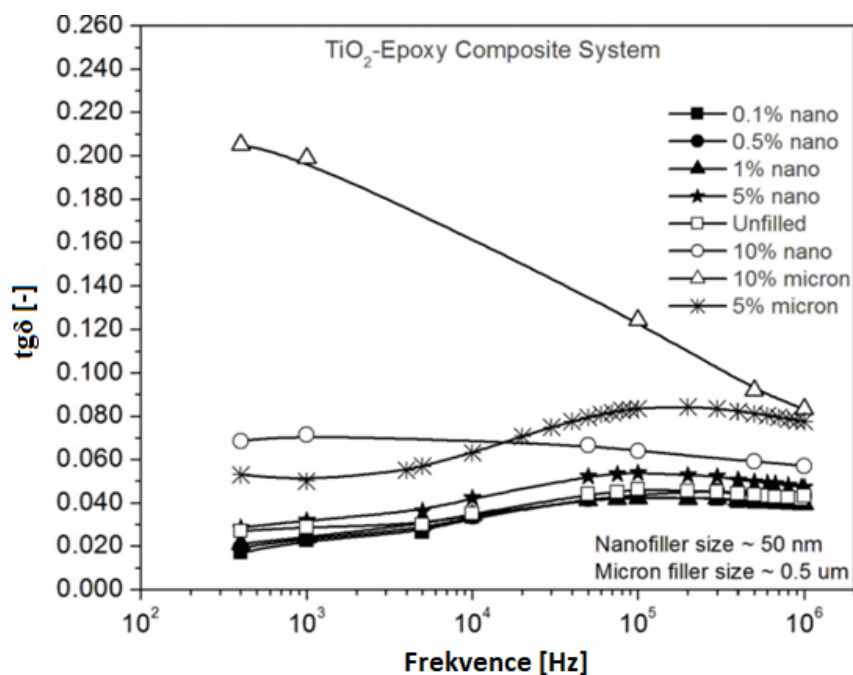


Obrázek 20: Model vrstvy na rozhraní s plnivem a slaběji vázané vrstvy polymerů v nanokompozitu [13]

Při zvyšování hmotnostního podílu plniva v kompozitu vzniká více výše zmíněných nepohyblivých vrstev, což způsobuje další pokles pohyblivosti polymerních řetězců, avšak při vyšších koncentracích začne nad tímto poklesem převládat vlastní permitivita nanočástic a dojde k zvýšení celkové relativní permitivity kompozitu [13].

U vzorků s koncentrací 5 % a 10 % vykazují mikrokompozity znatelně vyšší hodnoty relativní permitivity oproti nanokompozitům. Vzhledem k tomu, že je celková permitivita nanočástic TiO_2 takřka stejná ne-li vyšší než v případě mikročástic, je tento rozdíl nejspíše způsoben absencí nepohyblivých vrstev v okolí plniva mikrokompozitů. Částice větších rozměrů na rozdíl od nanočástic nezpůsobují snížení pohyblivosti řetězců v kompozitu [13].

Dále se měření zabývá ztrátovým činitelem (viz Obrázek 21), který může být ovlivněn frekvencí použitého elektrického pole či počtem nosičů náboje v materiálu a jejich relaxační dobou. Tím, že při tomto měření byla udržována konstantní teplota, lze účinek relaxační doby nosičů náboje zanedbat [13].



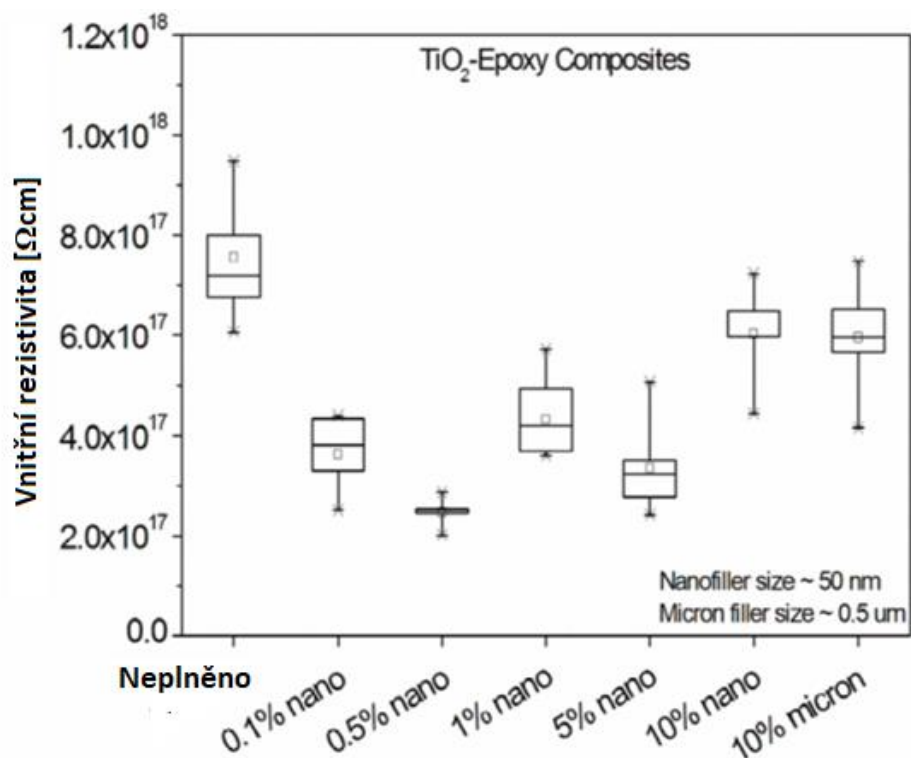
Obrázek 21: Porovnání frekvenčních závislostí ztrátového činitele kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice [13]

Měření odhalilo, že většina vzorků reaguje na frekvenční změny takřka stejně jako čistá epoxidová pryskyřice. Při zvyšování frekvence dochází k pozvolnému zvyšování hodnoty ztrátového činitele až k maximální hodnotě v okolí 80 kHz. Další zvýšení kmitočtu elektrického pole způsobí pokles ztrátového činitele. Mikrokompozit s 5% zastoupením plniva vykazuje obdobný průběh, avšak s dosti zvýšenou hodnotou ztrátového činitele. Kompozity s nejvyšším hmotnostním zastoupením plniva se od tohoto průběhu značně odklání. Jejich hodnota ztrátového činitele klesá s rostoucí frekvencí na celém rozsahu a nejvyšších hodnot dosahuje na nejnižší frekvenci. Značný rozdíl v reakci na změnu frekvence může být vysvětlen změnou vodivosti kompozitu, jež byla způsobena vysokým hmotnostním podílem plniva. S vyšší koncentrací se totiž snižuje střední vzdálenost jednotlivých částic a může dojít i k jejich dotyku [13].

Podobně jako u minulého měření dosáhly nejlepších výsledků nanokompozity s nízkým plněním ($\leq 1\%$), které vykazovaly na celém frekvenčním rozsahu nižší hodnotu ztrátového činitele než čistá pryskyřice. Při vyšším hmotnostním podílu plniva dochází k značnému zvýšení vodivosti a potažmo ztrátového činitele vzorků, což může být opět způsobeno nízkou vzdáleností či dotykem částic plniva. Dalším důvodem pro zvýšení vodivosti může být překrytí zón rozhraní nanočástic plniva a pryskyřice, což může zjednodušit přechod nosičů náboje. Míra překrývání těchto zón je dána rovnoměrností rozprostření a velikostí nanočástic plniva v kompozitu. Při špatné disperzi dochází k aglomeraci nanočástic a častějšímu překrytí zón rozhraní, což způsobí lokalizovaný přenos náboje. Velikost nanočástic dále určuje, při jaké koncentraci plniva začne docházet k překrývání zón. Kompozit s nižšími rozměry nanočástic plniva bude obsahovat (při stejném hmotnostním podílu) více částic než kompozit s většími částicemi plniva. Z toho vyplývá, že při použití menších nanočástic dochází k překrývání zón rozhraní již při nižší koncentraci [13].

V porovnání s nanokompozity o stejném plnění vykazují mikrokompozity mnohem vyšší hodnoty ztrátového činitele, což je způsobeno vysokým počtem nosičů náboje, které za přítomnosti elektrického pole volně migrují [13].

Další měření se zabývalo vnitřní rezistivitou kompozitů (viz Obrázek 22).



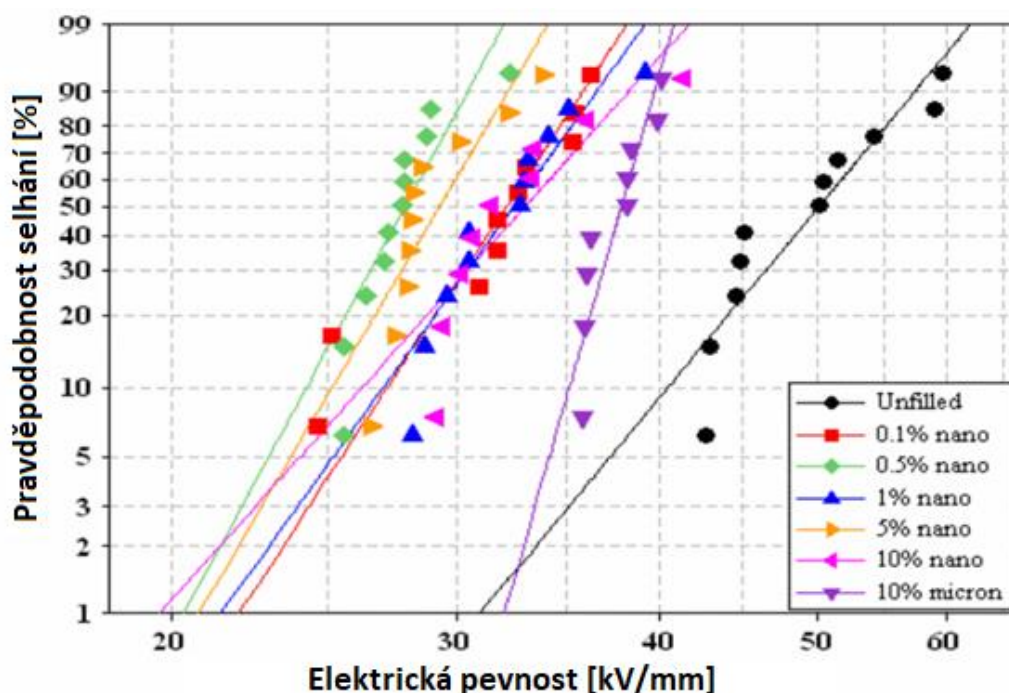
Obrázek 22 Porovnání vnitřní rezistivity kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice [13]

Čistá pryskyřice vykazuje nejvyšší hodnotu vnitřní rezistivity, zatímco u kompozitů byl zaznamenán nízký pokles této hodnoty. Na pokles rezistivity má vliv především množství volných iontů, které byly do kompozitu vpraveny neorganickými plnivy. Zaznamenaný pokles však není příliš značný (nedošlo k řádové změně rezistivity), z čehož vyplývá, že přidání plniva nemělo na vnitřní rezistivitu větší dopad [13].

Nejnižší hodnoty byly naměřeny u vzorků s nižším hmotnostním zastoupením plniva. V těchto vzorcích byl vyšší poměr volných polymerních vrstev, což nejspíše umožnilo existenci a transport volných iontů skrze kompozit a následné zvýšení vodivosti materiálu. Při zvyšování množství užitého plniva dojde k nárůstu nehybných tenkých vrstev, čímž se zmenší poměr volných polymerních vrstev. Nehybné vrstvy ve vyšším poměru nejspíše způsobují snížení pohyblivosti volných iontů, čímž dochází k poklesu vodivosti materiálu. Z tohoto důvodu měly 10% vzorky nejvyšší hodnotu vnitřní rezistivity ze všech testovaných kompozitů [13].

Vzhledem k podobnosti výsledků mikrokompozitu a nanokompozitu s 10 % plniva lze určit, že (alespoň pro tuto úroveň plnění) nemá velikost použitých částic vliv na výslednou rezistivitu kompozitu [13].

Posledním měřením této studie byla elektrická pevnost kompozitů (za použití střídavého proudu) (viz Obrázek 23).

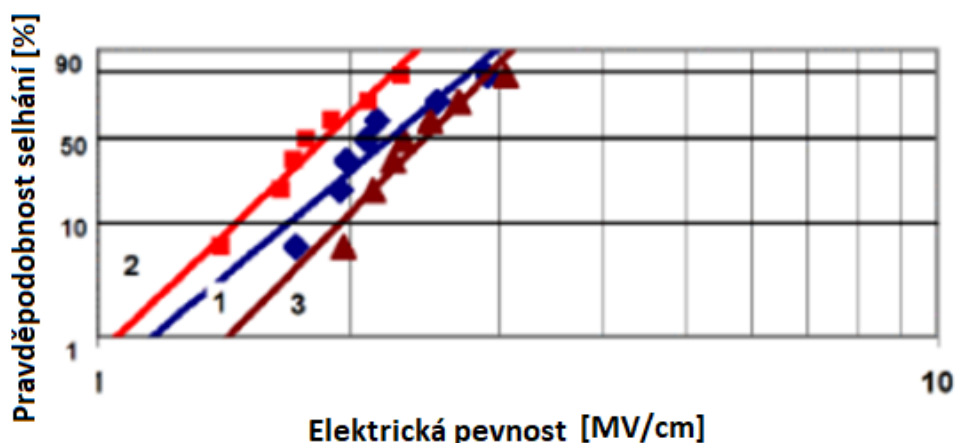


Obrázek 23: Porovnání elektrické pevnosti kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice při frekvenci 50 Hz [13]

U výsledků tohoto měření je zřejmý podobný trend jako u výsledků měření vnitřní rezistivity. Nejnižších hodnot opět dosáhly vzorky s menší koncentrací plniva, kdy již s 0,1 % hmotnosti plniva došlo k drastickému poklesu pevnosti. Při zvýšení koncentrace se pevnost dosti zvýšila, a to především v případě 10% plnění. Příčinou těchto vlastností je opět velký poměr volných polymerních vrstev u kompozitů s nízkým plněním, které při zatížení elektrickým polem povolí pohyb nosičů náboje materiálem. S vyšší koncentrací se tento poměr sníží a nepohyblivé tenké vrstvy omezí pohyb nosičů náboje [13].

Vliv velikosti částic plniva je oproti měření vnitřní rezistivity zřetelný. Žádný z nanokompozitů (včetně vzorku s 10% plněním) se v tomto případě nerovná mikrokompozitu, jež vykazuje nejvyšší elektrickou pevnost [13].

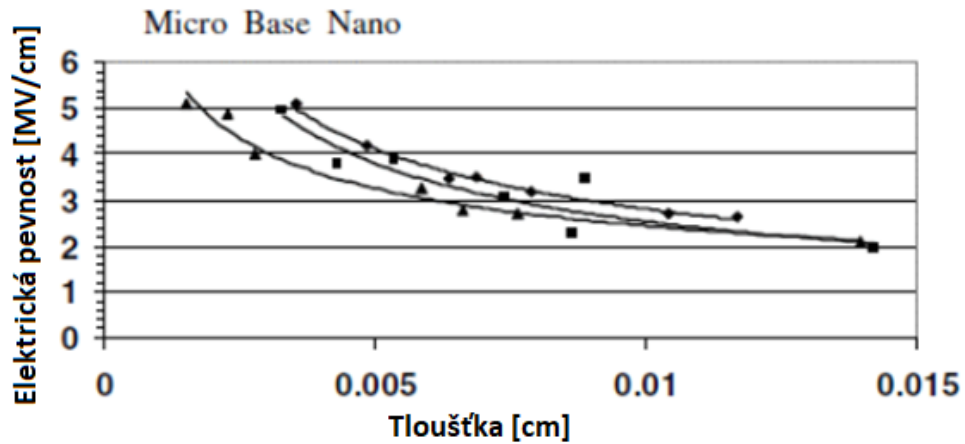
V jiné studii byly naměřeny dosti rozdílné výsledky (viz Obrázek 24). Vzorky k měření byly připraveny z pryskyřice Bisfenol A diglycidyl ether a plniva TiO_2 , s velikostí částic 1,5 μm a 23 nm. Hmotnost plniva tvořila 10 % celkové hmotnosti [14].



Obrázek 24: Porovnání elektrické pevnosti kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice při frekvenci 60 Hz [14]

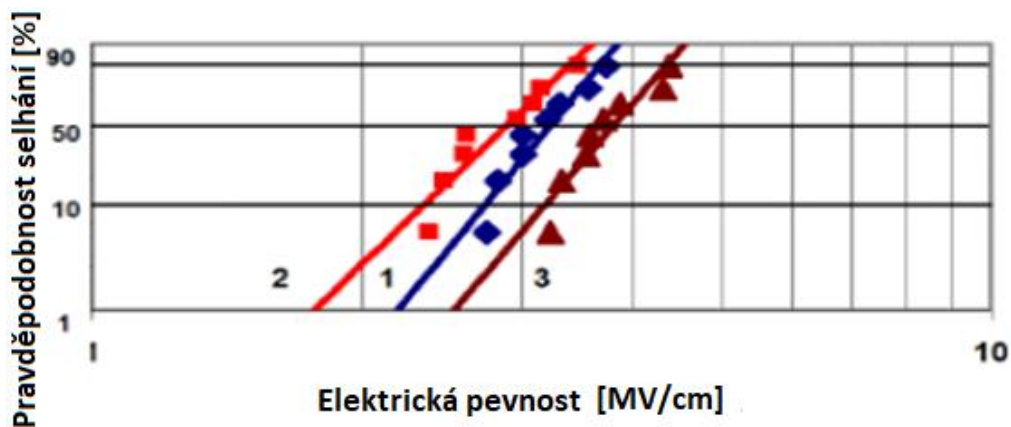
Nejnižší hodnotu rezistivity vykazuje mikrokompozit (vzorek 2), vyšší pak čistá pryskyřice (vzorek 1) a nejvyšší hodnota byla naměřena u nanokompozitu. Vztah čisté epoxidové pryskyřice a mikrokompozitu je takřka stejný jako u dřívějších výsledků (Obrázek 23). Naopak výsledky nanokompozitu se liší diametrálně, oproti očekávanému snížení pevnosti došlo k jejímu nárůstu [14]. Tato značná nesrovnalost byla vysvětlena rozdílem ve velikosti částic a tloušťky vzorku. Původní studie [13] užívala částice o velikosti 45 nm, zatímco později zmíněná studie [14] užívala částice o velikosti 23 nm, z čehož je zřejmé, že při stejné koncentraci 10 % obsahovala větší množství jednotlivých částic. Studie [14] dále k měření užívala vzorky o tloušťce $\leq 0,5$ mm, oproti tloušťce 1 mm ve studii [13]. I přesto, že obě studie pracovaly s konstantní tloušťkou vzorků, byly rozdíly znatelné, protože s větší tloušťkou vzorku roste pravděpodobnost výskytu a potenciální velikost defektů [13].

Ve studii [14] byly tyto rozdíly v závislosti elektrické pevnosti materiálu na tloušťce změřeny (viz Obrázek 25). Dané měření podporuje výše zmíněné vysvětlení odlišnosti výsledků.



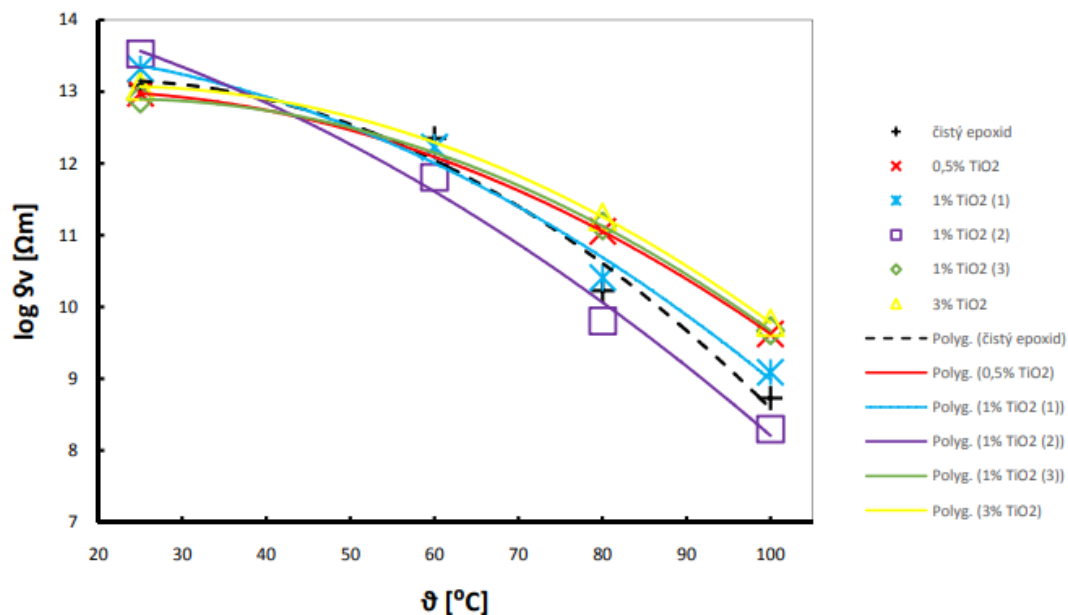
Obrázek 25: Závislost elektrické pevnosti kompozitů a čisté pryskyřice na tloušťce materiálu [14]

Podobných výsledků dosáhla studie [14] i při měření elektrické pevnosti vzorků za použití stejnosměrného proudu (viz Obrázek 26).



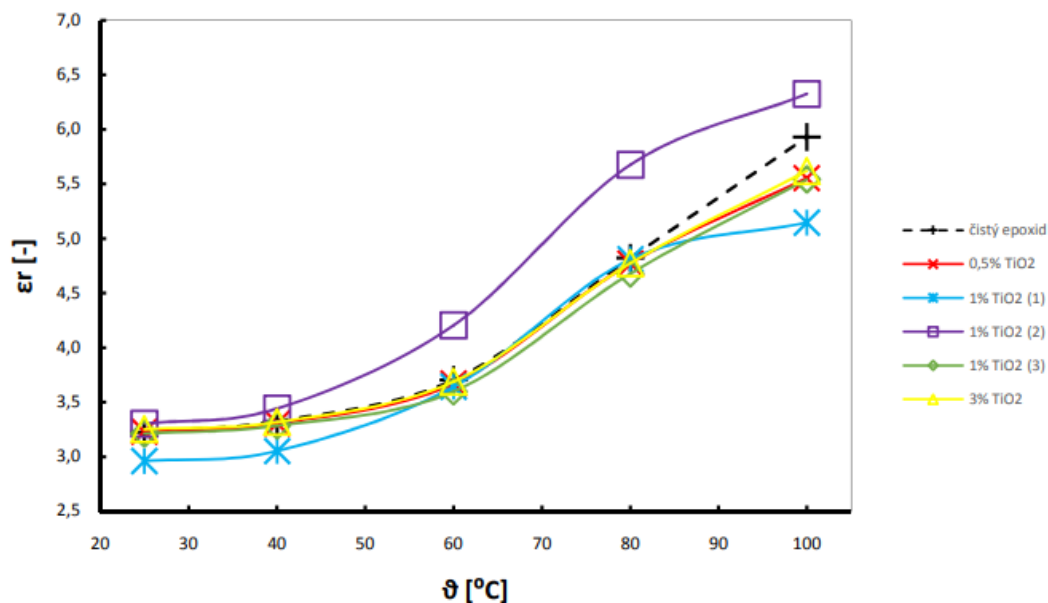
Obrázek 26: Porovnání elektrické pevnosti kompozitů s TiO_2 a čisté epoxidové pryskyřice za použití stejnosměrného proudu [14]

Bakalářská práce Bc. Mockovčiaka se rovněž mimo jiné zaměřovala na dielektrické vlastnosti nanokompozitů epoxidové pryskyřice s příměsí TiO_2 . V této práci byly však na rozdíl od studií [13] a [14] zkoumány teplotní závislosti těchto parametrů. Před začátkem je třeba upozornit, že u jednoho ze vzorků (1 % TiO_2 (2)) došlo k tepelné degradaci materiálu v důsledku příliš agresivního míchání. Vzorek 1 % TiO_2 (1) se od vzorku 1 % TiO_2 (3) liší použitím větších keramických kuliček na promíchávání (10 mm ku 3 mm), menším počtem míchacích cyklů (2 ku 5) a kratší dobou míchání a odpočinku v jednotlivých cyklech (5 minut ku 10 minutám) [17].



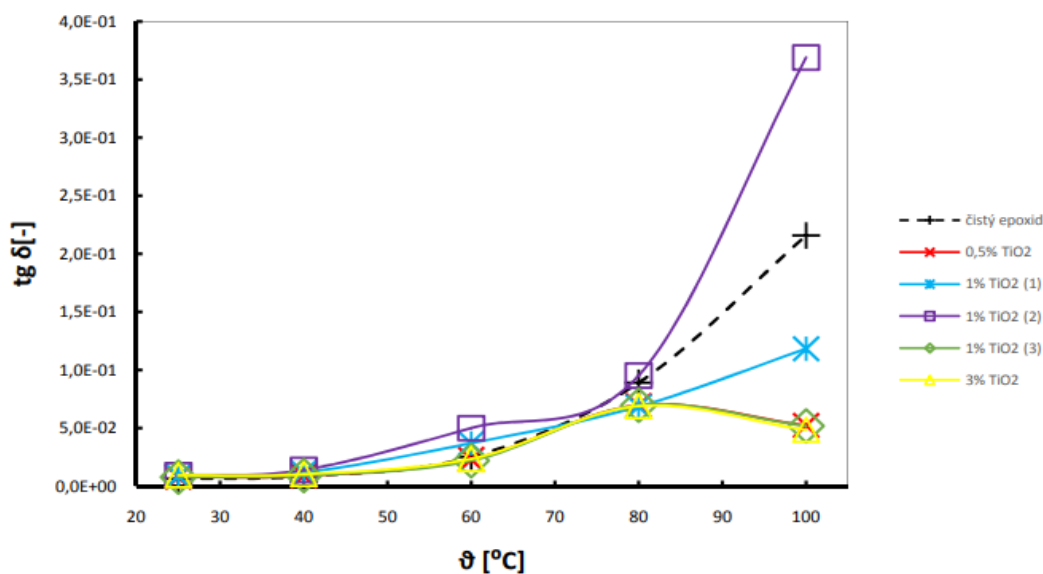
Obrázek 27: Teplotní závislost vnitřní rezistivity nanokompozitů a čisté pryskyřice [17]

Dle očekávání dochází s rostoucí teplotou k poklesu relativní permitivity u všech měřených vzorků (viz Obrázek 27Obrázek 28). nejnižších hodnot dosáhl výše zmíněný degradovaný vzorek. K drobnému zlepšení oproti čisté pryskyřici došlo u vzorku 1 % TiO₂ (1), zatímco zbytek vzorků vykazoval značné zvýšení vnitřní rezistivity. Při nižších teplotách není tento rozdíl příliš znatelný, avšak při teplotách vyšších než 70 °C je již značný. Z těchto poznatků je zřejmé, že teplota nemá takový vliv na pokles vnitřní rezistivity nanokompozitů jako na pokles u čisté pryskyřice [17].



Obrázek 28: Teplotní závislost relativní permitivity nanokompozitů a čisté pryskyřice [17]

Obdobně s minulým měřením i v tomto vykazoval vzorek 1 % TiO₂ (2) zvýšené hodnoty oproti čisté pryskyřici (viz Obrázek 28). Většina zbylých vzorků měla při nižších teplotách takřka stejný průběh jako čistá pryskyřice, avšak na teplotách ≥ 80 °C byly zaznamenány nižší hodnoty. Vzorek 1 % TiO₂ (3) dosahoval nižších hodnot permitivity již při teplotě 60 °C. Nejzajímavější výsledky byly zaznamenány u vzorku 1 % TiO₂ (1), který předčil zbylé vzorky jak na nízkých, tak vysokých teplotách. Zvláštnost tohoto výsledku vychází ze značně kratší doby míchání v porovnání se vzorkem 1 % TiO₂ (3) [17].



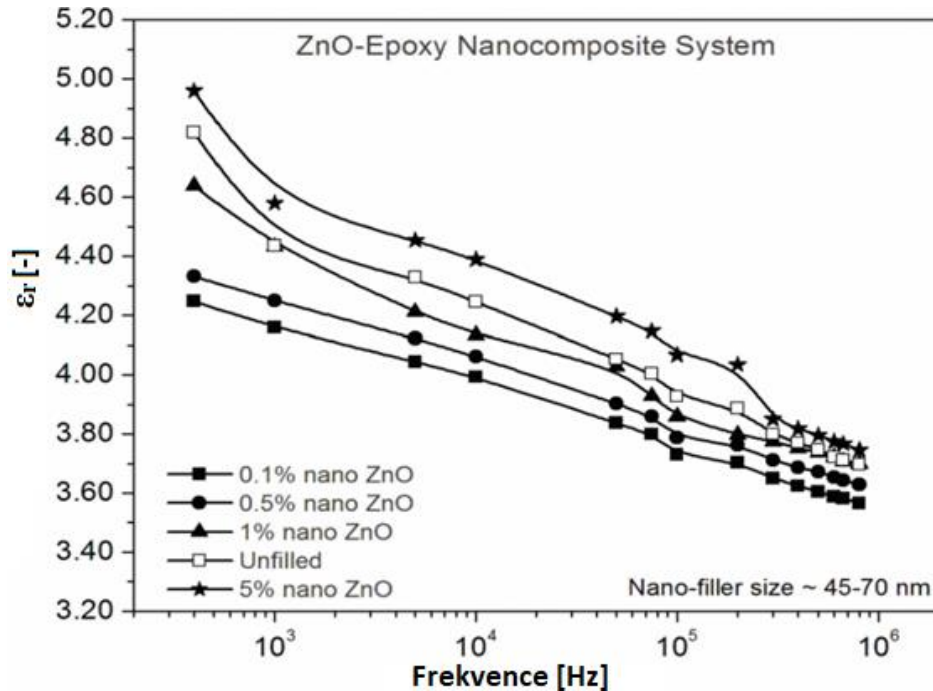
Obrázek 29: Teplotní závislost ztrátového činitele nanokompozitů a čisté pryskyřice [17]

Na teplotách ≤ 75 °C vykazovaly vzorky 1 % TiO₂ (1) a 1 % TiO₂ (2) vyšší ztráty než čistá pryskyřice (viz Obrázek 29). Na vyšších teplotách se opět projevila degradace vzorku 1 % TiO₂ (2), zatímco u vzorku 1 % TiO₂ (1) došlo ke snížení ztrát oproti čisté pryskyřici. Podobně jako u předchozích měření průběhy zbylých vzorků na teplotách ≤ 70 °C takřka opisovaly průběh čisté pryskyřice, přičemž na vyšších teplotách došlo k rychlému snížení hodnoty ztrátového činitele oproti čisté pryskyřici [17].

V důsledku shodnosti průběhů vzorků 1 % TiO₂ (3) 0,5 % TiO₂ a 3 % TiO₂ bylo v bakalářské práci uvažováno, zdali není zlepšení způsobené krom příměsí i samotným promícháváním pryskyřice v planetárním mlýnu [17]. Toto téma bude dále prozkoumáno v rámci praktické části práce.

2.2.3 ZnO

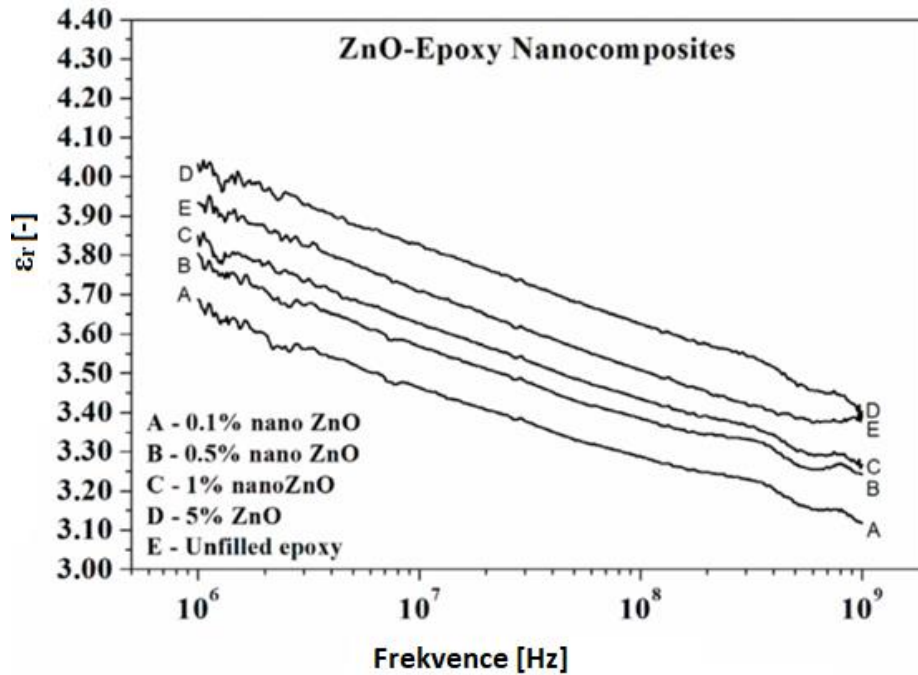
Santanu Singha se ve své studii dále zaměřoval i na oxid zinečnatý. I v tomto případě byla použita pryskyřice na bázi bisfenolu A CY1300 a tvrdidlo HY956. Jako plnivo byly využity nanočástice ZnO o velikosti 45-70 nm [13].



Obrázek 30 Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity čisté epoxidové pryskyřice a nanokompozitů plněných ZnO [13]

Dle očekávání přidání nanočástic ZnO nezměnilo vliv frekvence na relativní permitivitu, všechny průběhy vykazují podobnou reakci na změnu frekvence (viz Obrázek 30). Měřením bylo zjištěno, že krom vzorku s největším procentuálním plněním dosáhly všechny nanokompozity nižších hodnot relativní permitivity než čistá pryskyřice, a to na celém zkoumaném frekvenčním rozsahu. Jak již bylo zmíněno v minulé podkapitole, snížení permitivity je i zde dáno vytvořením vysoce nepohyblivých tenkých vrstev na rozhraní nabitých částic plniva a polymerních řetězců pryskyřice. Tento jev je nejvíce zřejmý v případě vzorku s 0,1 % plniva, protože v takto skromném plnění nedochází k přílišnému ovlivnění celkové permitivity nanokompozitu permitivitou samotného ZnO. Při vyšším procentuálním zastoupení plniva se již projeví vyšší relativní permitivita ZnO (v porovnání s čistou pryskyřicí). U 5% vzorku již byl vliv permitivity plniva natolik velký, že i přes působení nepohyblivých vrstev snižujících pohyblivost polymerních řetězců, dosáhl tento vzorek o něco vyšších hodnot relativní permitivity než čistá pryskyřice. Na vyšších frekvencích byl však tento rozdíl mnohem méně znatelný [13].

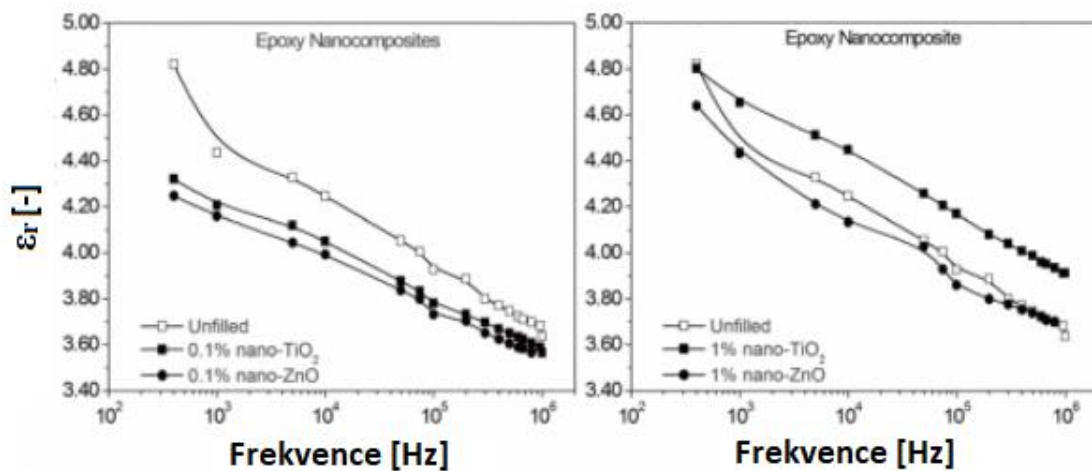
V další studii stejných autorů zaměřující se specificky na nanokompozity s příměsí ZnO byly zkoumány stejné, či dosti podobné vzorky na vyšším frekvenčním rozsahu.



Obrázek 31: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity čisté epoxidové pryskyřice a nanokompozitů plněných ZnO na vyšším frekvenčním rozsahu [20]

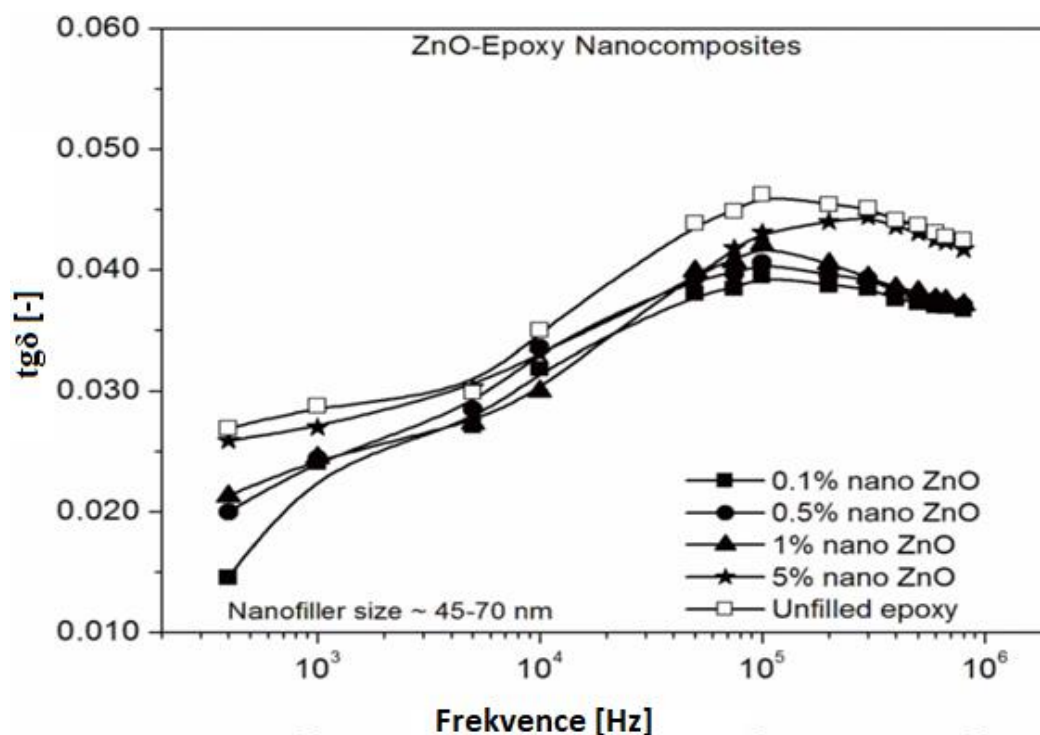
Dané měření potvrdilo, že trend průběhů nanokompozitů pokračuje i na vyšších frekvencích (viz Obrázek 31) [20].

V porovnání s nanokompozity využívajícími plniva ve formě TiO_2 vykazují vzorky plněné ZnO nižší relativní permitivitu ve všech úrovních plnění, viz Obrázek 32. Rozdíl v permitivitách vzorků byl způsoben nižší hodnotou relativní permitivity samotného ZnO v porovnání s TiO_2 . Při navyšování hmotnostního podílu plniva se začne více projevovat jeho vlastní relativní permitivita, tím že je relativní permitivita ZnO nižší, než v případě TiO_2 je logické, že budou vzorky plněné ZnO vykazovat nižší relativní permitivitu [13].

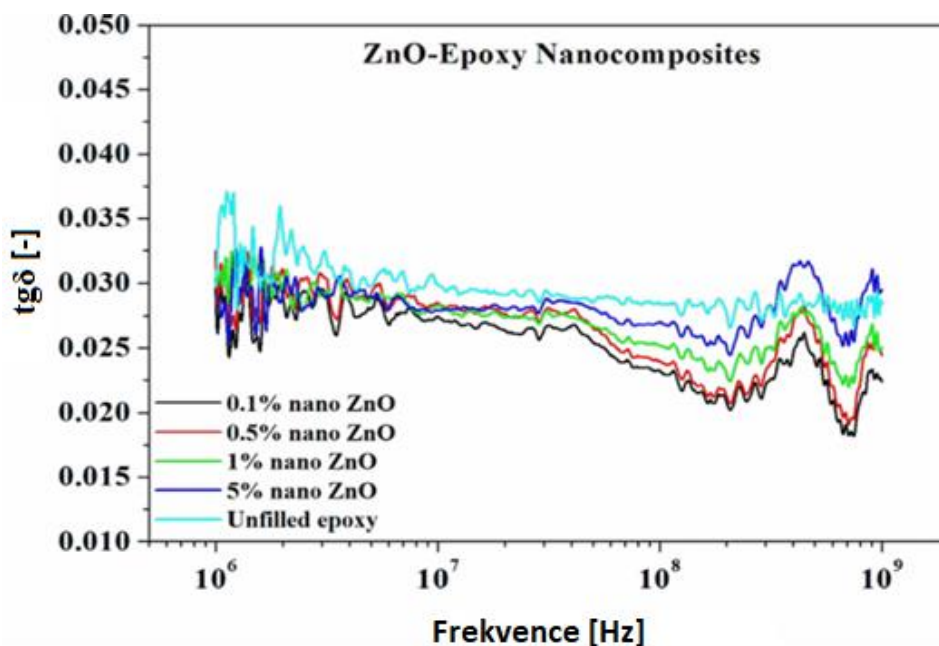


Obrázek 32: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity nanokompozitů plněných ZnO a TiO_2 při stejné úrovni plnění 0,1 % a 1 % [13]

Jako další proběhlo měření hodnoty ztrátového činitele (viz Obrázek 33). V porovnání s minulým měřením byly výsledky poměrně překvapivé, protože všechny nanokompozity předčily čistou epoxidovou pryskyřici na celém frekvenčním rozsahu včetně vzorku s 5% plněním. Nicméně i tak vykazoval nejvíce plněný vzorek nejvyšší hodnoty ztrátového činitele ze zkoumaných nanokompozitů. Dle očekávání nejnížší ztráty vykazoval nejméně plněný vzorek, a to především na nižších frekvencích. Na nejvyšších měřených frekvencích (0,5 – 1 MHz) začaly průběhy tří nejméně plněných vzorků (vyjma čisté pryskyřice) konvergovat do takřka stejné hodnoty [13]. V druhé studii [20] bylo toto měření opět rozšířeno pro vyšší frekvence. Z tohoto následovného měření vyplynulo, že se ztrátový činitel všech nanokompozitů na frekvenci od 1 MHz do přibližně 20 MHz pohybuje kolem stejných hodnot, avšak při vyšší frekvenci méně plněné kompozity opět vykazují o dost nižší hodnotu ztrátového činitele oproti více plněným vzorkům. Tato zvláštnost byla vysvětlena možností, že na různých frekvenčních rozsazích existují různé mechanismy ovlivňující vodivost materiálu [20].



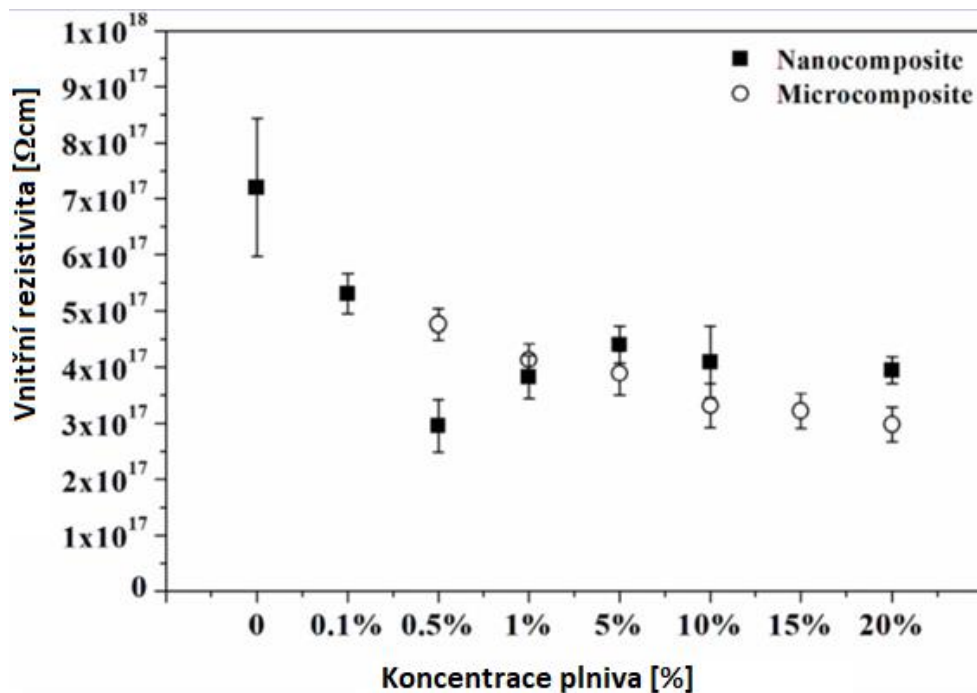
Obrázek 33: Porovnání frekvenční závislosti hodnoty ztrátového činitele čisté epoxidové pryskyřice a nanokompozitů plněných ZnO [13]



Obrázek 34: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele čisté epoxidové pryskyřice a nanokompozitů plněných ZnO na vyšším frekvenčním rozsahu [20]

Dalším zajímavým objevem byla naměřená špičková hodnota ztrátového činitele v okolí frekvence $4 \cdot 10^8$ Hz (viz Obrázek 34). Poměrně značný nárůst ztrát byl zaznamenán u všech nanokompozitů bez ohledu na míru plnění, avšak ne v případě čisté epoxidové pryskyřice. Při porovnání s jiným experimentem, který se zaměřil na zkoumání frekvenční charakteristiky ztrátového činitele samotného ZnO, bylo zjištěno, že i bez přítomnosti organické matrice vykazuje ZnO podobnou špičkovou hodnotu mezi frekvencemi 10^6 Hz a 10^9 Hz. Z předložených výsledků lze usoudit, že zaznamenaná špičková hodnota byla způsobena příměsí ZnO [20].

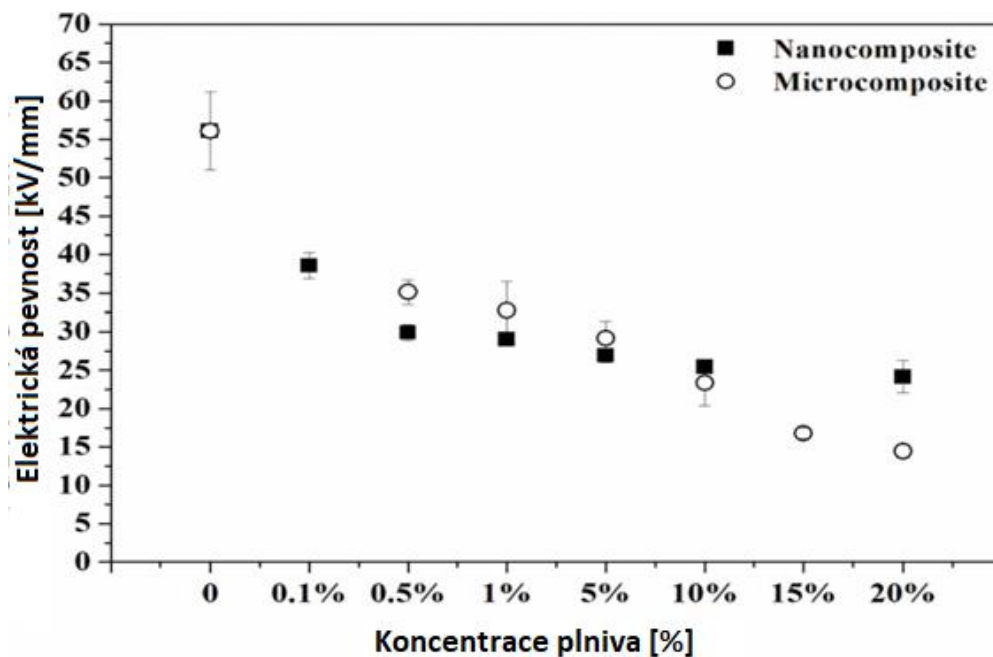
Dále byl proveden test, porovnávající vnitřní rezistivitu nanokompozitů s nedopovanou epoxidovou pryskyřicí a mikrokompozity se stejným hmotnostním zastoupením plniva (viz Obrázek 35). Jednotlivá měření trvala 180 sekund a intenzita užitého elektrického pole činila 500 V/mm. Podobně jako v případě s TiO_2 byl zaznamenán pokles vnitřní rezistivity po přidání plniva. Tento pokles však nebyl příliš drastický a hodnoty vnitřní rezistivity všech vzorků včetně čisté pryskyřice se pohybují takřka ve stejném řádu (10^{17} Ωcm) [20].



Obrázek 35: Porovnání vnitřní rezistivity čisté pryskyřice s nanokompozity a mikrokompozity o různém plnění [20]

Již při přidání nejmenšího množství plniva dochází ke zřejmému poklesu vnitřní rezistivity. Rozdíl mezi čistým epoxidem a 0,1% kompozitem je natolik velký, že lze vyloučit přímé působení vyšší vodivosti ZnO. Příčinou poklesu je tedy nejspíše lokální snížení vodivosti vzorku způsobené přidáním plniva. Snížení vodivosti bylo i zde vysvětleno snadnějším pohybem nosičů náboje v důsledku přítomnosti volně vázaných polymerních vrstev v okolí rozhraní s částicemi plniva. Stejný jev způsobuje ještě výraznější pokles rezistivity u vzorků s 0,5% plněním, kde je ještě větší část materiálu zastoupena oblastí v okolí rozhraní s plnivem. Při tomto plnění byl dále zaznamenán značný rozdíl v použití mikročástic a nanočástic. V případě mikrokompozitů byl pokles vysvětlen špatným spojením matrice a plniva, což na rozhraní s plnivem vytváří oblasti podobné druhým slabě vázaným vrstvám u nanokompozitů. Při stejném hmotnostním plnění je však těchto oblastí méně než v případě nanokompozitů, což vysvětluje menší míru zvýšení vodivosti a navazujícího snížení vnitřní rezistivity. Se zvyšující se koncentrací dochází u mikrokompozitů k postupnému snižování rezistivity. Toto snižování je však pozvolné, změna rezistivity mezi čistou pryskyřicí a 0,5% vzorkem je větší než mezi 0,5% a 20% vzorkem. V případě nanokompozitů byl s narůstající koncentrací plniva očekáván další pokles, naopak však došlo k drobnému zvýšení rezistivity. K tomuto jevu došlo snížením střední vzdálenosti mezi částicemi plniva, což komplikuje průchod nosičů náboje [20].

Další experiment se zabýval elektrickou pevností (viz Obrázek 36).



Obrázek 36: Porovnání elektrické pevnosti čisté pryskyřice s nanokompozity a mikrokompozity o různém plnění [20]

Výsledky tohoto měření na první pohled připomínají výsledky měření vnitřní rezistivity, kdy v obou případech příměs nanočástic i mikročástic způsobila pokles sledované hodnoty. Mezi další podobnosti patří drastičtější pokles elektrické pevnosti nanokompozitů při nižším plnění a postupné snižování pevnosti s rostoucí koncentrací plniva u mikrokompozitů. Vzhledem k podobnosti výsledků bylo usouzeno, že dané průběhy byly způsobeny stejnými procesy jako v případě měření vnitřní rezistivity [20].

2.2.4 Srovnání efektu plniva na dielektrické vlastnosti nanokompozitů

Pro lepší představu o vhodnosti plniva pro tvorbu nanokompozitů bude v této kapitole prezentována tabulka (Tabulka 4) srovnávající výsledný účinek plniva. Tím, že zkoumané studie nevyužívají stejné epoxidové matrice, bylo porovnání provedeno formou procentuálního snížení/zvýšení (-/+) hodnot v porovnání s čistou epoxidovou pryskyřicí, která slouží jako matrice zkoumaného kompozitu. Uvedené hodnoty mohou být zatíženy chybou, jelikož jsou odečteny z grafů přiložených k jednotlivým studiím, která neuvádí surová data.

Tabulka 4: Srovnání výsledků probíraných studií (hodnoty udávají procentuální změnu vůči čisté pryskyřici) [9][11][13][20][22]

Prvek		SiO ₂			TiO ₂			ZnO		
Název		Si-1	Si-2	Si-3	Ti-1	Ti-2	Ti-3	Zn-1	Zn-2	Zn-3
Koncentrace	[%]	5,0	3,0	1,0	0,1	1,0	5,0	0,1	1,0	5,0
Střední velikost	[nm]	7,0	20,0	12,0	50,0	50,0	50,0	57,5	57,5	57,5
Modifikace	[látka]	Silan	KH550	C16H33	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Vnitřní rezistivita (ρ_v)	[% změna]	-----	-----	+23,4	-51,3	-44,7	-56,7	-27,1	-47,2	-38,9
Relativní permitivita (ϵ_r)	[% změna]	-----	+32,1	-----	-6,4	+7,7	+17,2	-5,8	-2,3	+3,8
Ztrátový činitel (tg δ)	[% změna]	-58,0	-8,7	-----	-10,9	-6,5	+13,0	-16,5	-9,9	-5,5
Elektrická pevnost (E_p)	[% změna]	+10,6	-----	-----	-36,0	-35	-43	-32,1	-50,1	-52,7

V případě oxidu křemičitého byly využity vzorky z několika studií, jež se zaměřovaly na různé oblasti užití daných nanokompozitů, z tohoto důvodu nebyly v každé studii uvedeny hodnoty všech studovaných parametrů. Vybrané vzorky užívají v porovnání s jinými studovanými prvky částice s menší střední velikostí a všechny jsou modifikovány látkami na bázi silanu. Studie zabývající se zbylými prvky byly již kompletnější, takže se jedná převážně o porovnání změn v důsledku koncentrace plniva.

Vzorek M-Si-3 ze studie [9] zde byl označen jako Si-1, Si-2 je vzorek s modifikovaným plnivem ze studie [11] a Si-3 je vzorek R816 ze studie [22]. V případě TiO₂ a ZnO byly užity vzorky ze studií [13] a [20]. Aby bylo možno srovnat co nejvíce vzorků, byly vybrány hodnoty naměřené při teplotě 25 °C a frekvenci 10⁵ Hz.

Vnitřní rezistivita všech nanokompozitů s TiO₂ a ZnO částicemi drasticky klesla, zatímco u vzorku Si-3 s částicemi modifikovanými hexadecyltrimethoxysilanem hodnota značně stoupla. To může být vysvětleno lepším spojením s organickou maticí v důsledku modifikace povrchu částic. Dalším možným vysvětlením je vliv velikosti částic, který bude zmíněn v části o ztrátovém činiteli.

Výsledky dále naznačují, že je hodnota relativní permitivity ovlivněna především koncentrací plniva v nanokompozitu. V obou případech s 0,1% plněním došlo k poklesu relativní permitivity, zatímco v případech s vyšším plněním nastal nárůst této hodnoty. Tento jev lze vysvětlit tím, že plniva mají vyšší vlastní relativní permitivitu než čistá epoxidová pryskyřice, tudíž při vyšší koncentraci značně ovlivňují konečnou permitivitu kompozitu. Předložené vysvětlení je dále podpořeno tím, že vzorky s plnivem ZnO vykazují při vyšším plnění nižší hodnoty permitivity než vzorky plněné TiO₂, což je způsobeno nižší hodnotou vlastní relativní permitivity ZnO.

Podobně jako v případě relativní permitivity je i ztrátový činitel ovlivněn koncentrací plniva, kdy při vyšší koncentraci stoupá. Celkově však měla plniva ve většině případů pozitivní vliv na hodnotu ztrátového činitele. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorku Si-1, kdy došlo ke snížení ztrátového činitele skoro o 60 %. Takto značné snížení v porovnání s ostatními vzorky může být opět vysvětleno modifikací povrchu částic, jež zajistila kvalitnější spojení matrice a plniva. Dalším důvodem je velikost částic, vzorek využívající částice SiO₂ o stejné velikosti dosáhl rovněž značného snížení.

Výsledky testů elektrické pevnosti zkoumaných nanokompozitů dopadl podobně jako test vnitřní rezistivity. I zde došlo ke značnému snížení hodnot pevnosti u vzorků s TiO₂ a ZnO, zatímco vzorek s SiO₂ předčil hodnoty čisté pryskyřice. Tento rozdíl ve výsledcích může být opět zdůvodněn lepším spojením plniva a pryskyřice kvůli modifikaci povrchu částic. Pravděpodobněji je však tento rozdíl způsoben značnou odlišností velikosti částic, což je podpořeno výsledky studie [14], ve které byla elektrická pevnost pryskyřice zvýšena pomocí TiO₂ částic o střední velikosti 23 nm.

3. PRAKTICKÁ ČÁST

V této práci byla praktická část zaměřena převážně na optimalizaci procesu odlévání epoxidové pryskyřice a výrobu vzorků vhodných pro měření. Cílem bylo odlít řadu destiček s různým hmotnostním plněním TiO_2 o požadovaných rozměrech (délka 10 cm, šířka 8 cm a tloušťka 1 mm). Dále bylo potřeba, aby odlitky měly rovný a hladký povrch se směrodatnou odchylkou tloušťky do 0,05 mm a neobsahovaly bubliny způsobené nedostatečným odplyněním směsi. Postup přípravy vzorků a výroby odlévací formy byl z velké části převzat z předešlé práce, který byl schopen odlít řadu vyhovujících vzorků.

Odlévané nanokompozity jsou tvořeny několika klíčovými látkami:

1. Pryskyřice – Organická látka tvořící základ směsi
2. Tvrdidlo – Látka způsobující reakci vytvrzení
3. Změkčovadlo – Látka způsobující posun teploty skelného přechodu
4. Urychlovač – Látka urychlující reakci vytvrzení
5. Plnivo – Nanočástice TiO_2 o velikosti 25 nm ve formě anatasu

3.1 Výroba odlitků

3.1.1 Navážení směsi

Prvním krokem tohoto procesu bylo navážení jednotlivých složek směsi dle stanoveného poměru. Dodržení tohoto poměru složek bylo nezbytné k dosažení požadovaných vlastností vzorku, proto byla využita váha firmy OHAUS, která je schopna určit hmotnost s přesností tisíciny gramu.

Aby nedocházelo k uvíznutí látek na stěnách nádob při přelévání, bylo potřeba jednotlivé látky s velkou pečlivostí postupně přidávat do stejné nádoby. Prvně byla navážena samotná pryskyřice, jež byla předešlá pro snížení viskozity. Následně bylo pomocí pipety odměřeno a přidáno tvrdidlo a změkčovadlo.

Do některých vzorků byly dále přidány nanočástice TiO_2 (anatas o velikosti 25 nm) dle požadovaného zastoupení ve směsi (viz Obrázek 37). Při práci s nanočásticemi byl z důvodu bezpečnosti využit respirátor. Oproti ostatním složkám směsi byly nanočástice odváženy mimo mísící nádobu, aby bylo dosaženo co nejvyšší přesnosti.



Obrázek 37: Nanočástice TiO_2 v krystalografickém uspořádání anatas

3.1.2 Mísení/mletí směsi

Druhým krokem procesu byla homogenizace směsi. Tento krok se mezi jednotlivými vzorky dosti lišil. Celkově byly v rámci této práce vyráběny tři typy vzorků:

1. **NER** (neat epoxy resin) – Čistá epoxidová pryskyřice bez příměsí nanočástic, jež byla promíchána ručně pomocí skleněné tyčinky. Tento proces trval alespoň deset minut, aby bylo dosaženo dostatečné homogenizace směsi.
2. **MER** (milled epoxy resin) – Směs epoxidové pryskyřice a nanočástic TiO_2 , jež byla mleta v planetárním mlýnu. Nastavení procesu mletí bylo převzato z předešlé práce: 5 cyklů desetiminutových intervalů mletí a pauz, přičemž mletí probíhalo při rychlosti 600 ot/min. Společně se směsí byly do mlecí nádoby přidány keramické mlecí kuličky o průměru 3 mm [17]. Oproti kovovým kuličkám nehrozilo riziko odlomení mikroskopických kousků kovu, které by mohly silně poškodit funkci vzorku jakožto izolantu. Mletí sloužilo mimo homogenizaci hlavně k rozbití aglomerátů nanočástic, jak bylo popsáno v kapitole 2.1.1.
3. **MNER** (milled neat epoxy resin) – Čistá epoxidová pryskyřice bez příměsí nanočástic, jež byla mleta v planetárním mlýnu stejným způsobem, jako směs MER. Tento vzorek sloužil k posouzení vlivu mletí na dielektrické vlastnosti nedopované epoxidové směsi.

3.1.3 Odvzdušnění směsi

Třetím krokem výroby odlitku bylo odstranění bublin, jež byly ve směsi vytvořeny ručním míšením i mletím v planetárním mlýnu. Pro odvzdušnění směsi byla použita vakuová pec firmy Goldbrunn, nastavená na 75 °C. Po přibližně 45 minutách byla směs pomocí vakua a vysoké teploty odvzdušněna. V některých případech však docházelo k uchycení bublin na stěny nádoby, jež bylo potřeba mechanicky od stěny oddělit.

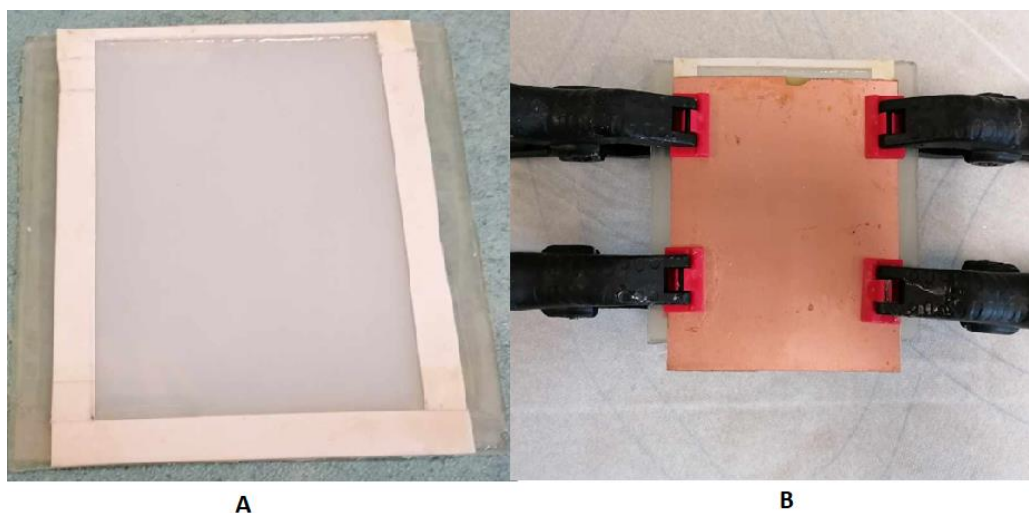
Po odstranění veškerých vzduchových bublin byla do směsi přidána poslední látka a to urychlovač. Ten byl poměrově zastoupen nejméně a bylo potřeba co nejpřesnějšího navážení, tudíž byl do směsi přidán pomocí injekční stříkačky.

Směs byla poté znovu řádně promíšena a odvzdušněna. Proces odvzdušnění je rozdělen na dvě části, aby byla směs v kontaktu s urychlovačem co možná nejkratší dobu před odlitím do formy. Na rozdíl od prvotního mísení (případně mletí) je během tohoto kroku vytvořeno mnohem méně bublin, tudíž se doba odvzdušnění zkrátí na přibližně 20 minut.

3.1.4 Odlévání a vytvrzování směsi

Čtvrtým krokem bylo odlít směs do formy. Pro odlévání použitelných vzorků byly použity dvě formy: První z nich byla původní forma, druhá forma byla vytvořena jakožto náhrada původní formy po jejím poškození (popsáno v další části práce).

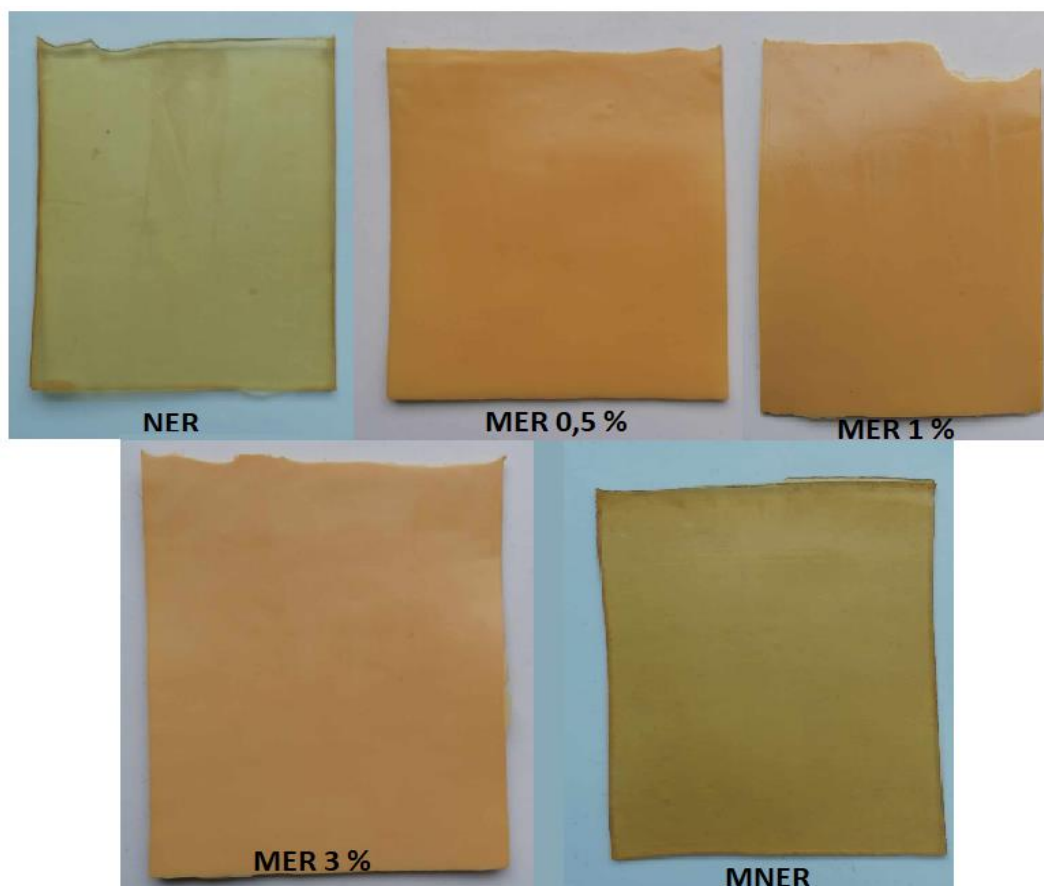
Základ formy je tvořen skleněnou destičkou, která zajišťuje mechanickou stabilitu formy. Na této destičce je pomocí silikonového tmelu připevněna vrstva ze silikonové pryže, jež slouží jako spodní část formy. Na ni jsou dále silikonovým tmelem upevněny pruhy pryže, které tvoří stěny formy ohraničující odlévací prostor. Na tuto aparaturu je poté pomocí svorek připevněno víko formy tvořené kompozitem FR-4 (běžně používaný na výrobu desek plošných spojů), a vrstvou silikonové pryže, jež je k FR-4 upevněna tmelem, tvořící horní část odlévacího prostoru (viz Obrázek 38).



Obrázek 38: A) Spodní část formy, B) Spodní a horní část formy spojeny svorkami

Před vlitím směsi byla forma zahřata v peci na 90 °C a na její vnitřní část byla aplikována tenká vrstva separátoru. Obě části formy byly poté spojeny svorkami tak, aby víko zakrývalo celý povrch odlévacího prostoru kromě přibližně 5 mm v horní části formy. Takto vytvořený otvor byl poté použit pro vlití směsi. Při samotném procesu lité bylo potřeba odlévat směs pomalu a opatrně, aby nedošlo k vytvoření bublin či prázdných, nenaplněných míst. Odlitá směs byla vytvrzována přibližně 3,75 hodiny v peci při teplotě 90 °C. Tímto procesem nabyde odlitek tvarové stálosti a je vyjmut z formy, zatímco je stále ohebný a lze s ním manipulovat. V takovémto stavu však zůstane jen krátkou chvíli (cca 1-2 minuty), dokud má dostatečně vysokou teplotu. V případě, že vzorek vychladne před vynětím z formy, dojde k prudkému ztuhnutí a zkřehnutí, což znemožní vynětí odlitku vcelku.

Po vyjmutí z formy byl odlitek na podložce přesunut zpět do pece na 10 hodin při teplotě 140 °C. Pro udržení tvaru odlitku mimo formu byla jako podložka zprvu využita kovová mřížka přetáhnutá silikonovou pryží, později byl použit rovný a hladký plát nerezové oceli, ten byl nakonec nahrazen plátem oceli potaženým silikonovou pryží. Všechny varianty podložky byly před použitím opět ošetřeny tenkou vrstvou separátoru. Po tomto konečném dotvrzení byl vzorek ponechán ve vypnuté peci, dokud pozvolna nedosáhl pokojové teploty. Tímto byla výroba odlitku dokončena.



Obrázek 39: Odlité vzorky vhodné k měření



A

B

Obrázek 40: Vzorky poškozené při výrobě A) příliš dlouhým vytvrzováním, B) překročením stanoveného množství urychlovače

3.1.5 Optimalizace procesu odlévání

Celý proces výroby odlitků pro testování byl značně náročný na preciznost a přesnost. Jak navažování jednotlivých látek, tak samotné odlévání vyžadovalo značnou míru zručnosti a jejich nekvalitní provedení mohlo způsobit znehodnocení vzorky. I přes tato úskalí byla nejproblematičtější částí výrobního procesu odlévací forma.

Během odlévání několika prvních vzorků směsi byla využita původní forma. Během opakovaného používání však začalo docházet k drobným poškozením silikonové pryže, která se uchytila na odlitek a k poškození spoje rozhraní silikonových pruhů a těla formy. Kombinace těchto faktorů způsobila přichytávání odlitku k formě, a to i v případě navýšení množství aplikovaného separátoru.

Při vyjímání bylo potřeba jednotlivé hrany vzorku opatrně oddělit od formy, což bylo značně komplikováno rychlým křehnutím vzorku. Po obtížném odlití několika takto přichycených vzorků bylo zjištěno, že při oddělování hran od formy docházelo v důsledku tažných sil k deformaci vzorku. Tato deformace se u všech postižených odlitků projevila stejně, a to ztenčením ve středu vzorku, zatímco tloušťka okrajů zůstala neměnná. Kvůli této nestálosti vzrostla hodnota směrodatné odchylky tloušťky vzorku vysoko nad požadovanou hodnotu. Z těchto komplikací vyplývá, že původní forma nesplňuje základní požadavky nutné k výrobě kvalitního vzorku.

Základní požadavky na formu pro kvalitní výsledek:

1. Vnitřní prostor formy musí splňovat rozměrové požadavky vzorků
2. Pruhy silikonové pryže tvořící strany formy musí být k tělu formy připevněny tmelem tak, aby směs nemohla zatéct do spár na tomto rozhraní
3. Silikonová pryž tvořící vnitřní část formy musí být hladká, rovná, čistá a před odlitím směsi ošetřena separátorem

Nejjistějším řešením výše zmíněných komplikací by byla výroba nové formy, avšak jak bylo popsáno v předešlé práci, výroba formy byla jedna z nejzdlouhavějších částí jeho práce, tudíž byla vyvinuta snaha nalézt jiné, méně náročné řešení.

Prvním z těchto možných řešení bylo přidání urychlovače. Myšlenka za tímto návrhem spočívala v tom, že by vzorek byl ve fázi vyjímání z formy pevnější, tudíž by byl odolnější vůči deformaci. Tento návrh byl však zavrhnut, protože navýšení množství urychlovače my namísto zpevnění způsobilo zkřehnutí a popraskání odlitku (viz Obrázek 40 B).

Podobná myšlenka však byla realizována v podobě prodloužení doby vytvrzování ve formě. Nejdříve byla doba vytvrzování vzorku prodloužena o hodinu na celkovou dobu 4,5 hodiny. To však mělo za výsledek přílišné zpevnění odlitku, což způsobilo jeho roztržení při vyjímání z formy (viz Obrázek 40 A).

Doba vytvrzování ve formě byla dále upravována, až bylo dosaženo nejlepších výsledků při prodloužení původní doby o 15-25 minut. Odlitek dosáhl znatelného zpevnění, avšak stále s ním bylo možno pracovat a snadněji jej oddělit od formy. I přes značné usnadnění procesu vyjímání odlitku z formy stále docházelo k nepříjemné deformaci.

Další možné řešení spočívalo ve snížení tloušťky okrajů na tloušťku středu pomocí lisování. Do ručního lisu byl vložen čerstvě vytažený stále tvarovatelný odlitek, který byl z obou stran zakryt pláty nerezové ocele ošetřené separátorem a lisován. Použití této metody však rovněž nevyústilo v přijatelnou směrodatnou odchylku tloušťky vzorku, a to ani ve spojení s předešlou metodou prodloužení doby vytvrzování.

3.1.6 Výroba odlévací formy

Vzhledem k neúspěchům s jinými metodami a stále se zhoršujícímu stavu formy bylo potřeba vyrobit novou odlévací formu. Aby bylo dosaženo všech požadavků stanovených v předešlé kapitole, bylo potřeba připevnit silikonovou pryž ke sklu a FR-4 pomocí silikonového tmelu tak, aby byl tmel rozprostřen v jedné a tenké vrstvě. Po konzultaci s odborníkem na spojovací materiály z firmy OTIS byly zvoleny dva možné postupy:

1. Nanést silikonový tmel na povrch skla či FR-4 a rozprostřít jej pomocí plastové karty na tenkou vrstvu. Na tuto tenkou vrstvu potom pozvolna z jedné strany snést vrstvu silikonové pryže a skrze tu kartou vytlačit zbylý tmel

2. Nanést silikonový tmel na povrch skla či FR-4 a rozprostřít jej pomocí plastové karty s výřezy ve tvaru pily v křížovém vzoru (podobným způsobem jako se nanáší malta na kachličky). Na tuto vrstvu potom pozvolna z jedné strany snést vrstvu silikonové pryže a skrze tu těžkým předmětem a následně válečkem vytlačit zbylý tmel

Oba postupy byly otestovány a oba dosáhly lepších výsledků než původní forma. Dle očekávání byl první postup vhodnější a vykazoval lepší výsledky. Pomocí plastové karty bylo možno odstranit většinu přebytečného tmelu a zanechat jen tenkou rovnoměrnou vrstvu.

Měřením bylo zjištěno, že odlitky z této formy splňují zadané požadavky na směrodatnou odchylku tloušťky, avšak samotná tloušťka dosahovala vyšších hodnot než u odlitků z původní formy. Tento rozdíl mohl být způsoben nekvalitním odstraněním přebytečného tmelu na rozhraní pruhů a silikonové pryže spodní části formy. Měřicí stoj je však uzpůsoben na vzorky o různých rozměrech, tudíž by tento rozdíl na měření neměl hrát roli. Z tohoto důvodu byly zbylé vzorky úspěšně odlity v nové formě dle prvního návrhu (ukázka vzorků: Obrázek 39).

U druhého postupu mělo teoreticky dojít ke kvalitnímu rozprostření tmelu po přitlačení těžkým předmětem a k odstranění přebytku pomocí válu. Výsledný povrch však nebyl rovný a hmatově bylo možno poznat, že tmel nebyl kvalitně rozprostřen. Možným vysvětlením je, že kvůli křížovému vzoru, ve kterém byl tmel rozprostřen se značně zvýšil jeho povrch. Tím, že je tmel tvrzen vzdušnou vlhkostí mohlo dojít k rychlejšímu vytvrzení určitých částí tmelu, než tomu bylo u prvního postupu.

Naměřené hodnoty průměrné tloušťky vzorků a její směrodatné odchylky jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka 5). Všechny měřené vzorky krom MNER byly odlity do nové formy, tudíž vykazují jinou tloušťku.

Tabulka 5: Průměrné tloušťky vzorků a jejich směrodatné odchylky

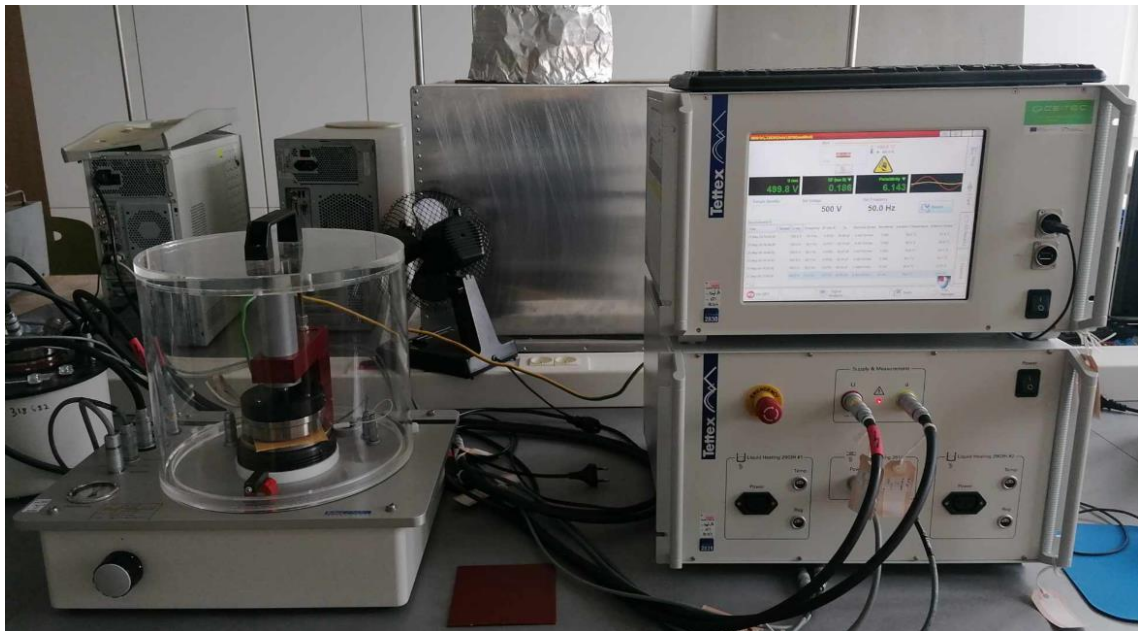
Vzorek	-	NER	MER 0,5 %	MER 1 %	MER 3 %	MNER
P r ů m ě r n á	[mm]	1,354	1,321	1,38	1,233	0,877
S m ě r o d a t n á	[mm]	0,029	0,037	0,043	0,045	0,043

3.2 Měření a zpracování výsledků teplotních závislostí

Pro měření bylo připraveno pět vzorků:

- Jeden vzorek čisté epoxidové pryskyřice (NER)
- Tři vzorky nanokompozitu epoxidové pryskyřice plněné TiO_2 ve formě anatasu o hmotnostním podílu 0,5 %, 1 % a 3 % (MER)
- Jeden vzorek čisté epoxidové pryskyřice mleté stejně jako vzorky plněné TiO_2 (MNER)

Pomocí přístrojů firmy Tettex (2830, 2831 a 2914) (viz Obrázek 41) na analýzu pevných dielektrik byl změřen ztrátový činitel ($\text{tg}\delta$), relativní permitivita (ϵ_r) a elektrická pevnost (EP). Tato měření byla prováděna na teplotní škále od pokojové teploty (25 °C) do 120 °C. Při této teplotě již vzorek ztrácel svou pevnost a stával se dosti plastickým, tudíž měření při vyšších teplotách neproběhla. Napětí mezi elektrodami měřicího stroje bylo nastaveno na 500 VRMS při frekvenci 50 Hz.



Obrázek 41: Přístroj pro analýzu dielektrik

Pro dosažení přesného měření bylo potřeba, aby se stroj nechal půl hodiny před měřením nahřívat. Vzorky byly dále očištěny izopropylalkoholem a po vyschnutí byly vloženy mezi elektrody měřicího stroje. Na všechny vzorky byl při měření elektrodami vyvinut tlak 6 N/cm². Vzhledem ke ztrátě pevnosti vzorků při vyšších teplotách bylo potřeba přítlak elektrod v průběhu měření upravovat tak, aby hodnota tlaku setrvala neměnná.

Tabulka 6: Naměřené hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity vzorků bez příměsí nanočástic

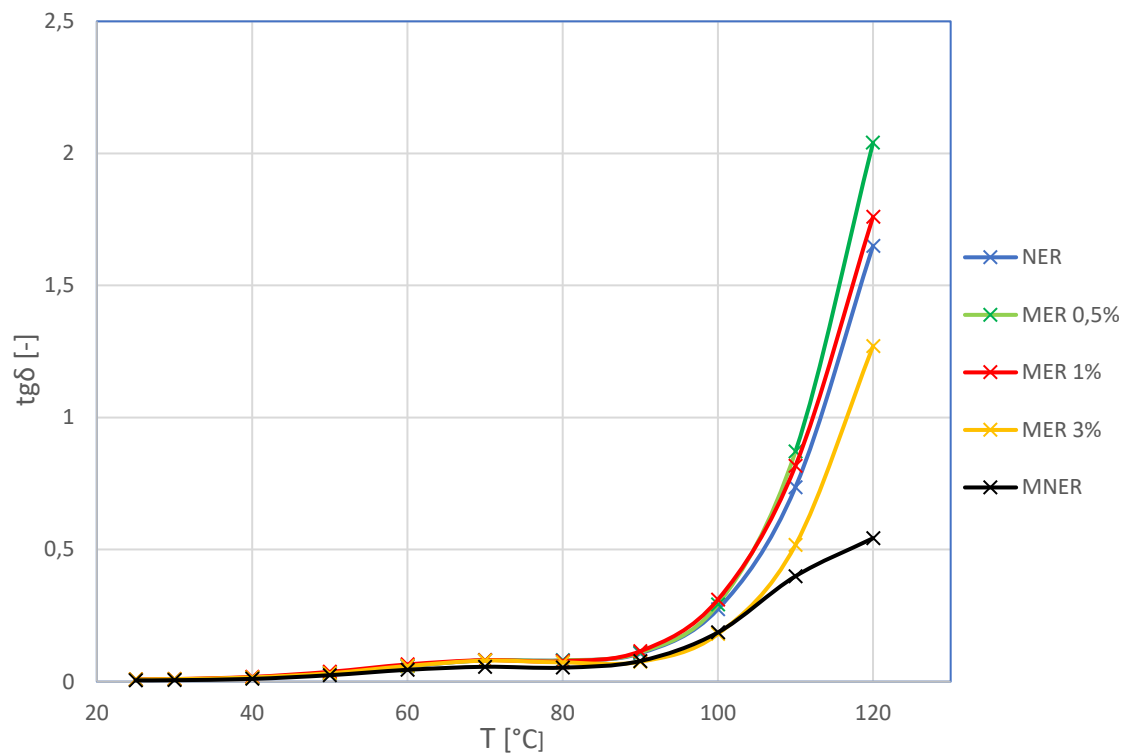
T	NER		MNER	
	t g δ	ε _r	t g δ	ε _r
°C	[-]	[-]	[-]	[-]
25	0,0075	3,284	0,0048	2,324
30	0,0083	3,319	0,0055	2,409
40	0,0147	3,510	0,0104	2,564
50	0,0311	4,029	0,0243	2,946
60	0,0580	4,708	0,0447	3,571
70	0,0809	5,468	0,0562	4,107
80	0,0806	6,075	0,0530	4,403
90	0,1070	6,299	0,0780	4,491
100	0,2740	6,281	0,1860	4,541
110	0,7360	6,403	0,3990	4,978
120	1,6500	7,244	0,5430	6,415

Tabulka 7: Naměřené hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity vzorků s příměsí nanočástic

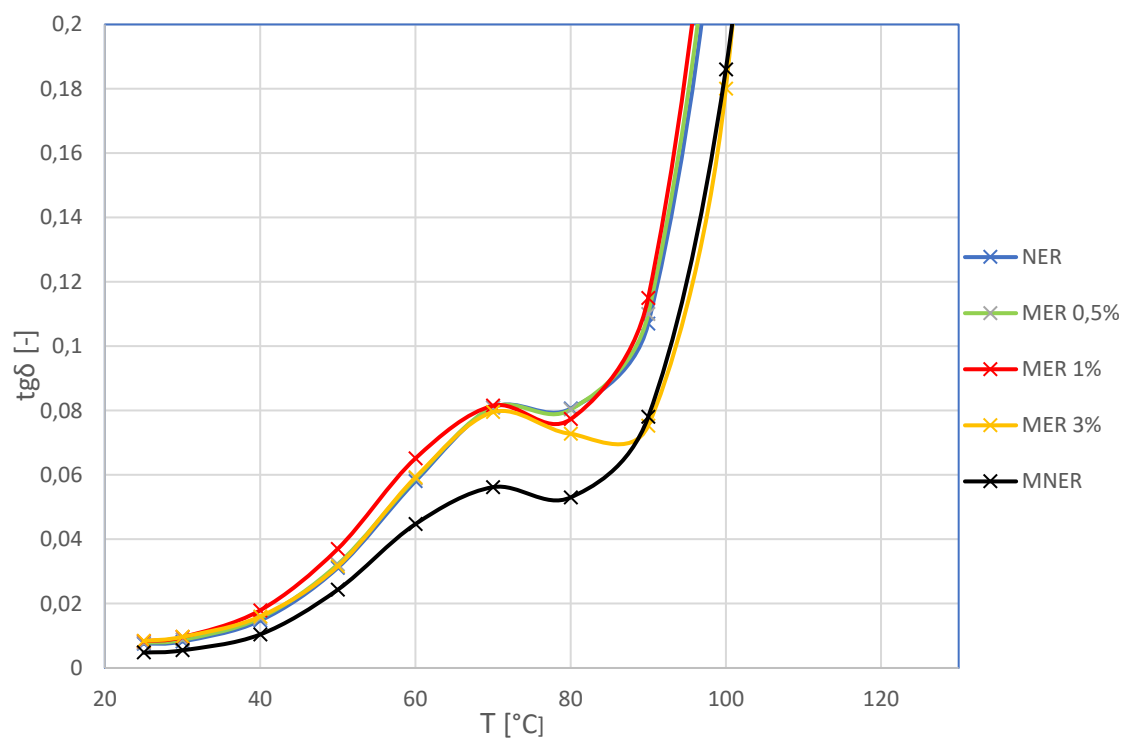
T	MER 0,5 %		MER 1 %		MER 3 %	
	t g δ	ε _r	t g δ	ε _r	t g δ	ε _r
°C	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
25	0,0079	3,227	0,0083	3,311	0,0084	3,175
30	0,0088	3,265	0,0096	3,354	0,0097	3,205
40	0,0155	3,464	0,0179	3,599	0,0160	3,379
50	0,0322	3,978	0,0370	4,203	0,0316	3,857
60	0,0588	4,631	0,0651	4,910	0,0592	4,558
70	0,0810	5,379	0,0815	5,679	0,0795	5,266
80	0,0803	5,987	0,0773	6,222	0,0728	5,898
90	0,1100	6,232	0,1150	6,381	0,0753	6,141
100	0,2920	6,221	0,3100	6,388	0,1800	6,145
110	0,8710	6,403	0,8170	6,653	0,5170	6,191
120	2,0400	7,569	1,7600	7,730	1,2700	6,777

Rozdíly mezi minimálními a maximálními naměřenými hodnotami (viz Tabulka 6 a Tabulka 7) byly v případě tohoto i některých dalších měření příliš velké, tudíž byly grafy uvedeny dvakrát, přičemž jednou je ukázán detailní záběr nižších hodnot.

3.2.1 Měření teplotní závislosti ztrátového činitele



Obrázek 43: Teplotní závislost hodnoty ztrátového činitele měřených vzorků



Obrázek 42: Teplotní závislost hodnoty ztrátového činitele měřených vzorků (detail)

Při analýze vzorků (viz Obrázek 43 a Obrázek 42) vyšlo najevo, že do teploty 90 °C vykazují všechny vzorky krom MNER přibližně stejné hodnoty. Po překročení teploty 80 °C začal vzorek MER 3 % vykazovat nižší hodnoty než zbylé vzorky MER či NER. Po dosažení vyšších teplot se však jednotlivé vzorky začaly chovat různě. Vzorek MER 3 % vykazoval ve vztahu k vzorku NER takřka stejné hodnoty jako v práci pana Bc. Mockovčiaka.

Na rozdíl od tříprocentního vzorku odlitky MER 0,5 % a MER 1 % vykazují vyšší hodnoty ztrátového činitele než čistá pryskyřice. Tento nárůst není příliš výrazný a většího rozdílu oproti NER dosahují hodnoty až od teploty 110 °C. Dané výsledky nicméně neodpovídají očekávaným hodnotám. Dle výsledků předešlé práce měly všechny vzorky typu MER vykazovat prakticky identické hodnoty.

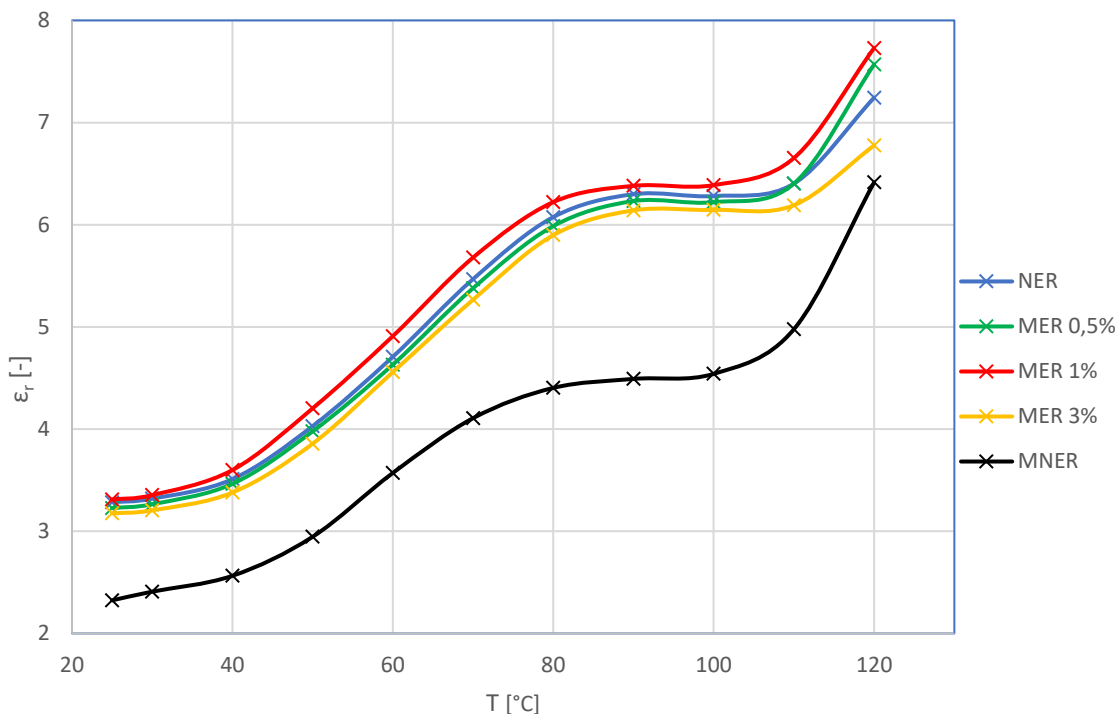
Dále bylo zjištěno, že nejnižších hodnot z řady vzorků MER dosahuje odlitek s nejvyšším procentuálním podílem plniva. Jak bylo probráno v první polovině kapitoly 2.2.2, při navyšování koncentrace plniva často dochází k zvýšení vodivosti, což mívá za následek zvýšení hodnoty ztrátového činitele. V tomto případě k tomu však nedošlo.

Zvýšené hodnoty $\text{tg}\delta$ by bylo možné vysvětlit například nedostatečným vysušením plniva, to by však stejně negativním způsobem ovlivnilo i vzorek MER 3 %. Jediný rozdíl ve výrobě tříprocentního vzorku oproti zbylým dvěma (mimo rozdílnou úroveň plnění) byl v podobě využití podložky pro konečné vypékání. Oproti zbylým vzorkům, jež byly vypékány přímo na kovové podložce, byla v případě MER 3 % podložka pokryta vrstvou silikonové pryže. Vzhledem k tomu, že kovy jsou tepelně mnohem vodivější než vzduch či silikon, je možné, že zhoršení výsledků vzorků MER 0,5 % a 1 % bylo způsobeno nerovnoměrným přísunem tepla po dobu desetihodinového konečného vypékání.

Nejnižších hodnot ztrátového činitele na celé teplotní škále dosáhl vzorek mleté neplněné pryskyřice MNER. Do teploty 90 °C je rozdíl oproti čisté nemleté pryskyřici poměrně malý, avšak s rostoucí teplotou se stává výraznějším. Největším rozdílem oproti zbylým vzorkům je charakteristika průběhu na nejvyšších měřených teplotách, kdy stoupá s mnohem mírnějším sklonem.

Výsledky měření dodávají na důvěryhodnosti hypotéze, že změny dielektrických vlastností jsou krom příměsí způsobeny i samotným procesem mletí. Tyto výsledky však nejsou výsledky kvantitativně analyzované řady vzorků a pro přesnější ověření hypotézy by bylo potřeba odlít a proměřit více takovýchto vzorků. Dalším možným vysvětlením je rozdíl v tloušťce odlitků způsobený odlitím vzorku MNER do původní formy. Přestože relativní odchylka tloušťky splňuje stanovené požadavky, průměrná tloušťka odlitku MNER je o cca 0,4 mm menší než u zbylých vzorků. Tento rozdíl by měl však být (dle manuálu přístrojů Tettex 2830, 2831) kompenzován nastavením tloušťky vzorku v softwaru měřicího přístroje.

3.2.2 Měření teplotní závislosti relativní permitivity



Obrázek 44: Teplotní závislost hodnoty relativní permitivity měřených vzorků

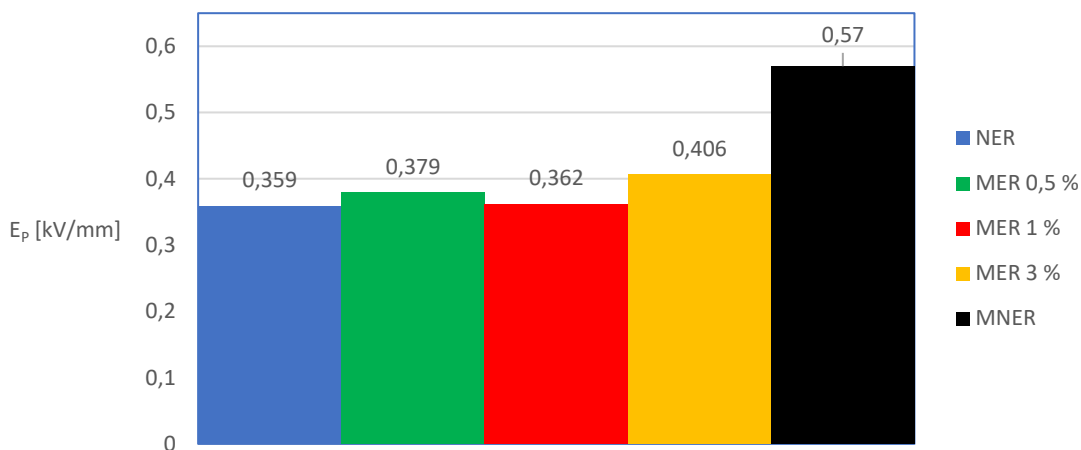
Výsledky měření (viz Obrázek 44) relativní permitivity vykazují mnoho prvků srovnatelných s předešlým měřením. Hodnoty relativní permitivity všech vzorků krom MNER se s rostoucí teplotou mění takřka identicky. Jednotlivé vzorky dosahují velice podobných hodnot, přičemž vzorek MER 3 % vykazuje opět nejnižší hodnoty. Vzorek s jednoprocenním plněním dosahoval vyšších hodnot než NER na celém teplotním spektru.

Změnou oproti měření ztrátového činitele byl průběh vzorku MER 0,5 %, který až do teploty 110 °C vykazoval nižší hodnoty než NER. Při nejvyšších teplotách však měřená hodnota stoupala strměji než v případě zbylých vzorků.

Zlepšení výsledků mletím čisté pryskyřice je v případě tohoto měření mnohem znatelnější. Odlitek MNER dosahuje na celé teplotní škále mnohem nižších hodnot než zbylé vzorky. Největšího zlepšení bylo dosaženo při teplotě 80 – 100 °C, při dalším navyšování teploty však hodnota permitivity stoupá o dost strměji než v případě zbylých vzorků. Na teplotě 120 °C je naměřená hodnota již srovnatelná s vzorkem MER TiO₂ 3 %.

3.2.3 Měření elektrické pevnosti

Poslední dielektrickou veličinou měřenou na strojích firmy Tettex byla elektrická pevnost (viz Obrázek 45). Na rozdíl od zbylých veličin není závislá na teplotě.



Obrázek 45: Porovnání hodnot elektrické pevnosti měřených vzorků

Naměřené hodnoty většiny vzorků se pohybují kolem hodnoty 0,38 kV/mm. Vzorek MNER se opět od zbylých hodnot dosti liší a dosahuje značného navýšení této hodnoty.

Všechny odlitky MER v tomto případě překonaly čistou pryskyřici a tříprocentní vzorek opět dosahuje nejvyšších hodnot.

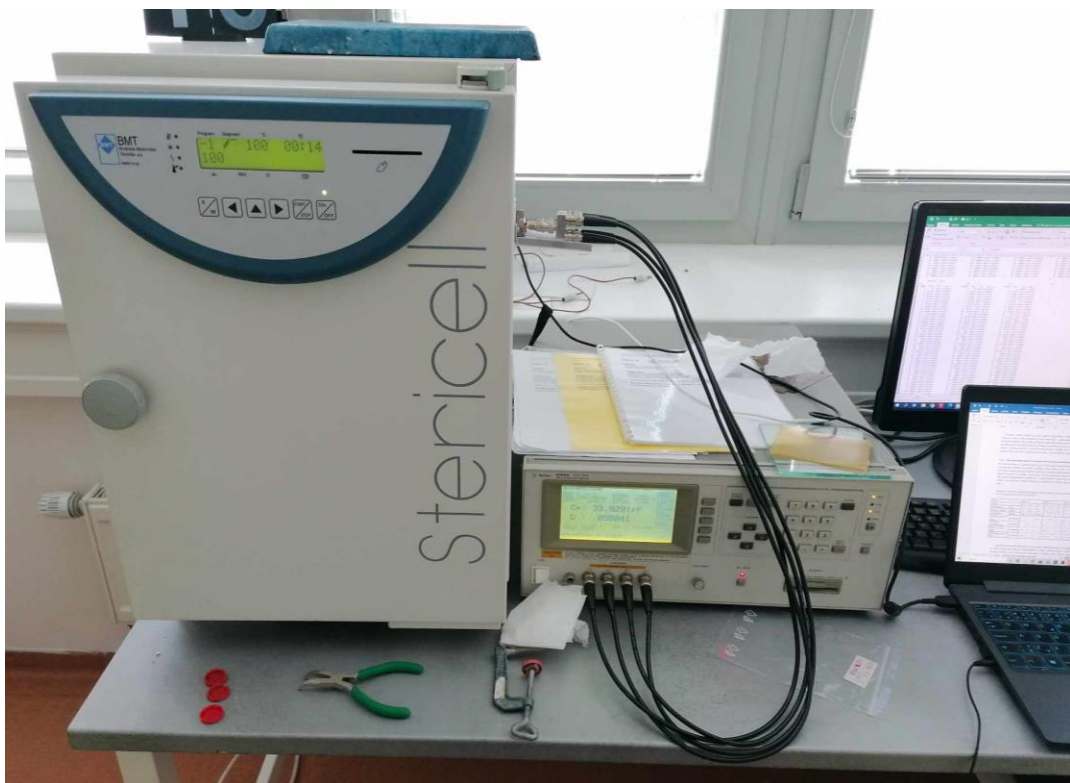
Veškeré uvedené naměřené hodnoty by dále byly zpřesněny opakováním měření s novým úchytem mezi elektrodami. Opakovaným měřením by se snížila šance znehodnocení měření špatným kontaktem vzorku s elektrodami. V případě, že by vzorek plně nepřiléhal a byly mezi ním a elektrodami vzduchové bubliny, by došlo ke změně naměřené relativní permitivity. Tento proces však již nebyl v časových možnostech této práce.

3.3 Měření a zpracování výsledků frekvenčních závislostí

Další měření probíhala na automatickém RLCG-metru firmy Agilent (4284A) (viz Obrázek 46). Tento přístroj byl použit k měření hodnot ztrátového činitele ($\text{tg}\delta$) a relativní permitivity (ϵ_r) vzorků na frekvenční škále od 20 Hz do 0,8 MHz, což je maximální rozsah stroje.

Při měření byl vzorek upevněn mezi elektrody měřicího přístroje. Pro dosažení kvalitního měření bylo potřeba zajistit, aby byl vzorek ve styku s celou plochou elektrod. Aby tohoto bylo dosaženo, bylo kvůli tvarové deformaci vzorků (způsobené zahříváním při měření teplotních charakteristik) potřeba vyvinout na vzorek rovnoměrný tlak svorkami. Oproti přístrojům firmy Tettex nebylo v tomto případě možno kontrolovat, jaký přítlak je na vzorek vyvíjen. Stálost přítlaku mezi jednotlivými měřeními tedy nemohla být zajištěna.

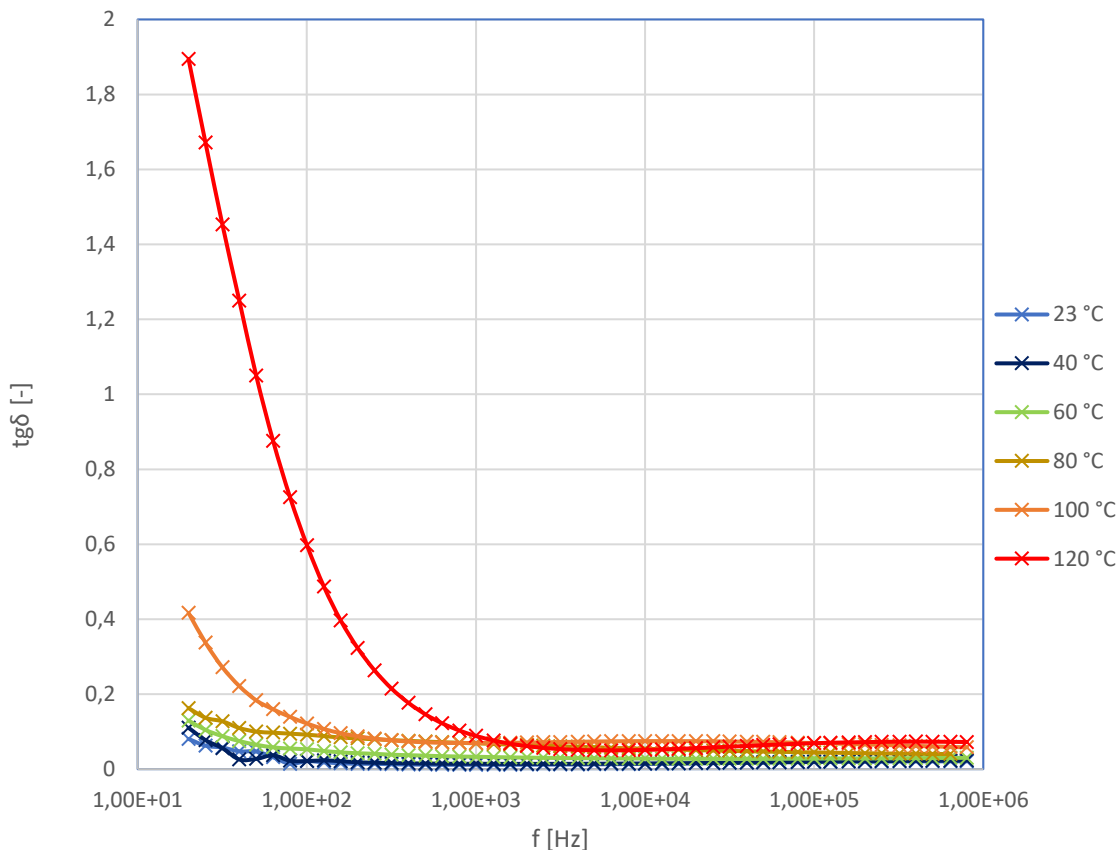
Elektrody měřicího přístroje byly společně se vzorkem umístěny do pece, kde byly v rámci měření zahřívány v teplotním rozsahu od pokojové teploty (23 °C) do 120 °C. Stejně jako u minulého měření bylo potřeba po ustálení teploty pece počkat deset minut, což zajistilo prohřátí celého objemu vzorku na požadovanou teplotu.



Obrázek 46: RLCG-metr pro analýzu dielektrik

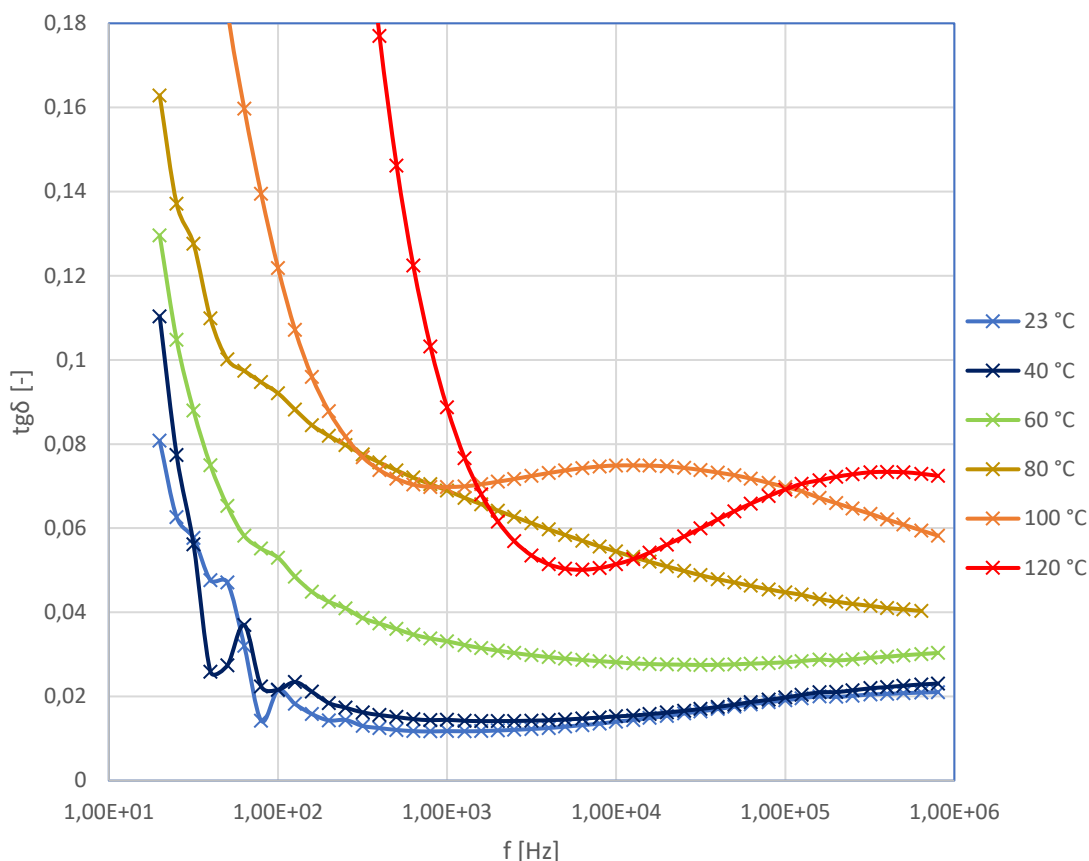
3.3.1 Měření frekvenční závislosti ztrátového činitele

První částí tohoto měření bylo porovnání frekvenčních závislostí jednoho vzorku při různých teplotách. Dle již zmíněných informací lze očekávat, že s rostoucí frekvencí bude hodnota ztrátového činitele klesat bez ohledu na teplotu měřeného vzorku. Tvar průběhu frekvenční závislost se však bude při zvyšování teploty měnit.



Obrázek 47: Frekvenční závislost hodnoty ztrátového činitele vzorku NER při různých teplotách

Jak lze vyčíst z grafu (viz Obrázek 47), nejvyšších hodnot ztrátového činitele bylo dosaženo při nejvyšší teplotě a nejnižší frekvenci. Na nejnižší měřené frekvenci (20 Hz) byly rozdíly v naměřené hodnotě nejdrastičtější. Zvyšování teploty do 80 °C vykazuje na této frekvenci jen relativně mírný nárůst hodnoty ztrátového činitele. Při teplotách 100 °C a 120 °C však došlo k prudkému zvýšení této hodnoty. S rostoucí frekvencí se naměřené hodnoty dle očekávání snižovaly, přičemž na kmitočtech vyšších než 1 kHz dosahují při všech teplotách hodnoty pod 0,1. V dalším obrázku budou frekvenční závislosti z tohoto grafu ukázány detailněji pro analýzu jejich tvarů.



Obrázek 48: Frekvenční závislost hodnoty ztrátového činitele vzorku NER při různých teplotách (detail)

Pomocí detailního zobrazení grafu lze potvrdit, že rostoucí teplota má vliv na tvar průběhu frekvenční závislosti (viz Obrázek 48). Dále je patrné, že v okolí frekvence 100 Hz k zákmitu měřené hodnoty. Tento zákmit byl nejspíše způsoben změnou rozsahu měřicího přístroje, tudíž tato oblast grafu neodpovídá přesně vlastnostem měřeného odlitku. Dalším možným vysvětlením těchto zákmitů je vliv síťové frekvence 50 Hz topného tělesa klimatické komory, ve které je měřicí systém umístěn. Pro ochranu měření před tímto vlivem by bylo vhodné zhotovit vnitřní stínění komory (např. Faradayovou klec).

Průběhy při teplotě 23 °C a 40 °C si jsou velice podobné, přičemž většího rozdílu bylo dosaženo jen na frekvenci 20 Hz. Na vyšších frekvencích je tento rozdíl potlačen. Nejnižších hodnot těchto průběhů bylo dosaženo při frekvenci 800 Hz, při navyšování frekvence bylo zaznamenáno mírné stoupání této hodnoty. Tyto průběhy při nižší teplotě dále odpovídají průběhu kmitočtové závislosti čisté pryskyřice ukázané dříve (viz Obrázek 21).

Při navýšení teploty na 60 °C dojde ke zvýšení hodnot ztrátového činitele, avšak tvar závislosti se od dříve zmíněných průběhů příliš neliší. Jedním rozdílem je výskyt minimální hodnoty ztrátového činitele na vyšší frekvenci (30 kHz).

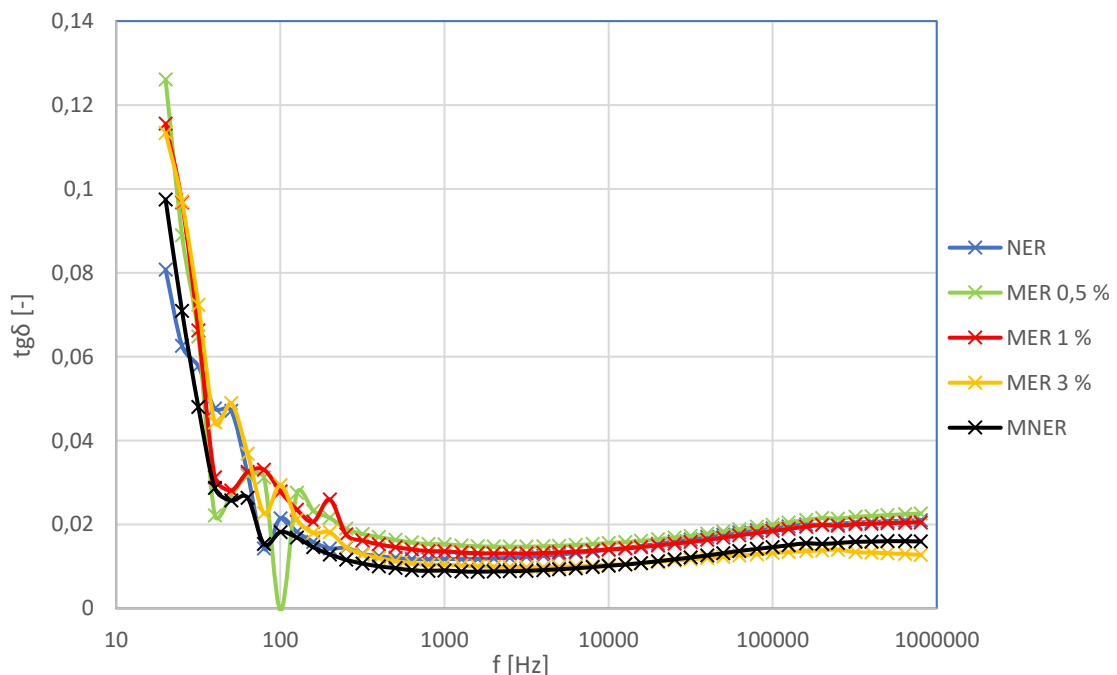
Tvar průběhů při 80 °C se již liší více. Oproti nižším teplotám byl zaznamenán stálý pokles hodnoty ztrátového činitele od 100 Hz až do konce měřeného spektra (0,8 MHz), kde bylo dosaženo nejnižší naměřené hodnoty. V porovnání s měřeními na jiných teplotách se toto klesání nejlépe podobá lineární závislosti.

Závislosti měřené při teplotě 100 °C a 120 °C se od zbylých tvarově podstatně liší, avšak navzájem si jsou dosti podobné. Na počáteční frekvenci 20 Hz dosahují tyto průběhy velmi vysokých hodnot. Při zvyšování frekvence dochází k prudkému poklesu měřené hodnoty, až je dosaženo lokálního minima. Poté dochází k dalšímu nárůstu a poklesu této hodnoty. Oproti zbylým měřením na nižších teplotách nejsou hodnoty ztrátového činitele při působení vyšších frekvencí stálé. Zároveň u měření na těchto teplotách vymizel záchvěv v okolí frekvence 100 Hz.

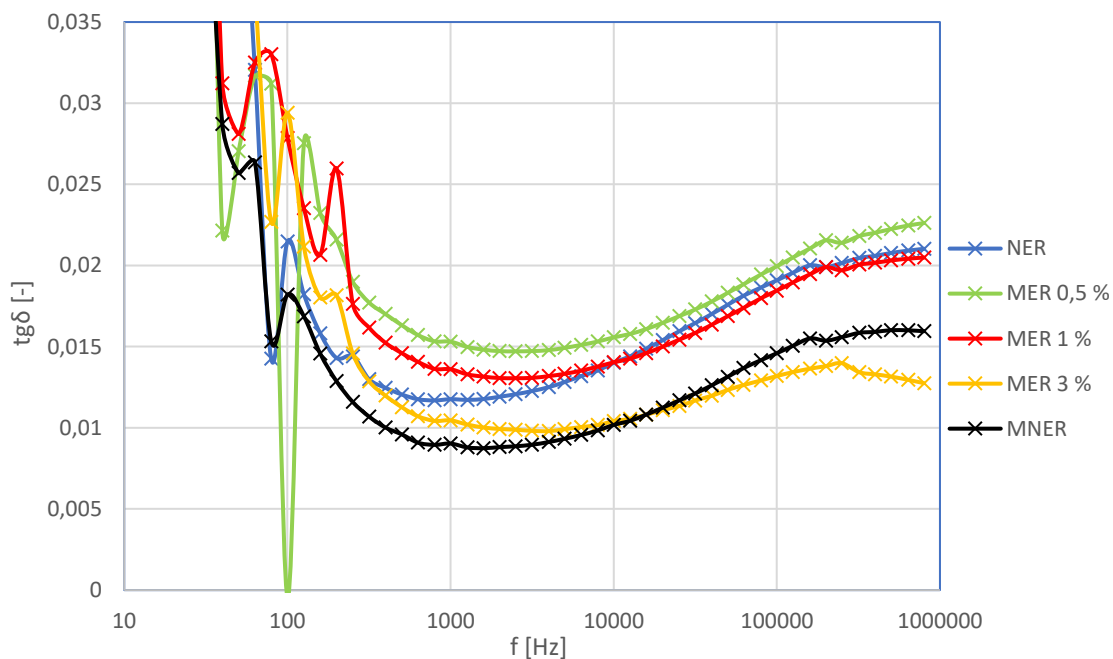
Nárůst ztrát s rostoucí teplotou v oblasti nízkých frekvencí lze vysvětlit nárůstem vnitřní vodivosti. V oblasti vyšších frekvencí odpovídá průběh špičkové hodnotě nárůstu polarizační složky ztrát, která se s rostoucí teplotou posouvá k vyšším kmitočtům.

Stejná měření a porovnání bylo provedeno i pro zbylé vzorky. Tvary průběhů při jednotlivých teplotách však byly takřka stejné, tudíž tato měření nebudou v práci prezentována.

Dále byly na vybraných teplotách srovnány průběhy frekvenční závislosti jednotlivých vzorků. Vzhledem k rozdílnosti průběhů byly zvoleny teploty: 23 °C, 80 °C a 120 °C.



Obrázek 49: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 23 °C



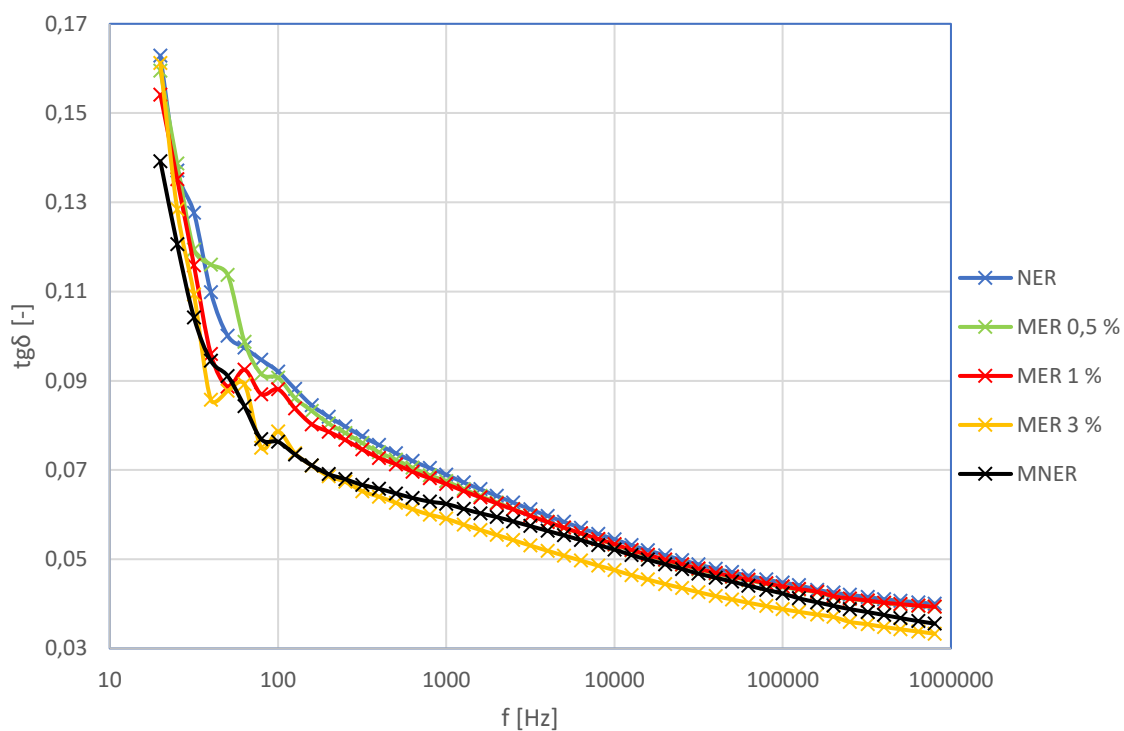
Obrázek 50: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 23 °C (detail)

Na frekvencích v okolí 20 Hz vykazují nejnižší hodnoty ztrátového činitele čistá epoxidová pryskyřice (viz Obrázek 49 a Obrázek 50). O něco vyšších hodnot dosahuje vzorek MNER a nejvyšší hodnoty připadají vzorkům MER. Po zvýšení frekvence hodnoty ztrátového činitele všech vzorků začaly dle očekávání prudce klesat.

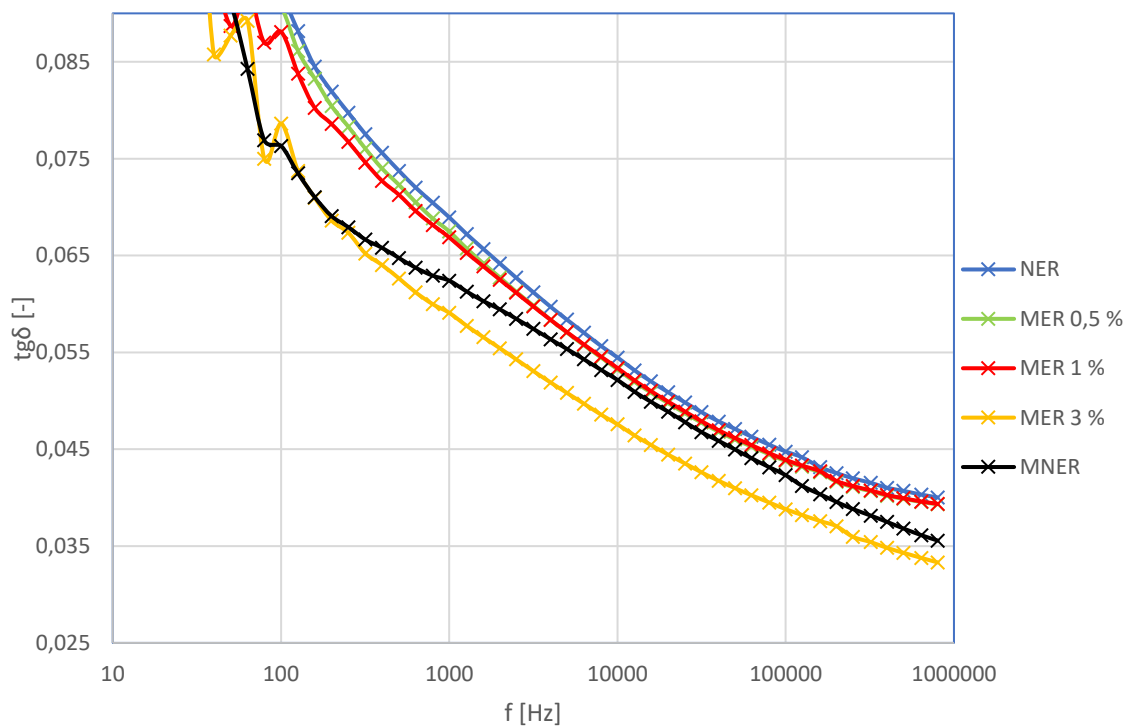
Jak bylo ukázáno v porovnání tvarů průběhů závislosti dle teploty (viz Obrázek 48), dochází při teplotě 23 °C k značnému zákmitu měřených hodnot u frekvence 100 Hz. Z tohoto důvodu je v této frekvenční oblasti měření zatíženo značnou chybou přechodu rozsahů měřicího přístroje. Další odstavce se tak budou věnovat frekvencím vyšším než 400 Hz.

Na celé zbylé části frekvenčního spektra dosahuje vzorek MER 0,5 % nejvyšších hodnot. Tento vzorek byl dále nejvíce ovlivněn zákmitem při měření v okolí 100 Hz. Podobných hodnot dosahují i vzorky NER a MER 1 %. Do kmitočtu 10 kHz dosahuje MER 1 % vyšších hodnot ztrátového činitele než čistá pryskyřice NER, ta však na vyšších frekvencích zaznamenává prudší nárůst této hodnoty. Z tohoto důvodu vykazuje vzorek MER 1 % nepatrně nižší hodnoty než vzorek NER.

O dost nižších hodnot na zbylém frekvenčním spektru dosahují vzorky MER 3 % a MNER, u kterých došlo k podobnému jevu jako u MER 1 % a NER. Opět na nižších frekvencích dosahoval vzorek plněný anatasem vyšších hodnot než nedopovaný vzorek. I v tomto případě došlo k prudšímu růstu hodnot vzorku MNER, který od frekvence v okolí 10 kHz vykazuje vyšší hodnoty než vzorek MER 3 %.



Obrázek 51: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 80 °C

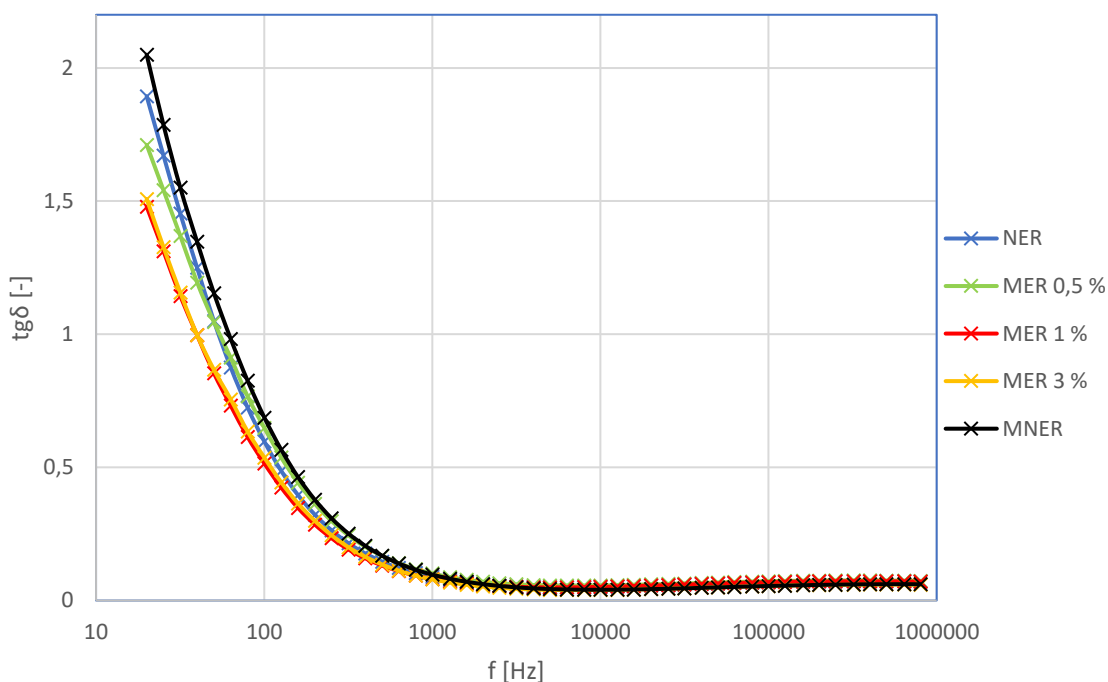


Obrázek 52: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 80 °C (detail)

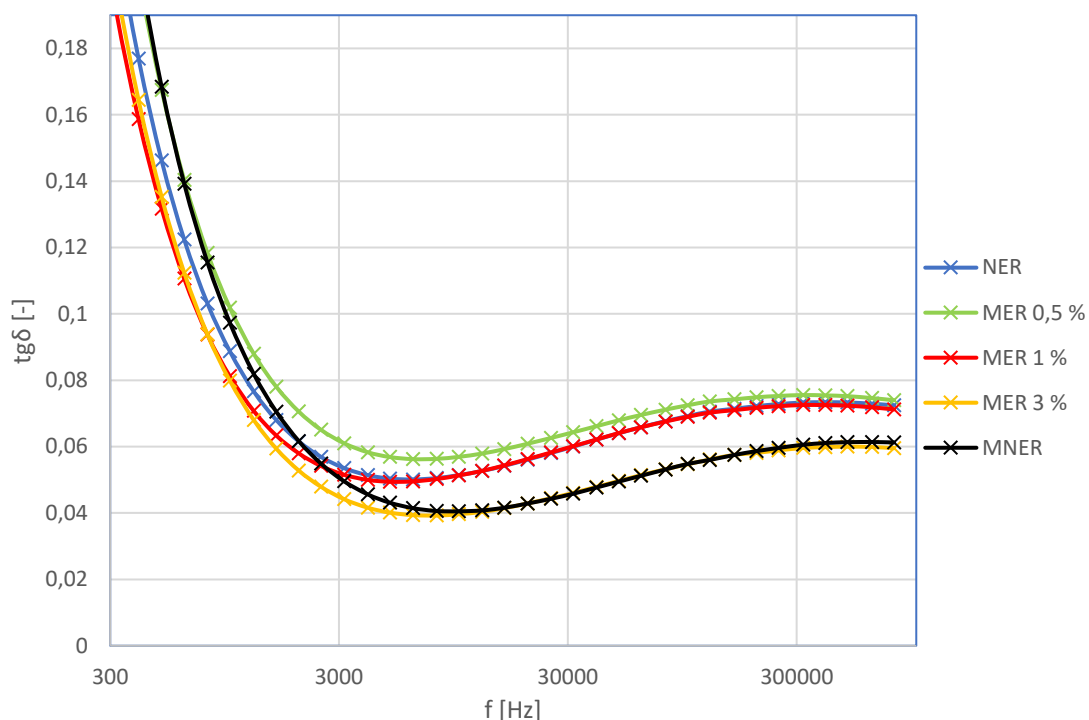
V měření při 80 °C (viz Obrázek 51 a Obrázek 52) dosahoval na začátku kmitočtového spektra nejnižších hodnot vzorek MNER, zatímco zbylé vzorky dosahovaly podobných vyšších hodnot. Po prudkém poklesu opět dochází k zákmitu hodnot v okolí změny rozsahu měřiče, avšak v mnohem menší míře než v případě měření při pokojové teplotě. Hodnoty přestávají být zatíženy chybou již při frekvenci 200 Hz.

Při této teplotě dosáhly všechny mleté vzorky nižších hodnot než nemletý vzorek NER. Průběhy vzorků MER 0,5 % a MER 1 % dosahovaly podobných hodnot jako průběh NER, přičemž oba plněné vzorky dosahovaly od frekvence 2 kHz prakticky shodných hodnot.

Vzorek MNER dosahoval na celém frekvenčním rozsahu nižších hodnot než dříve zmíněné vzorky, avšak mezi kmitočty 4 kHz až 10 kHz se hodnotám těchto vzorků dosti blíží. Nejvíce plněný vzorek MER 3 % vykazoval na celém spektru (po změně rozsahu přístroje) nejnižší, a tedy nejlepší výsledky.



Obrázek 53: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 120 °C



Obrázek 54: Porovnání frekvenční závislosti ztrátového činitele vzorků při teplotě 120 °C (detail)

Při měření na této teplotě (viz Obrázek 53 a Obrázek 54) již kompletně vymizel zákmit v okolí 100 Hz. Na začátku měřeného spektra dosahují nejnižších hodnot plněné vzorky MER 1 % a MER 3 %. Vyšší hodnoty vykazuje MER 0,5 %.

Vzorek MNER dosahuje nejvyšších hodnot ztrátového činitele až do frekvence 800 Hz, avšak na frekvencích od 10 kHz vykazuje nejnižší hodnoty společně s MER 3 %, který dosáhl nejnižších hodnoty na celém kmitočtovém spektru.

Na frekvencích od 800 Hz dosahuje nejvyšších hodnot vzorek MER 0,5 %. O něco nižších hodnot dosahují vzorky NER a MER 1 %, přičemž se průběhy těchto dvou vzorků od 5 kHz shodují.

Z výsledků všech měření frekvenčních závislostí ztrátového činitele lze určit, že na nízkých frekvencích jsou výsledky dosti nestálé. Při pokojové teplotě dosahovaly nižších hodnot neplněné vzorky, při teplotě 80 °C dosahuje MNER nejnižších a NER nejvyšších hodnot a při teplotě 120 °C dosahují neplněné vzorky nejvyšších hodnot. Podobě tomu bylo u vzorků MER 1 % a MER 3 %, které na této frekvenci rovněž zaznamenávaly nestálé výsledky.

Na vyšších frekvencích již byly výsledky stálejší. Při pokojové i konečné teplotě dosahuje nejvyšších hodnot vzorek MER 0,5 %, přičemž při teplotě 80 °C se nejvyšším hodnotám blíží.

Hodnoty vzorků MER 1 % a NER dosahovaly většinou podobných hodnot, jež se blížily hodnotám průběhu MET 0,5 %. Jediný případ, kdy došlo k rozdělení těchto průběhů, byl při měření na 80 °C, kde čistá pryskyřice dosáhla nejvyšších hodnot.

Nejnižších hodnot při vyšších frekvencích dosahoval ve všech měřeních vzorek MER 3 %. Hodnoty tohoto vzorku byly v porovnání se zbylými plněnými vzorky MER diametrálně odlišné, což odpovídá dříve provedeným měřením teplotních závislostí (viz Obrázek 43). Podobných hodnot dosahoval i vzorek MNER, přičemž se při teplotě 120 °C na vyšších frekvencích vzorku MER 3 % rovnal. Na zbylých teplotách však vykazoval (převážně na vyšších frekvencích) vyšší hodnoty.

3.3.2 Měření frekvenčních závislostí relativní permitivity

Oproti přístrojům firmy Tettex byla namísto relativní permitivity měřena kapacita vzorku. Z té bylo možno pomocí několika rovnic relativní permitivitu vypočítat:

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (1)$$

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (3)$$

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \quad (3)$$

Kde:

C_x = naměřená hodnota kapacity,

C_0 = geometrická kapacita,

ϵ_0 = permitivita vakua,

S_{ef} = efektivní plocha elektrody,

h = tloušťka měřeného vzorku

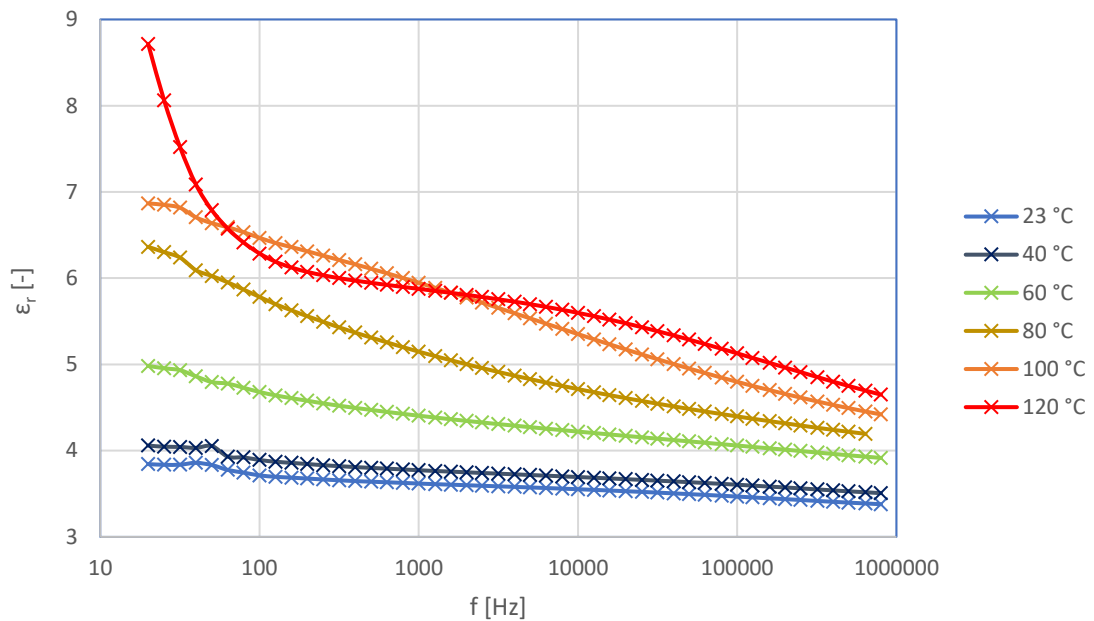
d_m = šířka elektrody,

B = součinitel B (pro tento systém = 1)

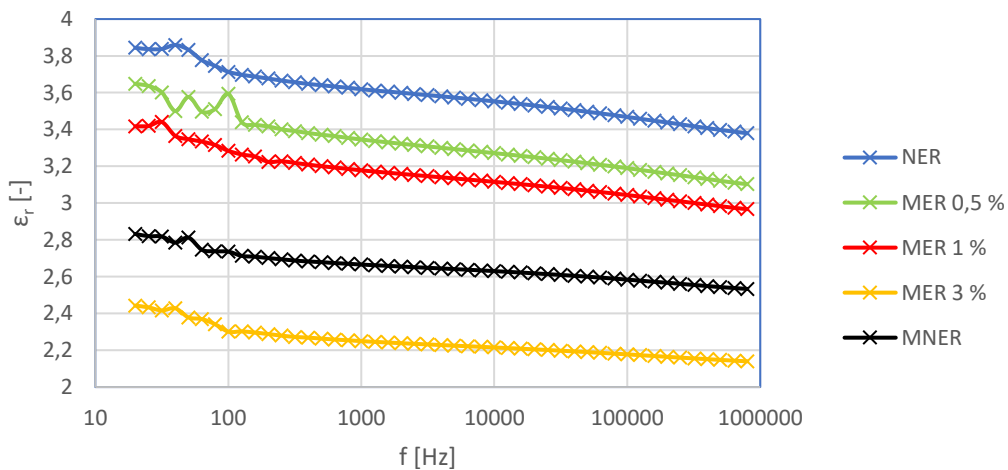
c = šířka ochranné elektrody.

Stejně jako u měření frekvenčních charakteristik ztrátového činitele bylo prvně potřeba provést analýzu změny tvaru průběhů s rostoucí teplotou (viz Obrázek 55).

Z výsledků měření bylo určeno, že se tvar průběhu s teplotou až do 100 °C krom sklonu nemění. Naopak v případě teploty 120 °C dochází ke značné změně, kdy namísto takřka lineární závislosti na celém rozsahu dochází mezi kmitočty 20 Hz a 100 Hz k prudkému poklesu. Hodnota následně klesá s rostoucí frekvencí pozvolna. Na grafu jsou opět vyobrazeny charakteristiky vzorku NER, přičemž závislosti zbylých vzorků vykazovaly podobné vlastnosti. Odchylnou byla jedna značně zvýšená hodnota vzorku MER 3 %, ta bude komentována později.



Obrázek 55: Frekvenční závislost relativní permitivity vzorku NER při různých teplotách



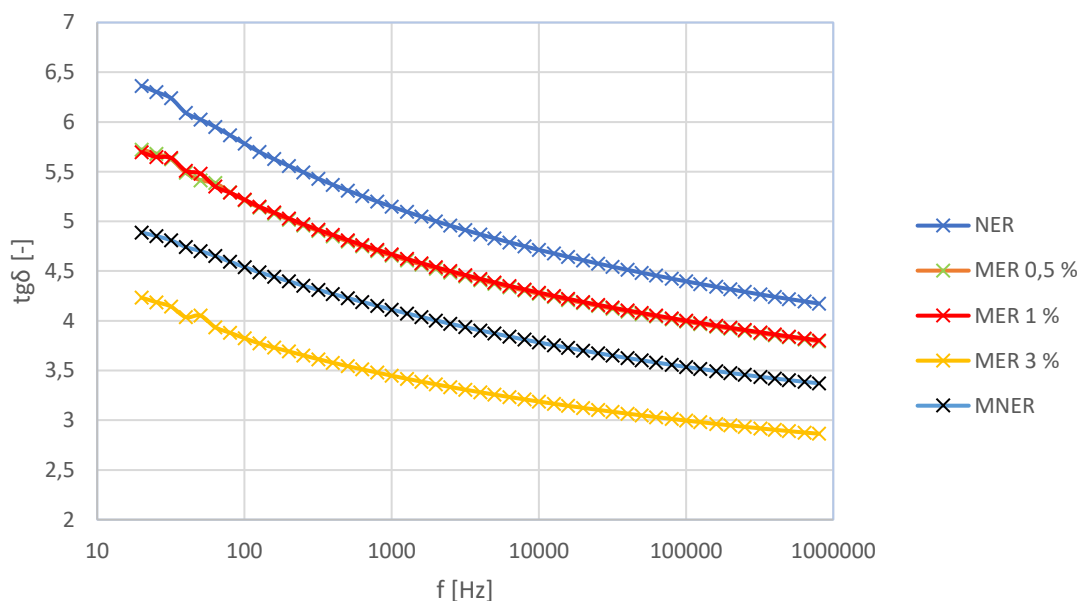
Obrázek 56: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity vzorků při teplotě 23 °C

Dále byla opět provedena porovnání frekvenčních charakteristik jednotlivých vzorků při vybraných teplotách. Teploty byly zvoleny stejné jako v případě měření ztrátového činitele.

Z výsledků měření lze zjistit, že všechny mleté vzorky dosahují nižší relativní permitivity než čistá nemletá pryskyřice (viz Obrázek 56). Hodnoty vzorků MER 0,5 % a MER 1 % dosahují nižších hodnot, avšak podobně jako v případě měření ztrátového činitele dosahuje nejnižších hodnot MER 3 %. Hodnoty vzorku MNER se pohybují mezi hodnotami MER 3 % a MER 1 %

Při této teplotě neměl měřený vzorek vliv na tvar charakteristiky, kdy všechny průběhy s rostoucí frekvencí mírně klesaly. Tyto výsledky jsou srovnatelné s dříve zmíněnými výsledky studie zaměřené na frekvenční závislost relativní permitivity nanokompozitů.

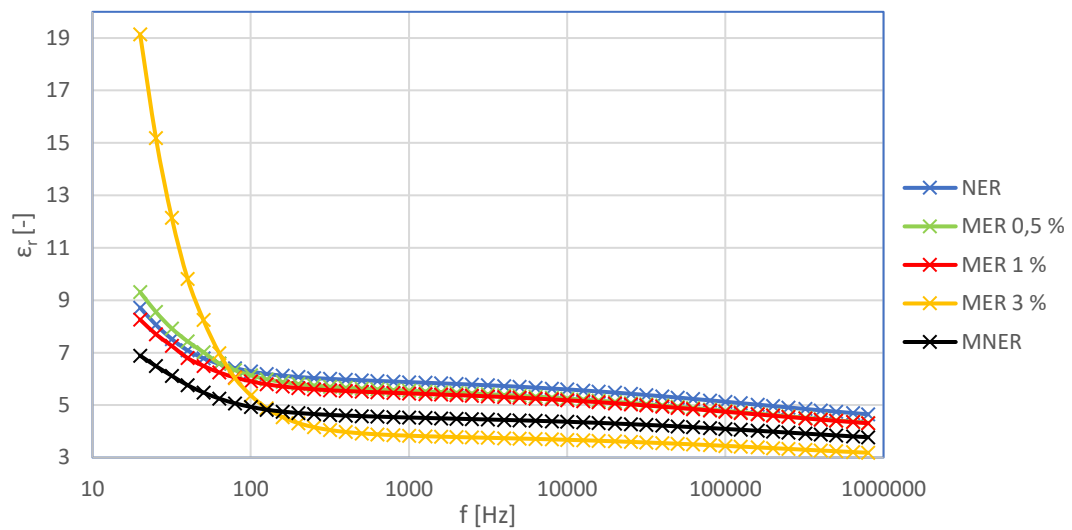
Dále proběhlo porovnání při teplotě 80 °C (viz Obrázek 57). Výsledky byly srovnatelné s měřením při teplotě 23 °C, kdy nejvyšších hodnot dosáhla čistá pryskyřice a nejnižších hodnot dosáhly vzorky MNER a MER 3 %. V tomto případě však došlo k celkovému splnutí průběhu vzorků MER 0,5 % a MER 1 %.



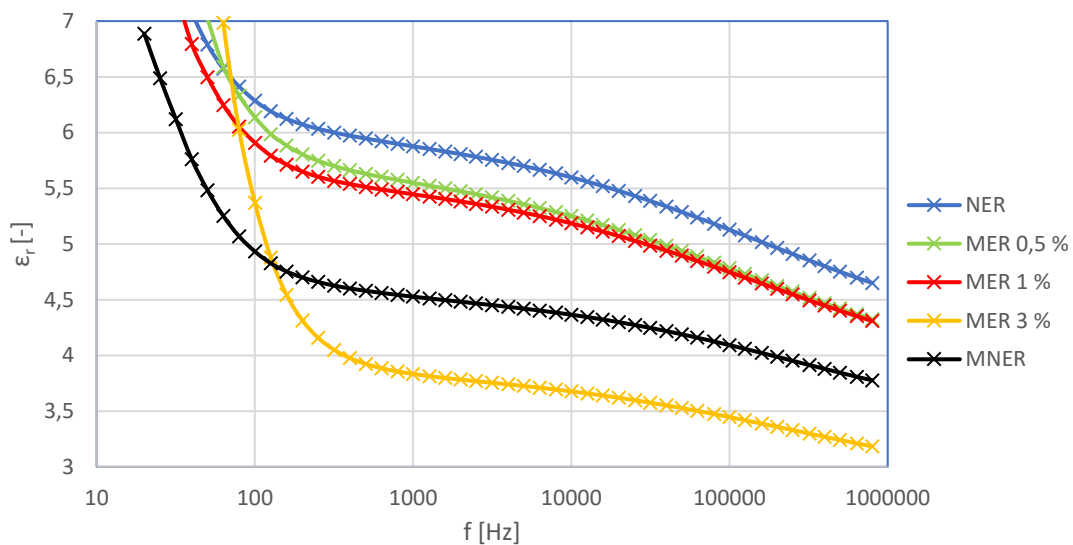
Obrázek 57: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity vzorků při teplotě 80 °C

Se zvýšením teploty došlo k posunu k vyšším hodnotám relativní permitivity, avšak průběhy stále odpovídají očekávání.

Jako poslední bylo provedeno porovnání při teplotě 120 °C (viz Obrázek 58 a Obrázek 59).



Obrázek 59: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity vzorků při teplotě 120 °C

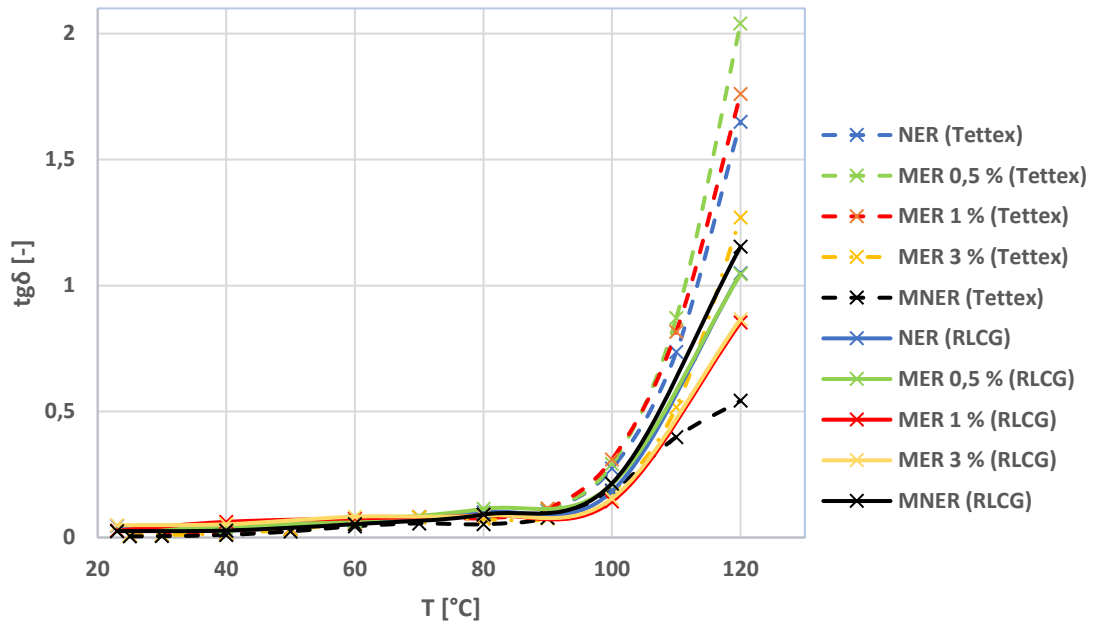


Obrázek 58: Porovnání frekvenční závislosti relativní permitivity vzorků při teplotě 120 °C

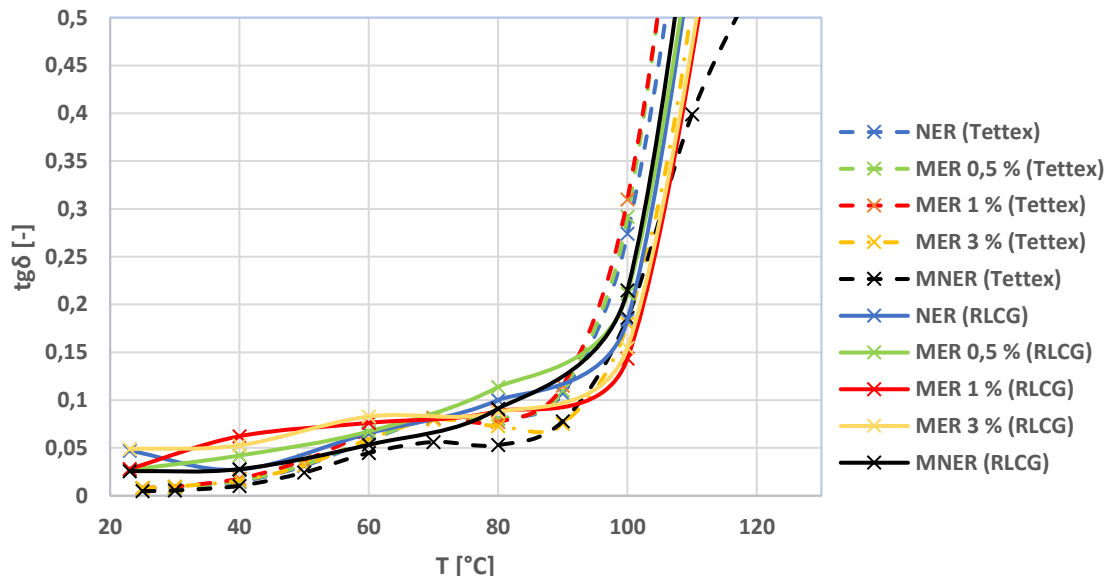
Z měření vyšlo najevo, že průběh hodnot většiny vzorků tvarově odpovídá očekávání stanoveném v předešlé analýze, viz Obrázek 55. Oproti zbytku však vzorek MER 3 % dosahoval na frekvenci 20 Hz více než dvojnásobných hodnot. Se zvýšením frekvence však tato hodnota prudce padla a od přibližně 130 Hz se opět stává vzorkem vykazujícím nejnižší hodnoty. Zbylé vzorky naplnily očekávatelné výsledky, NER dosáhl nejvyšších hodnot, o něco nižší hodnoty dosáhly vzorky MER 0,5 % a MER 1 %. Mletí čisté pryskyřice zajistilo i v tomto případě značný pokles měřené hodnoty v porovnání s nemletým vzorkem NER.

3.4 Porovnání výsledků

V této kapitole budou srovnány výsledky teplotních charakteristik vzorků z obou měřicích přístrojů. Ukázané hodnoty byly měřeny při 50 Hz, přičemž hodnoty naměřené přístroji firmy Tettex jsou vyobrazeny přerušovaně.



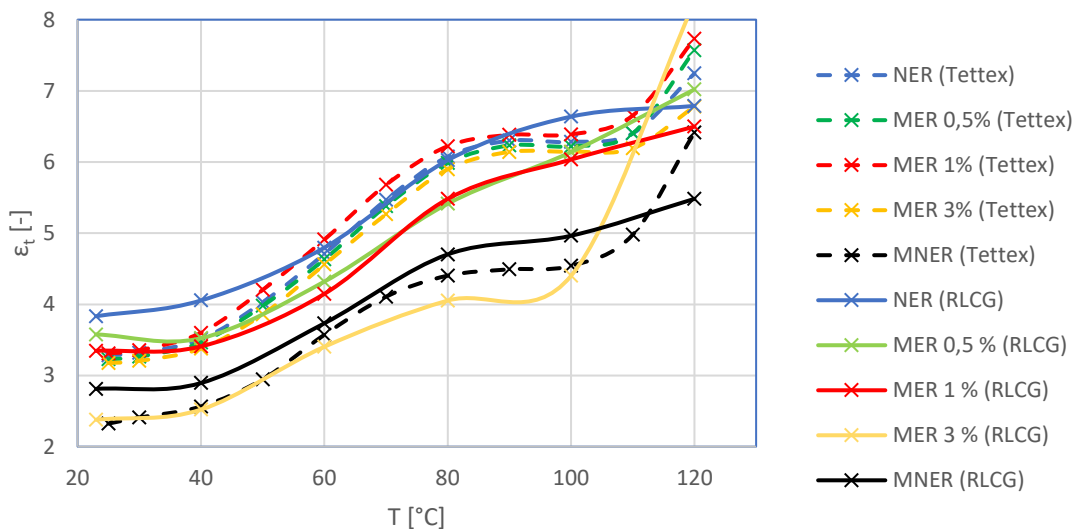
Obrázek 61: Porovnání hodnot ztrátového činitele z analyzátoru dielektrik a RLCG-metru



Obrázek 60: Porovnání hodnot ztrátového činitele z analyzátoru dielektrik a RLCG-metru (detail)

Z porovnání výsledků lze určit, že se změřené hodnoty obou přístrojů neshodují (viz Obrázek 61 a Obrázek 60). Na teplotách do 80 °C dosahují průběhy změřené na RLCG-metru vyšších hodnot než vzorky měřené na strojích Tettex. Na teplotách vyšších než 100 °C naopak vykazují hodnoty nižší. Krom samotných hodnot byl nalezen také rozdíl ve vzájemném porovnání vzorků. V obou případech dosahují při vyšších teplotách vzorky MER 0,5 % vysokých hodnot a vzorky MER 3 % nízkých hodnot (relativně ke zbylým vzorkům). Vzorku MNER však vykazoval na strojích Tettex relativně nejnižší výsledky, zatímco na RLCG-metru nejvyšší.

V případě porovnání měření relativní permitivity došlo opět k rozdílu mezi hodnotami (viz Obrázek 62). Hlavním rozdílem byl rozestup průběhů měřených na RLCG-metru. Stejně jako při porovnání hodnot ztrátového činitele dosahovaly průběhy relativní permitivity pozdějšího měření v průměru nižších hodnot. V obou měřeních dosahovaly vzorky MER 0,5 % a MER 1 % vyšších hodnot než zbylé průběhy, přičemž vzorek MNER vykazoval takřka na celém spektru značné snížení těchto hodnot. Nejznamenatelnějšího rozdílu bylo dosaženo v případě vzorku MER 3 %, kdy při měření na RLCG-metru dosahoval do teploty 100 °C nejnižších výsledků z celé řady vzorků. Svými výsledky předčil i vzorek MNER, jež při měření na strojích firmy Tettex, vykazoval nižší hodnoty. Při přechodu na vyšší teplotu však nastal prudký vzrůst hodnoty relativní permitivity vzorku MER 3 %, kdy dosáhl nejvyšší hodnoty obou měření (8,246).



Obrázek 62: Porovnání hodnot relativní permitivity z analyzátoru dielektrik a RLCG-metru

V obou případech jsou rozdíly mezi měřeními znatelné. Pro dosažení výsledků, které by navzájem více souhlasily by bylo vhodné provést kalibraci obou přístrojů, zajistit stálý přítlak a signálovou izolaci při měření na RLCG-metru. Dále by bylo vhodné provést několik měření těchto vzorků, přičemž by byl vzorek pokaždé nově uchycen mezi elektrody měřiče (aby bylo možno odstranit výsledky ovlivněny nekvalitním přítlakem).

Jako přesnější budou pokládány hodnoty měřené na strojích firmy Tettex. Výhoda tohoto stroje spočívá v uzpůsobení na přesné měření při frekvenci 50 Hz, lepší kontrole teploty měřeného vzorku a možnosti upravovat přítlak elektrod na vzorek v průběhu měření. Dále bylo měření na tomto stroji provedeno podrobněji než na RLCG-metru, kdy hodnoty vzorku byly zaznamenány každých 10 °C.

4. ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na problematiku nanokompozitů tvořených z epoxidové pryskyřice. V teoretické části byly shrnuty poznatky o pryskyřici, dielektrických veličinách určujících kvalitu nanokompozitů a vnějších faktorech, které tyto veličiny mohou ovlivnit.

V rámci teoretické části práce byly prozkoumány metody disperze, přičemž bylo zjištěno, že planetární mlýn je vhodnou volbou pro rozmělnění plniva a jeho rovnoměrnou homogenizaci ve směsi. Ultrazvuková sonda byla vhodná pro disperzi aglomerátů, ale ne agregátů vázaných iontovými vazbami. Modifikace povrchu plniva nebyla příliš účinná při disperzi, avšak některé takto připravené vzorky vykazovaly pozitivní změnu měřených veličin (viz Obrázek 14).

Zkoumání vlivu jednotlivých plniv ukázalo, že typ, velikost, koncentrace a povrchová úprava plniv mají významný vliv na vlastnosti nanokompozitů. Například částice TiO₂ mají vyšší relativní permitivitu než ZnO, což se projevilo i na nanokompozitech (viz Obrázek 32). Nejznatelnějšího snížení relativní permitivity a ztrátového činitele bylo dosaženo při nízké koncentraci plniva (0,1 %), zatímco vyšší koncentrace vedly ke zvýšení těchto hodnot (viz Obrázek 19 a Obrázek 21). Plnivo o velikosti 45 nm způsobilo snížení elektrické pevnosti, zatímco jemnější plnivo (23 nm) způsobilo její zvýšení (viz Obrázek 23 a Obrázek 24).

Praktická část byla zaměřena na výrobu kvalitních vzorků splňujících zadaná kritéria. Byly vyrobeny rovné, hladké a odvzdušněné vzorky s požadovanými rozměry, přičemž vzorek mleté čisté pryskyřice (MNER) se lišil v tloušťce, což bylo způsobeno odlitím do původní formy.

Měření dielektrických vlastností ukázalo, že vzorky s nižším plněním (MER 0,5 % a MER 1 %) dosahovaly hodnot blízkých čisté epoxidové pryskyřici, zatímco vzorek MER 3 % dosáhl požadovanějších hodnot. Proces vypékání přímo na kovu měl nejspíše negativní vliv na výsledky zbylých vzorků MER. Vzorek MNER vykazoval největší změnu dielektrických vlastností oproti čisté pryskyřici. Při zkoumání frekvenčních charakteristik dosahuje vzorek MNER srovnatelných, či méně žádaných výsledků než MER 3 %.

Výsledky frekvenčních a teplotních měření nebyly vždy shodné, což naznačuje potřebu opakovaných měření pro přesnější závěry. Dále by bylo vhodné vyrobit více kopií měřených vzorků, což by přispělo k přesnosti měření. Práce přesto potvrdila vhodnost použití planetárního mlýnu k disperzi nanočástic a zlepšení dielektrických vlastností epoxidové pryskyřice, zejména u vzorku MER 3 %. Dále bylo ověřeno, že samotný proces mletí v mlýnu je s to pozitivně ovlivnit dielektrické vlastnosti čisté pryskyřice.

LITERATURA

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [2] Acoustic and dielectric properties of epoxy resin/hollow glass microsphere composite acoustic materials. Online. 2019, č. 135. 2019. ISSN 0022-3697. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369719307097>. [cit. 2023-12-15].
- [3] JOHARI, G. P. Electrical properties of epoxy resins. Online. In: *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer Netherlands, 1993, s. 175-205. ISBN 978-94-011-2932-9. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9_6. [cit. 2023-12-15].
- [4] Dielectric Properties of Epoxies. Online. EPOXY TECHNOLOGY INC. Epoxy Technology. 2012. Dostupné z: <https://www.epotek.com/docs/en/Related/Tech%20Tip%2025%20Dielectric%20Properties%20of%20Epoxies.pdf>. [cit. 2023-12-15].
- [5] Volume Resistivity. Online. SPECIALCHEM. Omnexus. C2023. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-property/volume-resistivity>. [cit. 2023-12-15].
- [6] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. Verze knihy: 15. [Online]: [Code Creator], 2015. ISBN 978-80-88058-66-3.
- [7] MUDRUŇKOVÁ, Anna. *Elektrotechnické materiály I*. Online. VOŠ a SPŠ elektrotechnická Františka Křížíka, 2016. ISBN 978-80-88058-90-8. Dostupné z: <https://publi.cz/books/353/06.html>. [cit. 2023-12-15].
- [8] OPPERMANN, Artem. What Is the Dielectric Constant. Online. Built In. 2023. Dostupné z: <https://builtin.com/hardware/dielectric-constant>. [cit. 2023-12-15].
- [9] PATEL, Sagar; SENGUPTA, Ranjan; PUNTAMEKAR, Uday a SHINGNE, Nitin. Effect of different types of silica particles on dielectric and mechanical properties of epoxy nanocomposites. Online. *Materials Today: Proceedings*. 2021, č. 44, Part 1, s. 1848-1852. ISSN 2214-7853. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.014><https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.014>. [cit. 2023-12-15].

- [10] SEN, Mousumi (ed.). Nanotechnology and the Environment. Online. IntechOpen, 2020. ISBN 978-1-78985-672-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.87903>. [cit. 2023-12-19].
- [11] CHENG, Lihong; ZHENG, Liaoying; LI, Guorong; ZENG, Jiangtao a YIN, Qingrui. Influence of particle surface properties on the dielectric behavior of silica/epoxy nanocomposites. Online. *Physica B: Condensed Matter*. 2008, č. 403, 17, s. 2584-2589. ISSN 0921-4526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.01.021>. [cit. 2023-12-15].
- [12] CHEN, Yun; ZHANG, Donghai; WU, Xiaofeng a WANG, Haosheng. Epoxy/ α -alumina nanocomposite with high electrical insulation performance. Online. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017, č. 27, 5, s. 574-581. ISSN 1002-0071. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.09.003>. [cit. 2023-12-15].
- [13] SINGHA, Santanu a THOMAS, M. Joy. Dielectric properties of epoxy nanocomposites. Online. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2008, č. 15, 1, s. 12-23. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/T-DEI.2008.4446732>. [cit. 2023-12-15].
- [14] HU, Yujie; SMITH, Robert C.; NELSON, J. Keith a SCHADLER, Linda S. Some mechanistic understanding of the impulse strength of nanocomposites. Online. *2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2006, s. 31-34. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/T-DEI.2008.4446732>. [cit. 2023-12-15].
- [15] ELBASUNEY, Sherif. Dispersion characteristics of dry and colloidal nano-titania into epoxy resin. Online. *Powder Technology*. 2014, č. 268, s. 158-164. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.035>. [cit. 2023-12-15].
- [16] BITTMANN, Birgit; HAUPERT, Frank a SCHLARB, Alois Karl. Preparation of TiO₂/epoxy nanocomposites by ultrasonic dispersion and their structure property relationship. Online. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011, č. 18, 1, s. 120-126. ISSN 1350-4177. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.03.011>. [cit. 2023-12-15].
- [17] Příprava epoxidových izolačních hmot plněných nanočásticemi. Online, Bakalářská práce. Brno-Královo Pole: Vysoké Učení Technické v Brně, 2019. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=195467. [cit. 2023-12-15].

- [18] PLANETOVÉ KULOVÉ MLÝNY. Online. RETSCH. Retsch. 2023. Dostupné z: <https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/planetove-kulove-mlyny/>. [cit. 2023-12-15].
- [19] BITTMANN, Birgit, Frank HAUPERT a Alois Karl SCHLARB. Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. 2009, č. 16, 5, 622-628 [cit. 2023-12-15]. ISSN 1350-4177. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.01.006>.2009.01.006
- [20] SINGHA, Santanu a THOMAS, M. Joy. Influence of filler loading on dielectric properties of epoxy-ZnO nanocomposites. Online. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2009, č. vol. 16, 2, s. 531-542. Dostupné z: <https://doi.org/doi:10.1109/TDEI.2009.4815189>. [cit. 2023-12-15].
- [21] VENGATESAN, Muthukumaraswamy Rangaraj a MITTAL, Vikas. Surface Modification of Nanomaterials for Application in Polymer Nanocomposites: An Overview. Online. Wiley Online Library, 2015. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9783527670260.ch1>. [cit. 2023-12-19].
- [22] CHU, Pengfei; ZHANG, Hui a ZHAO, Jun. On the volume resistivity of silica nanoparticle filled epoxy with different surface modifications. Online. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017, č. Volume 99, s. 139-148. ISSN 1359-835X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.03.036>. [cit. 2023-12-15].
- [23] AWATI, Rahul. Permittivity (electric permittivity). Online. TechTarget. C1999-2023. Dostupné z: <https://www.techtarget.com/whatis/definition/permittivity-electric-permittivity>. [cit. 2023-12-15].
- [24] LINGYUN, Zhou; HUI, Zhang; HUI, Zhang a ZHONG, Zhang. Homogeneous nanoparticle dispersion prepared with impurity-free dispersant by the ball mill technique. *Particuology*. 2013, roč. 2013, č. Volume 11, 4, s. 441-447. ISSN 1674-2001.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

FEKT	Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
VUT	Vysoké učení technické v Brně
SiO ₂	Oxid křemičitý
TiO ₂	Oxid titaničitý
ZnO	Oxid zinečnatý
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
XRD	X-ray diffraction (rentgenová krystalografie)

Symboly:

U	napětí	(V)
I	proud	(A)
ρ_V	vnitřní rezistivita	(Ωm)
ε_r	relativní permitivita	(-)
$Tg\delta$	ztrátový činitel	(-)
E_P	elektrická pevnost	(V/m)
C_x	naměřená hodnota kapacity	(F)
C_0	geometrická kapacita	(F)
ε_0	permitivita vakua	(-)
S_{ef}	efektivní plocha elektrody	(m ²)
h	tloušťka měřeného vzorku	(m)
d_m	šířka elektrody	(m)
B	součinitel B (pro tento systém = 1)	(-)
c	šířka ochranné elektrody.	(c)