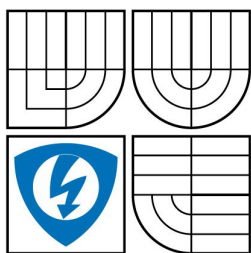


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE



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

VLIV NANOČÁSTIC NA VLASTNOSTI ELEKTROIZOLAČNÍCH MATERIÁLŮ

INFLUENCE OF NANOPARTICLES ON THE PROPERTIES OF ELECTROINSULATION
MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

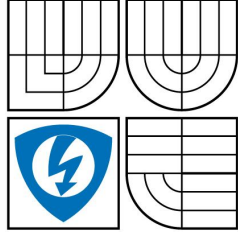
Bc. MICHAL SEDLÁČEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN FRK, Ph.D.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Michal Sedláček
Ročník: 2

ID: 83266
Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Vliv nanočástic na vlastnosti elektroizolačních materiálů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

S využitím dostupné literatury zpracujte rešerši o současném stavu vlivu plniv, v podobě nanočástic, na elektrické vlastnosti kompozitních izolačních materiálů. Současně věnujte pozornost metodice přípravy vzorků těchto materiálů a zaměřte se na možnou diagnostiku jejich vlastností.

Připravte sadu lakových vzorků s různým druhem a podílem plniva v podobě nanočástic. Na zkušebních vzorcích proměřte základní elektrické vlastnosti ve střídavém a stejnosměrném elektrickém poli.

Proveďte analýzu výsledků experimentu a diskutujte možný přínos plniva na materiálové vlastnosti složené soustavy ve srovnání s maticí. Matematicky ověřte možnost využití směsných vztahů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 29.5.2009

Vedoucí práce: Ing. Martin Frk, Ph.D.

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá vlivem nanočástic jako plniva polymeru na elektrické vlastnosti kompozitních dielektrických materiálů. Přidání několika málo hmotnostních procent nanoplndla má vážný dopad na fyzické, chemické, mechanické a elektrické vlastnosti polymeru. Současně se zaměřuje na výrobu a diagnostiku pomocí relaxační spektroskopie a měření vnitřního odporu. Zkoumaným materiálem je epoxidová pryskyřice TSA 220S plněná nanočásticemi Al_2O_3 nebo SiO_2 .

Abstract:

This work deals with influence nanoparticles, as fillers of polymer, to electrical properties dielectric composite materials. Addition of just a few weight percent of nonofillers has profound impact on the physical, chemical, mechanical and electrical properties of polymer. Simultaneously is focused on production and diagnostics by the relaxation spectroscopy and measure internal resistance. Examination material is epoxy resin TSA 220S filled Al_2O_3 and SiO_2 nanoparticles.

Klíčová slova:

Epoxidová pryskyřice TSA 220S, dielektrická relaxační spektroskopie, komplexní permitivita, nanočástice, nanodielektrika, nanoplňiva, vnitřní odpor.

Keywords:

Epoxy resin TSA 220S, dielectric relaxation spectroscopy, complex permittivity, dielectric, nanoparticles, nanodielectric, nanofillers, internal resistivity.

Bibliografická citace díla:

SEDLÁČEK, M. *Vliv nanočástic na vlastnosti elektroizolačních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Frk, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 29. 5. 2009

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Martinu Frkovi, Ph.D. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na diplomovou práci.

ÚVOD	6
1 TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK.....	7
1.2 POLARIZACE DIELEKTRIKA	9
1.2.1 Dielektrikum ve stejnosměrném elektrickém poli.....	9
1.2.2 Dielektrikum ve střídavém poli.....	11
1.3 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTROSKOPIE	15
1.3.1 Princip dielektrické relaxační spektroskopie.....	15
1.3.2 Distribuční funkce relaxačních dob.....	16
1.4 NANOTECHNOLOGIE.....	18
1.5 NANODIELEKTRIKA.....	19
1.5.1 Koncept nanokompozitů.....	22
1.5.2 Dielektrika velikosti nanometru	22
1.5.3 Od kompozitních materiálů k nanokompozitním	24
1.5.4 Disperzní fáze nanočástic	24
1.5.5 Polymerní nanokompozity.....	26
1.5.6 Nanokompozity polymerově vrstvených křemičitanů.....	27
1.5.7 Nanokompozit polymeru a kovového oxidu.....	29
1.5.8 Vyvíjené metody zpracování.....	32
1.5.9 Vliv plnění na elektrické vlastnosti dielektrik	35
1.5.10 Nanokompozity s nízkým obsahem plniva.....	38
1.6 PERMITIVITA SLOŽENÉ SOUSTAVY	42
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
2.1 ZKUŠEBNÍ VZOREK.....	44
2.1.1 Impregnační Lak.....	44
2.1.2 Plnivo	44
2.1.3 Postup výroby.....	45
2.2 MĚŘICÍ METODY A ZAŘÍZENÍ.....	46
2.2.1 Střídavá měření	46
2.2.2 Stejnosměrná měření.....	48
2.3 POSTUP MĚŘENÍ	49
2.4 VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ	49
2.4.1 Ověření směsných vztahů.....	49
2.4.2 Střídavá měření	50
2.4.3 Stejnosměrná měření.....	57
3 ZÁVĚR	64
4 POUŽITÁ LITERATURA	65
5 SEZNAM SYMBOLŮ	67

Úvod

Elektroizolační materiály jsou v dnešní době hojně používány v nejrůznějších oblastech elektrotechniky. Nároky na izolační vlastnosti těchto materiálů rostou spolu se zvyšující se kvalitou výrobků. Mezi tyto nároky můžeme zařadit zejména zvýšení dovolených napětí a požadavek vyvinout větší množství kompaktních zařízení a redukovat náklady na spolehlivost systému bez porušení izolace.

Už několik století soustředíme naše bádání k stále menším strukturám. Od vynálezu prvního mikroskopu, až po mikroskop atomárních sil. Tohle vše nám spolu s nejrůznějšími teoriemi pomáhá v 21. století k modifikacím materiálů a tvorbě menších zařízení a součástek. Vznikl tak nový obor zvaný nanotechnologie, který slučuje nejrůznější vědní disciplíny od chemie, fyziky, kvantové mechaniky až k biologii, elektronice, fotonice a materiálovému inženýrství. Tyto obory slučuje jediné a to atomy, jenž jsou základními stavebními prvky vesmíru. Avšak nanotechnologie se nezabývá pouze jednotlivými atomy, ale spíše jejich seskupením v měřítku několika nanometrů.

V oblasti výzkumu materiálů dielektrik nezůstáváme pozadu a od implementace mikromletých anorganických materiálů do matric polymerů, se dostáváme až na hranici desítek nanometrů. Takovéto kompozitní materiály pak nazýváme nanokompozitem. Použití v izolačních materiálech nám může zajistit až 30 % zlepšení odolnosti proti elektrickému průrazu a delší životnost. Významných změn dosahujeme také u permitivity a resistivity a to už při malých hodnotách hmotnosti plniv v objemu. Nanotechnologie v dielektriku nám může také otevřít cestu k nové generaci „chytrých“ materiálů schopných přizpůsobit se prostředí, v němž jsou umístěny.

Cílem mé práce je osvětlit pojem nanokompozit a v našich podmínkách připravit a proměřit takovýto materiál ve střídavém a stejnosměrném elektrickém poli. Jako matrice bude použita epoxidová pryskyřice TSA 220S spolu s nanočásticemi izolantů Al_2O_3 a SiO_2 .

1 Teoretická část

1.1 Dielektrické vlastnosti látek

Dielektrika všech skupenství obsahují elektricky nabitě částice, které jsou pevně vázány a nemohou se působením elektrického pole volně pohybovat. Ideálním dielektrikem je látka složená výhradně z nábojů vázaných elektrostatickými silami, neobsahující volně pohyblivé elektrické náboje. Pak při působení vnějšího elektrického pole látkou neprochází žádný elektrický proud. Její elektrická vodivost je nulová, v látce nevznikají ztráty energie.

O dielektriku se hovoří v souvislosti s polarizovatelností jeho nábojů. Díky polarizovatelnosti je materiál schopen akumulovat po přiložení elektrického pole elektrickou energii; po odstranění elektrického pole se energie opět získá. Ideální dielektrikum neobsahuje volné nositele elektrických nábojů, proto by takové dielektrikum bylo schopné udržet elektrostatické pole po neomezeně dlouho dobu.

V praxi takovéto látky neexistují. Všechna používaná dielektrika obsahují relativně velmi malá množství volných nábojů. Každé reálné dielektrikum je tedy v nepatrné míře vodivé; jeho měrná vodivost je menší než 10^{-10} S/cm.

Všechna dielektrika nejsou izolanty, ale každý izolant je zároveň dielektrikem. O izolantu se hovoří v souvislosti se schopností látky vzájemně izolovat od sebe vodivé části s různým potenciálem. [7]

Reálná dielektrika jsou charakterizována základními elektrickými veličinami:

Relativní permitivita ε' je bezrozměrná fyzikální veličina přímo související s polarizací. Relativní permitivita je činitel úměrnosti mezi elektrickou indukcí a intenzitou elektrického pole, přičemž je závislá na kmitočtu působícího el. pole a teplotě. Jak kmitočtová, tak i teplotní závislost relativní permitivity se liší podle druhu materiálu. Hodnota relativní permitivity se vzrůstajícím kmitočtem klesá, na rozdíl od závislosti na teplotě, kdy může dojít k nárůstu i poklesu. Relativní permitivita se stanoví z poměru dvou kapacit ze vztahu

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0}, \quad (1)$$

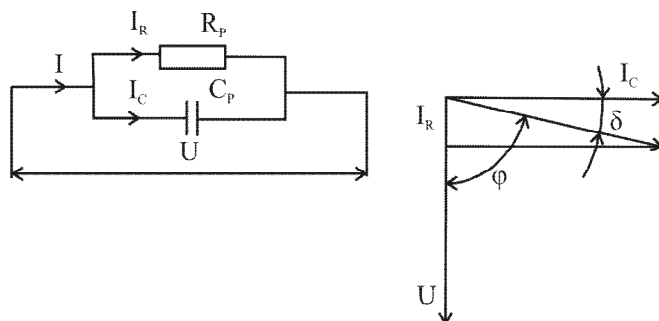
kde C_x je kapacita kondenzátoru s vloženým dielektrikem, C_0 kapacita vakuového kondenzátoru stejných geometrických rozměrů.

Kapacita vakuového kondenzátoru lze spočítat podle vztahu

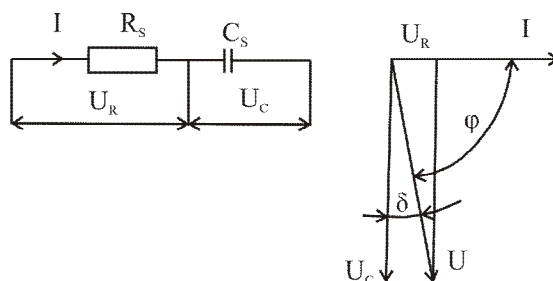
$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S_{ef}}{h}, \quad (2)$$

kde ε_0 je permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), S_{ef} efektivní plocha měřicí elektrody a h vzdálenost elektrod, resp. tloušťka měřeného vzorku. [10]

Ztrátový činitel $tg\delta$ je mírou dielektrických ztrát a přímo souvisí se ztrátovým úhlem $tg\delta$, což je úhel doplňující fázový úhel φ do 90° . Ztrátový úhel svírá elektrická indukce s intenzitou elektrického pole. Ztrátový činitel je tedy vyjádřením množství ztrát, ke kterým dojde při polarizaci dielektrika, v důsledku vodivosti a ionizace. Stejně jako relativní permitivita je ztrátový činitel bezrozměrná veličina, kmitočtově a teplotně závislá. Tyto závislosti se stanovují z náhradního sériového nebo paralelního zapojení.



Obr. 1 Paralelní náhradní obvod kondenzátoru s dielektrikem[10]



Obr. 2 Sériový náhradníobvod kondenzátoru s dielektrikem[10]

U sériového zapojení (Obr. 2) se ztrátový činitel vypočte ze vztahu

$$tg\delta = \omega C_s R_s, \quad (3)$$

kde C_s je kapacita sériového náhradního zapojení a R_s odpor sériového náhradního zapojení.

Pro případ paralelního náhradního zapojení (Obr. 1) platí

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega C_p R_p}, \quad (4)$$

kde C_p je kapacita v paralelním náhradním zapojení a R_p odpor v paralelním náhradním zapojení. [10]

Vnitřní a povrchová rezistivita vyjadřují míru vodivosti daného materiálu, tj. schopnost vést elektrický proud. Je to také reciproká hodnota konduktivity.

Vnitřní rezistivita se vypočte ze vztahu

$$\rho_v = \frac{R_v S_{ef}}{h}, \quad (5)$$

kde R_v je vnitřní elektrický odpor, S_{ef} efektivní plocha měřicí elektrody a h tloušťka vzorku.

Povrchová rezistivita se vypočte ze vztahu

$$\rho_p = R_p \frac{a}{c}, \quad (6)$$

kde R_p je povrchový elektrický odpor, a obvod efektivní plochy měřicí elektrody a c je vzdálenost mezi měřicí a ochrannou elektrodou. [10]

Elektrická pevnost E_p je schopnost materiálu odolávat vnějšímu působení elektrického pole do doby, než dojde k čistě elektrickému nebo tepelnému průrazu. Je ovlivněna mnoha faktory, jako např. kmitočtem, teplotou, dobou působení elektrického pole, čistotou, rychlostí nárůstu elektrického napětí atd. Elektrická pevnost je dána vztahem

$$E_p = \frac{U_p}{h}, \quad (7)$$

kde U_p je průrazné napětí a h tloušťka vzorku. [10],[15]

1.2 Polarizace dielektrika

1.2.1 Dielektrikum ve stejnosměrném elektrickém poli

Dielektrická polarizace je fyzikální jev, při němž se působením vnějšího i vnitřního elektrického pole posouvají elektricky vázané náboje dielektrika z rovnovážných poloh do nových rovnovážných poloh na malé omezené vzdálenosti; důsledkem je vznik indukovaného dipólového momentu. Obsahuje-li látka dipólové molekuly, orientují se tyto molekuly ve směru elektrického pole.

Schopnost polarizace látky, zvaná také jako polarizovatelnost (α), je základní fyzikální vlastností dielektrik. S touto vlastností souvisí hodnota relativní permitivity dielektrik ϵ' a ztrátového činitele $\text{tg}\delta$. S těmito veličinami korespondují dielektrické ztráty, stárnutí organických dielektrik a následně jejich životnost. Proto velikost ϵ' a $\text{tg}\delta$ je za různých podmínek základním kritériem při volbě materiálu k výrobě izolací pro konkrétní aplikace.

Velikost indukovaného dipólového momentu je úměrná velikosti intenzity působícího lokálního elektrického pole E_l a je dána vztahem

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}_l, \quad (8)$$

kde α je polarizovatelnost. Lokální (vnitřní) elektrické pole je pole bezprostředně působící na danou polarizovatelnou částici. Intenzita tohoto pole je vždy větší než intenzita elektrického pole makroskopického.

Dielektrická polarizace představuje vektorový součet všech indukovaných dipólových momentů molekul. Proto platí

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V} = n\alpha \vec{E}_l, \quad (9)$$

kde n je koncentrace polarizovatelných částic.

Míra polarizace dielektrika se také hodnotí podle zvětšení kapacity kondenzátoru při záměně vakua nebo vzduchu mezi deskami kondenzátoru a daným materiálem. Plošná hustota náboje na elektrodách vakuového kondenzátoru je rovna elektrické indukci, pro níž platí

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}, \quad (10)$$

kde χ je dielektrická susceptibilita.

Veličiny E , D a P jsou obecně vektorové; v izotropním dielektriku však stačí pouze pojetí skalární. Nejběžnější jsou dielektrika lineární, pro která je polarizace přímo úměrná intenzitě elektrického pole. Dosazením vztahu (10) do (9) se skalárně obdrží:

$$D = \epsilon_0 E + \chi \epsilon_0 E = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon_0 \epsilon' E. \quad (11)$$

U nelineárních dielektrik závisí ϵ' i na intenzitě přiloženého elektrického pole; zpravidla je však funkcí teploty a kmitočtu elektrického pole, eventuálně i dalších činitelů.[7],[12]

1.2.2 Dielektrikum ve střídavém poli

Působí-li na dielektrikum střídavé elektrické pole, jehož intenzita $\vec{E}(t)$ má časový průběh

$$\vec{E}(t) = \vec{E} \cos \omega t, \quad (12)$$

kde \vec{E} je amplituda intenzity vnějšího elektrického pole, t čas a $\omega = 2\pi f$ kruhový kmitočet, projeví se dynamické vlastnosti dielektrika.

Elektrická indukce $\vec{D}(t)$ je při dostatečné době působení elektrického pole rovněž periodickou funkcí času se stejným kmitočtem. Následkem dielektrické relaxace se indukce $\vec{D}(t)$ vždy zpožďuje za vektorem intenzity elektrického pole $\vec{E}(t)$. Díky tomu fázor $\vec{D}(t)$ není ve fázi s $\vec{E}(t)$. Mezi veličinami \vec{E} a \vec{D} je v obecném případě fázový úhel δ . Elektrická indukce \vec{D} a fázový úhel δ jsou veličiny, které jsou kmitočtově závislé.

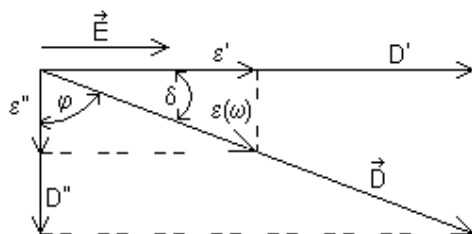
Časové opožďování veličin \vec{D} za \vec{E} je dáno vztahem

$$\vec{D}(t) = \vec{D} \cos(\omega t - \delta). \quad (13)$$

Velichiny \vec{D} a \vec{E} jsou vzájemně úměrné, přičemž konstanta úměrnosti je komplexní permitivita $\varepsilon^*(\omega)$; platí:

$$\vec{D} = \varepsilon^*(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (14)$$

kde ε_0 je absolutní permitivita vakua. Permitivita dielektrika $\varepsilon^*(\omega)$ je komplexní veličinou se složkami ε' a ε'' ; fázorový diagram komplexní permitivity $\varepsilon^*(\omega)$ je uveden na (Obr. 3).



Obr. 3 Fázorový diagram elektrické indukce a komplexní permitivity[7]

Při známém časovém průběhu elektrické indukce $\vec{D}(t)$ lze vyjádřit i časový průběh vektoru polarizace $\vec{P}(t)$; platí

$$\vec{P}(t) = \vec{D}(t) - \varepsilon_0 \vec{E}(t), \quad (15)$$

Elektrická indukce $\vec{D}(t)$ má dvě složky; složka D' je ve fázi s působícím elektrickým polem a složka D'' se zpožďuje o úhel $\pi/2$. Pro obě složky platí:

$$D' = \vec{D} \cos \delta = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon} \vec{E} \cos \delta = \varepsilon_0 \varepsilon' \vec{E}, \quad (16)$$

$$D'' = \vec{D} \sin \delta = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon} \vec{E} \sin \delta = \varepsilon_0 \varepsilon'' \vec{E}. \quad (17)$$

Konstanta úměrnosti ε' ve vztahu (16) představuje reálnou složku komplexní permitivity, konstanta úměrnosti ε'' ve vztahu (17) vyjadřuje imaginární složku téže veličiny. Obě složky komplexní permitivity jsou kmitočtově závislé veličiny. Z fázorového diagramu (Obr. 3) plyne, že komplexní permitivitu lze vyjádřit ve tvaru

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon''. \quad (18)$$

Z (Obr. 3) dále plyne:

$$\varepsilon' = \varepsilon^*(\omega) \cos \delta. \quad (19)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon^*(\omega) \sin \delta. \quad (20)$$

Úhel δ udává míru dielektrických ztrát a bývá nazýván ztrátovým úhlem; jeho tangenta je nazývána ztrátovým činitelem ($\operatorname{tg} \delta$). Platí

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (21)$$

odkud imaginární část komplexní permitivity ε'' , označována jako ztrátové číslo, je

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (22)$$

Debye teoreticky odvodil pro komplexní permitivitu vztah

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}, \quad (23)$$

kde τ představuje relaxační dobu dielektrika, která je funkcí teploty, ε_s je statická relativní permitivita a ε_∞ je optická relativní permitivita.

U optické permitivity se uplatňuje pouze polarizace elektronová, protože částice dielektrika již nestačí sledovat velmi rychlé změny elektrického pole. Pomalé polarizace se zde již nemohou uplatnit.

Rozložením rovnice (23) na reálnou a imaginární část, vyplývají pro složky ε' a ε'' vztahy

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (24)$$

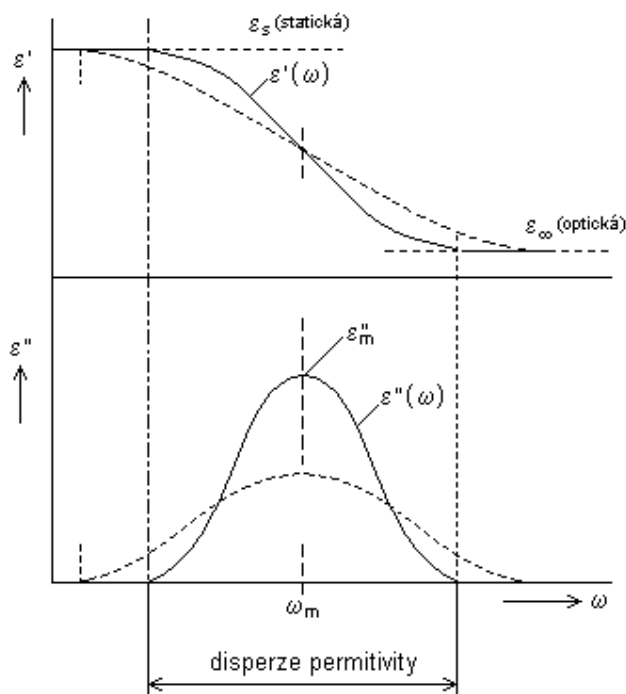
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (25)$$

Dosazení vztahů (24) a (25) do rovnice (21) se získá pro ztrátový činitel vztah

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}. \quad (26)$$

Vztahy (24), (25) a (26) bývají v literatuře označovány jako Debyeovy rovnice.

Vynesením grafických závislosti $\varepsilon' = f(\omega)$ a $\varepsilon'' = f(\omega)$, popsané rovnicemi (24) a (25), se získají průběhy kvalitativně shodné s křivkami uvedenými na (Obr. 4). Zde ε' s rostoucím kmitočtem plynule klesá z nejvyšší hodnoty ε_s (statické) na nejnižší hodnotu ε_∞ (optická).



Obr. 4 Průběh složek komplexní permitivity v závislosti na kruhovém kmitočtu:

- pro případ jedné relaxační doby
- - - - - pro případ rozptylu relaxačních dob[7]

Závislost $\varepsilon'' = f(\omega)$ prochází maximem v místě nejpříkřejšího poklesu funkce $\varepsilon'(\omega)$. Dielektrické ztráty mizí při limitních kmitočtech, tj. $\omega \rightarrow 0$ a $\omega \rightarrow \infty$, kdy se kondenzátor s technickým dielektrikem chová jako ideální kapacita. Oblast, v níž relativní permitivita klesá s kmitočtem, se nazývá oblastí dielektrické disperze (nebo také oblastí disperze permitivity). Závislost uvedená na (Obr. 4) je nazývána jako Debyeův průběh závislosti $\varepsilon(\omega)$ na kmitočtu. Platí pro všechna dielektrika s relaxačními polarizacemi.

Maximum ztrátového čísla ε_m'' nastane při kruhovém kmitočtu ω_m . Z podmínky $\frac{d\varepsilon''}{d\omega} = 1$ vyplývá při konstantní teplotě

$$\omega_m \tau = 1. \quad (27)$$

Dosažením (27) do (24), (25) a (26) se získají pro veličiny $\varepsilon'_{\text{inf}}$, ε_m'' a $\text{tg}\delta$ tyto vztahy:

$$\varepsilon'_{\text{inf}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty), \quad (28)$$

$$\varepsilon_m'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty), \quad (29)$$

$$\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}. \quad (30)$$

Ze vztahů (28), (29), (30) je zřejmé, že veličiny ε' , ε_m'' a $\text{tg}\delta$ nezávisí na hodnotě ω_m .

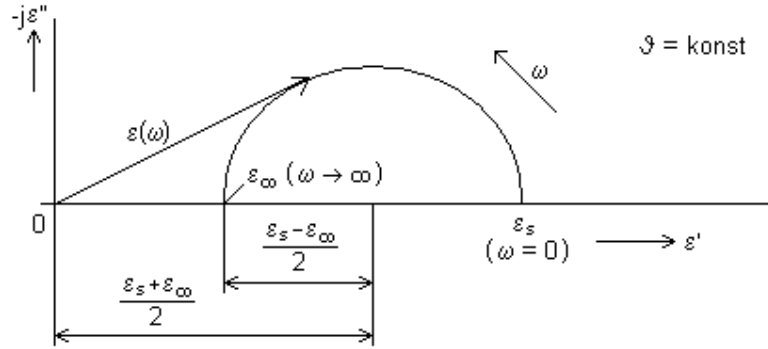
Coleův-Coleův kruhový diagram

Vyloučením součinu $\omega\tau$ z rovnic (24) a (25) a po dalších úpravách, viz [11], se dospěje k rovnici kružnice v analytickém tvaru

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2. \quad (31)$$

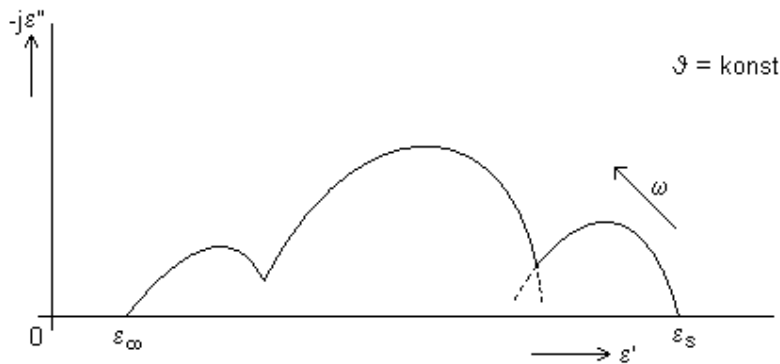
Kružnice vyjádřená vztahem (31) má poloměr $r = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$ a souřadnice středu $\left[\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}; 0 \right]$.

Grafické zobrazení rovnice (31) je uvedeno na (Obr. 5), který je známý pod názvem Coleův-Coleův diagram. Pokud jsou hodnoty ε' a ε'' vyneseny v komplexní rovině, pak koncové body $\varepsilon^*(\omega)$ vytváří kruhový oblouk, který protíná reálnou osu ε' v bodech ε_s a ε_∞ . [11]



Obr. 5 Cole – Cole kruhový diagram klasického Debyeova průběhu [7]

Pokud je dielektrikum složeno z několika typů dipólových molekul, bude příslušný Cole - Cole diagram tvořen několika oblouky, protože dipólové molekuly různých typů mají svá relaxační maxima. Vytvářejí tedy vlastní Cole-Cole diagram. Oblouky jednotlivých typů do sebe plynule přecházejí, viz Obr. 6.



Obr. 6 Cole – Cole diagram technického dielektrika s třemi relaxačními maximy [7]

1.3 Dielektrická relaxační spektroskopie

1.3.1 Princip dielektrické relaxační spektroskopie

Dielektrická relaxační spektroskopie (DRS) je moderní metoda, která zkoumá molekulární dynamiku polárních nebo polarizovaných materiálů. Podstatou DRS je sledování odezvy molekulového dipólu na působení vnějšího, resp. lokálního elektrického pole. Zkoumat chování dipólů lze buď v časové nebo v kmitočtové oblasti. V časové oblasti se sledují nabíjecí a vybíjecí proudy kondenzátoru, přičemž funkci dielektrika plní studovaný materiál, který je vložen do vnějšího stejnosměrného elektrického pole. V kmitočtové oblasti se DRS realizuje měřením kmitočtové závislosti reálné a imaginární složky impedance

studovaného vzorku, resp. složek komplexní permitivity. Pro komplexní posouzení vlastností zkoumaného materiálu je nutné sledovat jeho chování při různých teplotách, resp. vlhkostech a dále při různých intenzitách přiloženého elektrického pole.

Pro matematický popis fyzikálního jevu polarizace je nejvhodnější a nejjednodušší polární dielektrikum, ve kterém jsou jednotlivé dipóly zcela volné a mohou se po přiložení elektrického pole otáčet do jeho směru, aniž by se vzájemně ovlivňovaly. Příkladem je např. silně zředěný roztok polární látky v nepolárním rozpouštědle. Jednotlivé polární molekuly, které nesou elektrické dipóly a zodpovídají za vznik polarizace, jsou od sebe vzdáleny a proto se navzájem neovlivňují. Pro časový průběh polarizace v takovém typu dielektrika platí vztah

$$\frac{dP(t)}{dt} = konst \cdot (P_s - P(t)), \quad (32)$$

kde $P(t)$ je okamžitá hodnota polarizace a P_s je ustálená hodnota polarizace, tj. polarizace v časech značně vzdálených od okamžiku připojení elektrického pole. Uvedená rovnice vyjadřuje skutečnost, že rychlost nárůstu polarizace je přímo úměrná rozdílu mezi ustálenou a okamžitou hodnotou polarizace.[12]

1.3.2 Distribuční funkce relaxačních dob

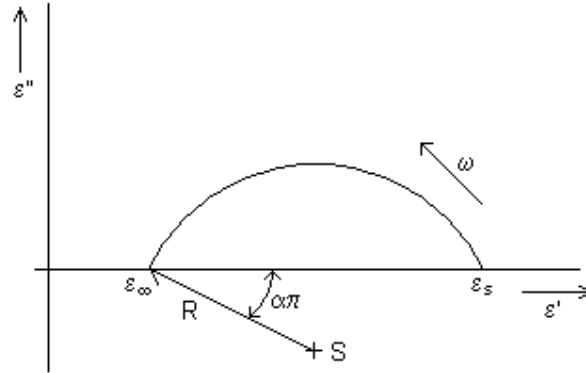
Pro popis dielektrické relaxace existuje několik různých, více či méně empirických funkcí. Až na výjimky jsou v různých systémech jednotlivé tvary rozdělení podobné. Tyto závislosti vychází z experimentálně zjištěných průběhů vybíjecího či nabíjecího proudu v závislosti na čase nebo složek komplexní permitivity v závislosti na kmitočtu. Všechny empirické funkce jsou definovány několika parametry a v DRS se studuje závislost těchto parametrů na vnějších vlivech. K nejvýznamnějším faktorům patří teplota, intenzita elektrického pole a tlak.

Coleovo – Coleovo (CC) rozdělení

Komplexní permitivita je dána vztahem

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (33)$$

v němž α vyjadřuje šířku rozdělení relaxačních dob (čím vyšší α , tím je rozdělení širší) a τ_0 udává polohu relaxace. Grafickým vyjádřením této funkce v komplexní rovině je úsek kružnice se středem pod reálnou osou (Obr. 7), protínající ji v bodech ε_∞ a ε_s .



Obr. 7 Cole – Cole kruhový diagram při distribuci relaxačních dob [7]

Coleovo – Davidsonovo (CD) rozdělení

Komplexní permitivita je dána vztahem

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^\beta}, \quad (34)$$

kde β je parametr charakterizující rozptyl relaxačních dob. Grafickým vyjádření této funkce v komplexní rovině je zdeformovaná polokružnice, která je zploštělá směrem k vysokým kmitočtům. Tato závislost je graficky vyobrazena na Obr. 8.



Obr. 8 Cole – Davidsonův asymetrický diagram

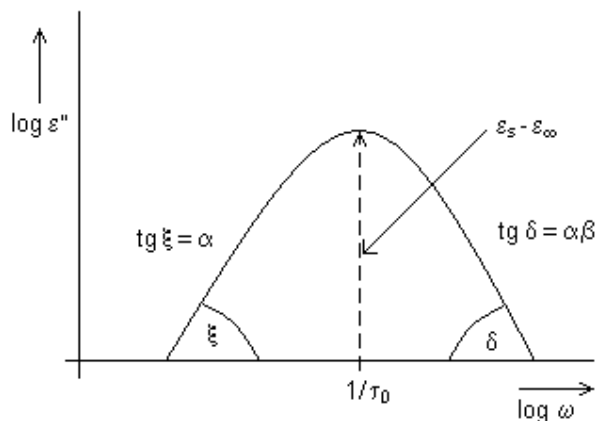
Havriliakovo – Negamiho (HN) rozdělení

Toto rozdělení vzniklo na základě vyhodnocení rozsáhlého souboru experimentálních dat kombinací obou předchozích rozložení relaxačních dob. Pro komplexní permitivitu zde platí:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta}, \quad (35)$$

Předchozí dvě rozdělení mají tři nezávislé parametry, zatímco Havrilak-Negamiho rozdělení obsahuje čtyři nezávislé volitelné parametry. Díky tomu Havrilak-Negamiho

rozdělení postihuje většinu experimentálních souborů dat lépe než obě předchozí uvedené metody. Je třeba připomenout, že vyšší počet parametrů zvyšuje pravděpodobnost shody příslušné závislosti s experimentem, ale není to záruka dokonalejší fyzikální interpretace dat. Havriliak-Negamiho rozdělení se velice často používá pro popis relaxace. Je to dáno tím, že vynesená závislost $\varepsilon''(\omega)$ v logaritmických souřadnicích je tvořena dvěma přímkami se směrnici α pro $\omega \ll 1/\tau_0$ a $\alpha\beta$ pro $\omega \gg 1/\tau_0$. Z toho vyplývá, že parametry α a β mají názornou geometrickou interpretaci. [7],[12]



Obr. 9 Havriliak – Negamiho rozdělení v souřadném systému log/log[7]

1.4 Nanotechnologie

Žijeme v době 21. století, která nám nabízí nejrůznější možnosti technického rozvoje od aplikací výpočetní techniky, přes moderní léčebné metody až po cestování do vesmíru. Dokonalejší a výkonnější technika se vyvíjí s tím, jak se rozšiřují hranice poznání člověka. Od poloviny 20. století se stala aktuální oblast nanotechnologií, která pracuje s nanostrukturami a snaží se sestavit zařízení na molekulární úrovni, tak jak to od pradávna dělá samotná příroda.[13]

Počátky nanotechnologií

Jedním z prvních průkopníků této vědní disciplíny byl americký vědec a nositel Nobelovy ceny za fyziku Richard Philips Feynman. Ve své přednášce There's Plenty of Room at the Bottom (Tam dole je spousta místa) v roce 1959 se ptal: " Proč ještě neumíme zapsat všech dvacet čtyři svazků Encyklopedie Britanniky na špendlíkovou hlavičku? ". V přednášce zmínil možnost manipulace s molekulami a atomy. Tehdy nazýval tento obor mikrotechnologií. Na jeho počest je každoročně udělována Feynmanova cena za přínos v oboru nanotechnologie. Termín nanotechnologie se objevil později v roce 1974. Japonský fyzik Taniguchi jím označil novou měřicí metodu, která umožňovala výrobu součástek

s přesností na nanometry. V 70. letech na tyto myšlenky navázal americký fyzik K. E. Drexler. Ve svém článku o molekulárním inženýrství navrhl využít proteiny jako základní stavební kameny. Současně upozornil na pozitivní i negativní stránky molekulární nanotechnologie. Ve své knize "Stroje stvoření - nastup éry nanotechnologie" z roku 1986 popisuje svět miniaturních systémů, nanorobotů, kteří by se chovali podobně jako živé organizmy, měli by schopnost reprodukce, vzájemné komunikace a sebezdokonalování. Tyto "neuvěřitelné" představy dál rozvíjel americký fyzik Timothy Leary. Podle něj nanotechnologie jednou umožní například vytvořit z prachu a slunečního svitu předmět. Ve své době byly tyto myšlenky považovány spíše z oblasti sci-fi. V druhé polovině 20. století probíhaly výzkumy orientované na poznávání vlastností základních stavebních prvků hmoty a jevů projevujících se na atomové a molekulární úrovni. Hlavní zájem byl zejména orientován na poznání způsobů, jakými příroda vytváří rozmanité struktury. Jedním z nejvýznamnějších objevů 80.let se staly přístroje na pozorování a manipulaci s atomy a molekulami - rastrovací tunelový mikroskop STM a mikroskop atomárních sil AFM. Pokrok šel stále více dopředu, od výroby čipů velké integrace s rozměry 100 nm, přes obrábění povrchů s přesností na nanometry, až po využití nanostruktur v medicíně a biotechnologiích. A tak se zrodil nový interdisciplinární obor - nanotechnologie.[13]

Z nanotechnologie, jenž se zabývá velmi malými objekty, se tak stala velmi velká věc. Za posledních 10 let rostl počet publikací exponenciálně. Dnes pojem nanotechnologie zahrnuje výrobu, modifikaci a kontrolu materiálů a zařízení v rozměrech nanometrů. Nanotechnologie nám možná pomůže vyřešit současné problémy v mnoha vědeckých oblastech od elektroniky k medicíně a biologii. V oblasti elektroniky a elektrotechniky bylo publikováno nespočet článků o uhlíkových trubičkách a nanovlákních, nanodrátech, nano-diodách, nano tranzistorech, nanosondách (jako již zmíněná AFM), molekulární paměti, nano-počítače, dokonce Wheatstonovy mosty v měřítku nanometrů.[8]

1.5 Nanodielektrika

Trendu nanotechnologií se nevyhnulo ani materiálové inženýrství v oblasti dielektrik a elektroizolačních materiálů.

Vývoj nanokompozitu představuje velmi atraktivní cestu aktualizace a zpestření vlastností dříve používaných polymerů, bez změny matrice polymeru kompozitu a technik zpracování. Na rozdíl od konvenčně plněných polymerů, nanokompozity se skládají z plniva velikosti v řádu nanometrů ("nanoplňiva"), které je stejnorodě distribuováno uvnitř polymerní matrice. V důsledku jejich velmi vysoké specifické plochy povrchu, jen několik procent nanoplňiv může vytvořit kostru, jakousi seperstrukturu, zejména při použití anizotropního plniva s velkým poměrem mezi délkou a průměrem. Ve srovnání s konvenčními plnivými

velikosti mikrorometrů, stejný objemový zlomek nanoplňivo obsahuje miliardové množství nanočástic. Následkem toho většina polymeru nanokompozitu je umístěná na rozhraní polymer-nanoplňivo. Změna čistého polymeru v polymer s mezivrstvami představuje klíč k dosažení jeho různorodých vlastností. Změnou poměru stran nanoplňiva je možné posílení polymerové matrice a následné zlepšení bariérové resistence proti vnikání plynů a kapalin. Důležitý aspekt přípravy nanokompozitů se váže k technologii jejich zpracování. Zatímco mnoho prefabrikovaných nanočástic se obtížně rozptyluje a vyžaduje zvláštní bezpečnostní opatření pro jejich manipulaci, moderní nanokompozity jsou vytvořeny přímo interkalací a exfoliací, což dokazuje efektivní difúze polymeru mezi organofilické nanočástice.

Srovnáme si nyní plněné polymery s polymery, k nimž je přidáno plňivo. Nanoplňiva, do nichž je přidán polymer, nebo polymerní nanokompozity mohou být rozlišeny od mikronáplní plněných polymerů pomocí tří hlavních hledisek, nanokompozity obsahují malé částičky, ty jsou velikostně řádově několik nanometrů a mají velmi velkou plochu povrchu. Všechny tyto charakteristické rysy se odrážejí na jejich materiálových vlastnostech. První skutečnost, která vzbuzovala zájem, vzešla z rozdílu mezi množstvím plňiva. Konvenčně plněné polymery obvykle obsahují velké množství plňiva, například víc než 50 % hmotnosti. Proto jsou tyto materiály opravdu směsí polymerů s minerálními plňivy, přičemž výsledkem je velká změna nebo rozdíl ve vlastnostech polymerů. V případě nanoplňiv je množství menší než 10 % hmotnosti dostatečné, takže některá ze skutečných vlastností polymeru, jako například hustota zůstane téměř nezměněna, dokonce i potom co se stane nanokompozitem. Druhý charakteristický znak vychází z rozdílu velikosti částic plňiva. Velikost mezi těmito dvěma druhy materiálů se liší až o tři řády, důsledkem toho však vznikají mnohem větší rozdíly a to například v hustotě materiálu až o devět řádů. Nicméně vzdálenosti mezi sousedními částicemi plňiva jsou mnohem menší v nanokompozitu než v konvenčně plněných polymerech. Pokud jsou částice homogenně rozptýleny, je jejich vzájemná vzdálenost v rozsahu nanometrů. Poslední významný rozdíl se týká velké povrchové oblasti částic plňiva. Povrch je nepřímo reprezentován velikostí, tato oblast je o tři řády větší u nanokompozitů než u konvenčně plněných polymerů. Interakce polymerové matice s plnivem je u nanokompozitu mnohem větší než u konvenčně plněných polymerů. Na rozdíl od konvenčních plňiv, některé nanoplňiva jsou složeny z polyelektrolytických vrstviček, které se rozpadnou a rozptýlí během zpracování. Tato formace polyelektrolytu velikosti nanometrů může mít vážný dopad na dielektrické vlastnosti kompozitu.

Uvedené charakteristiky nanokompozitu nabízejí nové příležitosti v navrhování naprosto odlišných dielektrik. Ve skutečnosti vnitřní nano-vzdálenosti plňiva mohou mít za následek chemický a fyzický vliv na matici polymeru, což má za následek vznik středních či mezoskopických vlastností, které nepřísluší atomárnímu ani makroskopickému rámci.

Polymerové nanokompozity přitahovaly vědce a inženýry tím, že přinášejí potenciálně neočekávané vlastnosti. Novodobé vědecké a technické pokroky v materiálové oblasti signalizují svůj vzestup, od prostých spotřebních plastů k “hi-tech” materiálům s výjimečnými vlastnostmi. Nanokompozity ve formě polymerů obsahují malé množství plniva čili nanoplňiva. Matrice polymeru reaguje s těmito nonoplňivy a v mnoha případech s nimi vytváří chemickou vazbu. Proto tyto kompozitní směsi nazýváme spíše polymery s přidaným plnivem než konvenčně plněné polymery nebo pryskyřice.

V technické praxi bylo realizováno velké množství výzkumů a aplikací v předcházející oblasti. V okruhu výběru materiálu inženýrských plastů, byly sestaveny grafické závislosti na základě mechanických vlastností, jako Youngův model pružnosti [GPa] ve vztahu k hustotě [kg/m^3], nebo mez kluzu [GPa] versus hustota [kg/m^3]. Jsou preferovány lehčí (hustota menší než 150 kg/m^3) a mechanicky pevnější materiály ($E = 5 - 20 \text{ MPa}$, $\sigma_y = 0,4 \text{ až } 1,1 \text{ MPa}$). Mnohem větší očekávání je přirozeně směřováno ke zvýšení tepelné odolnosti či tepelné stálosti, odolnosti proti působení agresivních chemikálií, propustnosti plynů, vody, uhlovodíků a recyklovatelnosti skrze přepracování materiálu a menšího úniku malých molekul jako stabilizátory. V porovnání s tradičními kompozity, jsou nanokompozity přijatelnější díky homogenní struktuře, nemožnosti natržení vláken, optické průhlednosti a zlepšené nebo nezměněné zpracovatelnosti.

V potravinovém průmyslu jsou očekávány nové balicí materiály s nízkou propustností kyslíku, oxidu uhličitého, dusíku a vodních par. Převážně by měly být biologicky odbouratelné. Měly by být zpracovány pomocí běžných plastifikářskými technologiemi to je vstříkáváním, vyfukováním nebo litím do forem.

Co lze očekávat od nanokompozitních aplikací v dielektrických prvcích a elektroizolaci? Nejvyšší prioritou by mohla být odolnost proti elektrickému průrazu. Obecně by měly mít polymery odolnost vůči průrazu až 10 MV/cm ($= 1 \text{ GV/m}$) při běžné teplotě okolí, ale v praxi je jejich odolnost mnohem nižší a to díky vnitřním defektům struktury. Nanoplňiva by měla zapříčinit zvýšení této praktické hodnoty elektrické pevnosti izolací bez ohledu na množství obsažených defektů. Z tohoto pohledu se to týče i odolnosti proti částečným výbojům a tvorbě elektrických stromečků. Rovněž by měla být zahrnuta mechanická pevnost a tepelná vodivost, jestliže je požadován kompaktní tvar izolace. Dielektrické vlastnosti jako permitivita a ztrátový činitel by měly být pro elektroizolační materiály tak nízké, jak je to jen možné, naproti tomu u materiálů pro kondenzátory by měly být co nejvyšší. Odolnost proti hoření je preferována pro kabelovou izolaci užívanou v okolí zdrojů záření, zatímco pro venkovní izolátory je zajímavá spíše odolnost proti plazivým proudům. Pro stejnosměrné aplikace bude odlišná tvorba prostorového náboje. Recyklovatelnost je obecně považována vzhledem k ochraně životního prostředí. Všechny předchozí popsané vlastnosti, stejně jako jiné

charakteristické rysy, by mohly být v budoucnosti zlepšeny prostřednictvím nanokompozitních technologií.

Metody vhodné pro zpracování nanokompozitů, stejně jako jejich aplikace byly vyvinuté přímo reaktivním mísením, mísením směsí, termo-kinetickým mícháním, vytlačováním, foukáním a injekcí. Materiály používané pro přípravu nanokompozitu jsou polyolefiny jako například polyetylén, polypropylén a polyetylenetereftalát, epoxidová pryskyřice a elastomery jako silikonový kaučuk, EPR/EPDM, polyamid a polyimid.

Příznivé výsledky byly získány pro kombinaci dielektrických materiálů jako jsou: epoxidová pryskyřice - TiO_2 , PE - TiO_2 , EPDM - Al_2O_3 , PE- SiO_2 , polyimid- SiO_2 , epoxidová pryskyřice – vrstvený křemičitan, a polyamid – vrstvený křemičitan. [21],[9]

1.5.1 Koncept nanokompozitů

Zdá se být obtížné jasně definovat význam pojmu nanokompozit. Proto jej nyní trochu specifikujeme. Obvykle je považujeme za trojrozměrné kompozity polymerů s rozptýlenými anorganickými náplněmi. Spolu s nimi také zkoumáme jako nanometrické dielektrikum dvojrozměrné vrstvené nano-struktury. [21]

1.5.2 Dielektrika velikosti nanometru

Odborný výraz “Nanometric dielectrics” byl poprvé použit v roce 1994 jako název pro budoucí výzkum v oblasti dielektrických materiálů. Bylo zdůrazněno, že oblast zájmu se posunula od “Debyeho relaxačních principů” k principům nanotechnologií. První termín podléhá statisticky zprůměrovaným vlastnostem, zatímco druhý je velmi ovlivněn molekulárním řádem malých systémů a prvky systému. Nicméně, jak je uvedeno v Tab. 1, bylo navrženo, že jevy vyskytující se v měřítku nanometrů by měly být prozkoumány, aby vyjasnily základní vlastnosti a mohly zpřístupnit nový rozsah použití. Tento termín by mohl být definován jako dielektrika velikosti nanometru, k tomu aby vyšetřily dielektrické jevy v měřítku nanometrů. Slovní označení “NanoDielectric” bylo navrženo v roce 2001, aby se prozkoumali dielektrika velikosti nanometrů a dielektrika spojené s nanotechnologií a produkcí molekulárně přizpůsobených materiálů. Tento koncept se zdá být spojen s nanostrukturovanými keramikami a přizpůsoben nanokompozitům.

Struktury dielektrik velikosti nanometrů a jejich charakteristiky jsou uvedeny v Tab. 1. Pojednává o celých a vrstevnatých strukturách, zvláště se zaměřuje na mezipovrchové síly nanometrických úkazů, které jsou ošetřeny nejen klasickými makroskopickými teoriemi, ale také kvantovými mechanickými teoriemi. Můžeme si představit, že jevy, jimž na tomto poli čelíme, jsou mezoskopické, to je mezi makroskopickým a atomárním měřítkem. To zahrnuje nejen elektrickou izolaci, ale také elektrotechnické systémy, MEMS, baterie a další. [21]

Tab. 1 Struktura dielektrik velikosti nanometru a její charakteristiky [21]

Forma	Jev	Faktory	Materiály nebo stav	Oblast
Uvnitř vzorku	Kooperativní jevy Samo uspořádání Elektricky indukované uspořádání	Dipóly Van der Waalovy síly	Feroelektrika Tekuté krystaly Polymerové tekuté krystaly	Bioinženýrství
	Interakce nebo vzájemné ovlivňování	Elektrické pole, Mechanické síly, Chemický potenciální gradient, Entropický potenciální gradient, Piezoelektrina	Chytré zařízení Senzory a regulátory	MEMS
Rozhraní dielektrikum-kov	Helmholtzovy vrstvy Gouy-Chapmanovy vrstvy	Elektrické pole Coulombovské interakce Dipolární interakce	Elektrické dvojvrstvy Elektroaktivita	Elektrochemie Izolační materiály
	Vnitřní Helmholtzovy vrstvy jako velmi orientované formy	Elektrické pole a Chemické reakce Polární molekuly	Elektrické dvojvrstvy	Redukční procesy
	Kvantová mechanika Tunelování	Ultratenké bariéry	LB filmy Molekulární struktury	Elektronika Materiálové inženýrství
Interakce na poli rozhraní	Postranní transport náboje	Vrstvy řádu molekul Iontově bohatý prostorový náboj	Polymerní izolace FET jako zařízení	Izolační materiály
	Samo osazování	Multivrstvy	Vodivé polymery podporované izolačními polymery	Elektronika
Rozhraní plošného dipólového pole	Molekulární měřítko kvazi 2D dipolové orientace	Feroelektrické	Nanometrické zařízení pro zpracování informací	Elektronika
STM a AFM začleněných polymerů	Tunelování a přeskokové proudy	Dielektrické vlastnosti Vodivost	Uvnitř Helmholtzových vrstev a molekulárních vrstev	Izolační materiály

1.5.3 Od kompozitních materiálů k nanokompozitním

Obecně se kompozity skládají ze dvou částí, a to z matrice a rozptýlených částic. Nanokompozity jsou pojmenovány podle velikosti částic, jež jsou v rozsahu od 1 – 100 nm. To, co nazýváme “jednotlivou nanočásticí” (např. od 1 -10 nm), má charakteristické rysy odlišné od jednotlivých atomů či nízkomolekulárních materiálů. Fullereny, uhlíkové nanotrubičky, dendrimery, které upoutaly pozornost lidí, jsou v řádu 1 nm. Pokud jsou materiály vzájemně kombinovány, můžeme je nazývat nanokompozity.

Kompozity byly původně vyvinuty jako konstrukční materiály; typickým příkladem jsou plasty vyztužené uhlíkovými vlákny, které byly vyvinuty v roce 1960. Důraz byl kladen na zlepšení mechanické síly a tepelné odolnosti. Ostatní funkční vlastnosti ustupovaly do pozadí. Nicméně příchod nanotechnologie změnil situaci a otevřel úplně odlišný svět nanokompozitů jako funkčních materiálů s optickými, elektrickými, elektronickými, magnetickými, chemickými a biologickými funkcemi.

V zásadě jsou nanokompozity materiály ve formě nanočástic rozptýlených v souvislé mřížce. Funkční nanokompozity by mohly zahrnout vrstvené struktury jako fotovoltaické články, zařízení s přechodem jako diody a tranzistory, a povrchově upravené materiály jako DNA čipy, které se fixují s biomolekulami, jestliže jsou všechny velikosti v řádech nanometrů. Jedním z konečných cílů by mohly být vrstvené zařízení sestávající z organických a anorganických sloučenin a dokonce tranzistory velikosti molekul. [21]

1.5.4 Disperzní fáze nanočástic

Jak již bylo uvedeno, nanočástice rozptýlené v nanokompozitu jsou definovány velikostí v rozsahu hodnot 1-100 nm. V Tab. 2 vidíme příklady disperze v rozmezí subnanometru až 1000 nm. Materiál o velikosti několika nanometrů má docela jiné charakteristické rysy než jednotlivé atomy a molekuly menší než 0,3 nm nebo čistý materiál popsany výše. Malé částice nanokompozitu jsou důležitější jako funkční materiály než jako konstrukční materiály. Například, bod tání vody je značně snížen kvůli povrchovému napětí, jestliže se tak děje uvnitř deseti nanometrového porézního materiálu, pak průměr ledových krystalů vytvořených v uhlíkových nanotrubičkách menších než 1 nm je odlišný od obyčejné kostky ledu. Kvantové efekty se projevují v nanometrových oblastech jako elektrické a optické vlastnosti. Jedním z možných příkladů jsou kvantové tečky. Polymerová membrána vykazuje obrácenou osmózu, pokud mají její otvory světlost menší než 1 nm, zatímco při rozměrech několika desítek nanometrů vykazuje ultrafiltraci. Otvory v umělých membránách pro dialýzu jsou blízko k průměru 1 nanometru a v tom případě jsou neprůchodné pro proteiny. Kovové nanočástice, fullereny, uhlíkové nanotrubičky, obrovské organické sloučeniny a jednotlivé či nahromaděné molekulové vrstvy jsou příkladem částic s velmi malou velikostí. [21]

Tab. 2 Velikost disperzní fáze v nanokompozitu [21]

	0.1 nm	1 nm	10 nm	100 nm	1 μm
Strukturální materiály					
Přírodní pryž / Saze			-----		
ABS Pryskyřice				-----	
PA / Všechny polyamidové slitiny			-----		
Nylon / Jílové interkalované vrstvy		-----			
Nanokompozitní kovy			-----		
Nanokompozitní keramika				-----	
Funkční materiály					
Fotografická stříbrná sůl					-----
Polymerové slitiny (směs)				-----	
Blokové kopolymery (poloprůhledné)			-----		
Povrchové štěpy (surface graft)		-----			
Biomateriály a Physiologicky aktivní substance (porchově imobilní)	-----				
Opticky funkční skla (Sol - Gel metoda)			-----		
Filmy					
Spin coat metoda				-----	
Vakuové napařování			-----		
Mono nebo multi molekulární vrstvy		-----			
Nanočástice					
Kovové nanočástice		-----			
Fulleren		-----			
Uhlíkové nanotrubicce		-----			
Dendrimery		-----			

V rozsahu submikrometrů, je velikost disperzní fáze více patrná v materiálech konstrukčních než u funkčních, potom dopad na odolné polymerní nanokompozity a vysokou tuhost keramických nanokompozitů je optimalizován velikostí náplně. Když je disperzní fáze v rozsahu od 1 nm do 100 nm, je značně ovlivněna struktura a optické vlastnosti. Pryže a kovy jsou vyztužené uhlíkem a částicemi, u kterých platí čím menší velikost, tím lepší účinek. U optického skla se dává přednost průhlednosti, pak se tedy omezuje horní velikost částic plniva. Oxid titaničitý je optimalizován pro potřeby tak, že jím prochází viditelné světlo, zatímco světlo ultrafialové rozptyluje. Technologie tohoto měřítka se také využívá při vývoji chemikálií, u nichž dochází k sérii chemických reakcí při míchání. Novinky u polovodičů si vystačí při zpracovávání litografií v řádu 50 nm.

Uhlíkové saze, dlouho používané na vyztužení pryže, jsou velikosti několik desítek nanometrů. Na druhé straně komerční slitiny polymeru zahrnují součásti co do velikosti kolem stovek nanometrů. Například ABS pryskyřice je dotována kontrolovanou velikostí disperzní fáze v řádu několika stovek nanometrů s optimální odolností proti nárazu. Jílové

vrstvené polymerní nanokompozity jsou vyztuženy zavedením velmi tenkých vrstev v jílovitých vrstvách disperzní fáze. Například v případě nylon-montmorillonitového nanokompozitu, se oddělují montmorillonitové vrstvy 1 až 2 nm odloupením od matrice nylonu. Disperzní fázi několika desítek nanometrů získáme pro alifatický polyamid veškerou aromatickou polyamidovou příměs pomocí směšovací metody, jenž má za následek významné mechanické zesílení. Nicméně tyto metody jsou velmi drahé, naproti tomu metoda tavné směsi „melt compound“ je upřednostňována pro použití v komerční sféře. Metoda tavné směsi používaná pro PET a veškeré aromatické slitiny polyesteru, má za následek nepřiměřenou výztuhu, od doby co je omezena disperzní fáze na velikost kolem 1 μm , kvůli potížím se zpracováním. [21]

Dlouho používaným funkčním materiálem je stříbrná sůl pro fotografické filmy. Velikost bromidu stříbrného jako foto syntetizátoru je obvykle 1 μm , aby byly fotky pěknější, je však požadována velikost několik desítek až stovek nanometrů. Nanočástice rozptýlené sol-gel metodou nacházející uplatnění při výrobě optických skel, jsou velikosti desítek nanometrů. Směsi polymeru jsou často užívány jako funkční materiály. V tom případě, je velikost disperzní fáze podobná i pro konstrukční nanokompozit. Blokované kopolymery užívané pro kompaktní a průhledné materiály jsou poskytovány s mikrofázovým rozdělením struktury několika nanometrů. Povrchovou modifikací pomocí roubování lze povrchovou vrstvu udělat tenčí, než u předchozích metod.

Vrstvy jsou často vyrobené metodou vakuového napařování, spin coating metodou a naprašováním v rozsahu desítek až stovek nanometrů. Monomolekulární a mnohomolekulární vrstvy typické pro LB filmy jsou často tenčí než 1 nm. Funkční částice jako ušlechtilé nanočástice kovu, uhlíkové nanotrubičky, fullereny a dendrimery jsou v řádu 1 nm. [21]

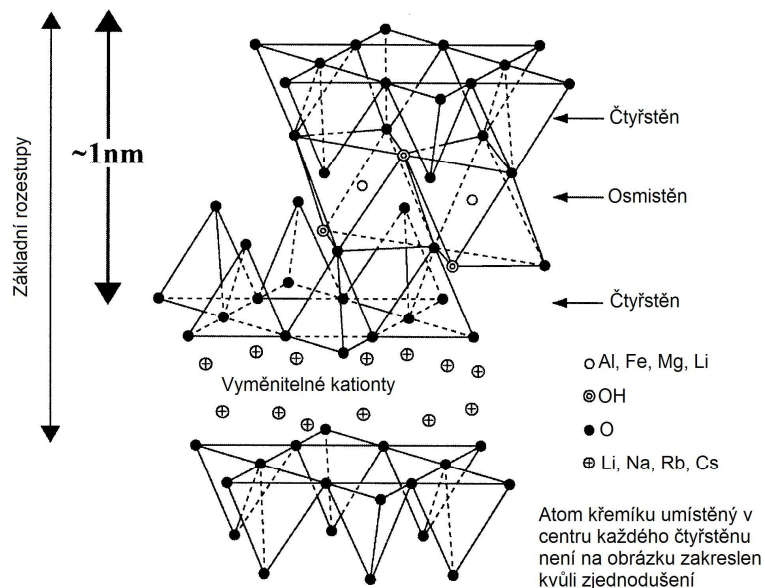
1.5.5 Polymerní nanokompozity

Polymerní nanokompozity často chápeme jako polymery, v kterých jsou homogenně rozptýleny nanoplňiva, nebo také vrstvy v tloušťkách řádu nanometrů. U disperzního typu je nanoplňivo obvykle organicky upravené, aby bylo mísitelné s polymerem. Nejvíce populární jsou dnes polymerově vrstvené křemičitany, anebo jílové nanokompozity, v nichž je křemičitan, či jíl v podobě slídy. Jsou datovány do roku 1990, kdy byly prvně průmyslově vyráběny jako konstrukční materiály nebo průmyslové plasty. To zahájilo budoucí důležitý výzkum různých druhů nanokompozitu pro další účely, například nanočástice jako TiO_2 , SiO_2 a Al_2O_3 opět použitelné k mísení s polymery. [21]

1.5.6 Nanokompozity polymerově vrstvených křemičitanů

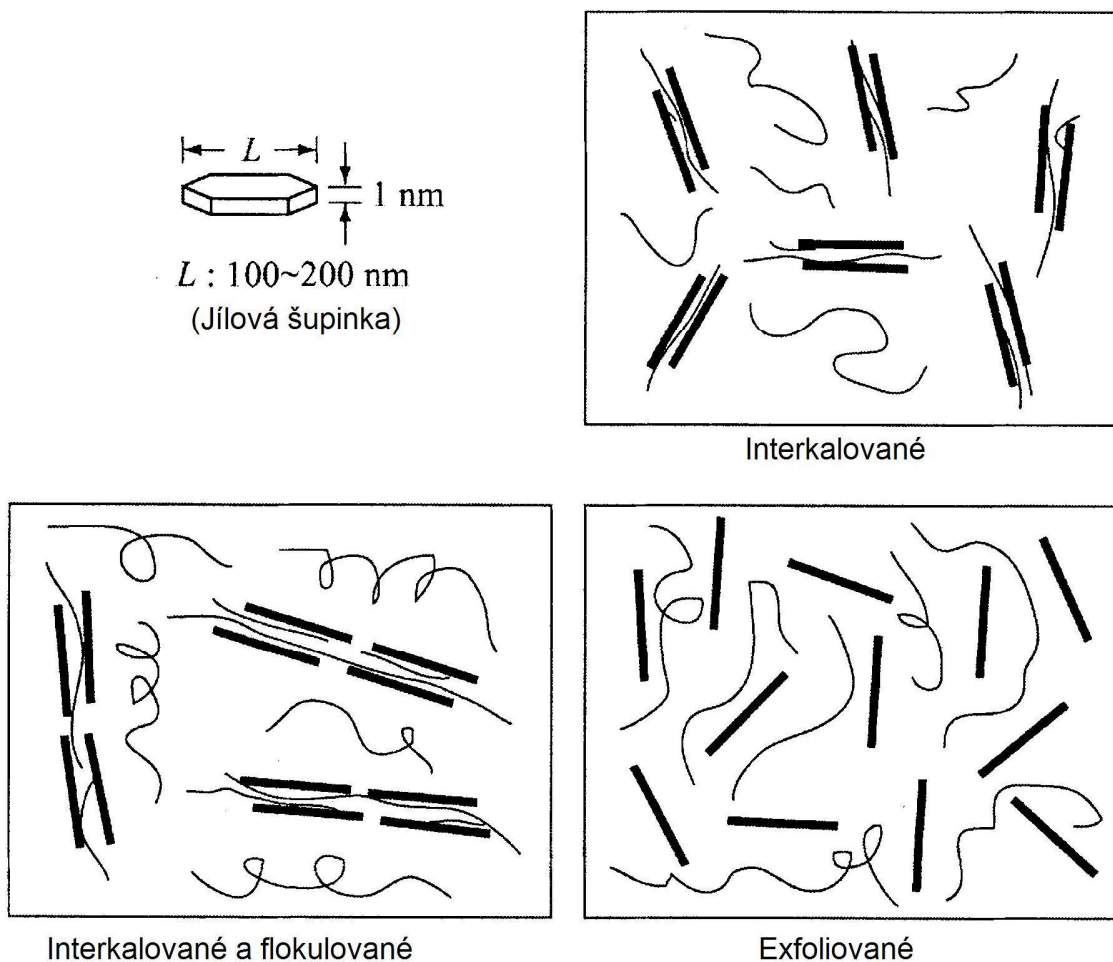
Různé polymery jsou provedené jako nanokompozity vrstevnatého křemičitanu, který zahrnuje vinylové polymery, zhuštěné polymery, polyolefiny, speciální polymery a biologicky odbouratelné polymery. Vrstvenaté křemičitany patří do skupiny filosilikátů, jako znázorňuje Obr. 10. Jejich krystalová struktura sestává z vrstev vytvořených z dvou čtyřstěnnů, uspořádaných atomů křemíku, připojeného okrajově k osmistěnnu hliníku nebo hydroxidů hořečnatého. Tloušťka vrstvy je kolem 1 nm, a šířka vrstev se může lišit od 3 nm k několika mikrometrům nebo i více, což závisí na specifickém vrstvenatém křemičitanu. Skládání vrstev vede k regulární van der Waalově propasti mezi vrstvami nazvané mezivrstvy nebo galerie. Izomorfní náhrada uvnitř vrstev (například, Al^{3+} nahrazený Mg^{2+} nebo Fe^{2+} , nebo Mg^{2+} nahrazen Li^{1+} generuje záporné náboje, které jsou vyváženy kationy alkálií a alkalických zemin umístěných uvnitř galerií. Tento typ vrstveného křemičitanu se vyznačuje mírným plošným nábojem známým jako kationtově výměnná kapacita (CEC). Tento náboj není lokálně konstantní, ale mění se od vrstvy k vrstvě a mohl by být považován za průměrnou hodnotu napříč celým krystalem. Montmorillonit, hektorit a saponit jsou nejběžněji užívané vrstvenaté křemičitany.

Jsou zde dva typy uspořádání struktury: čtyřstěnná a osmistěnná. V případě čtyřstěnného uspořádání vrstevnatého křemičitanu, je negativní náboj umístěn na povrchu vrstvy křemičitanu. Z uvedeného důvodu, mohou matice polymeru reagovat rychleji, než s osmistěnným rozložením materiálu. Dva odlišné, ale vzájemně propojené rysy charakterizují vrstvenaté křemičitany. Prvním je schopnost částec křemičitanu rozptýlit se do individuálních vrstev. Druhou schopností je jemné vyladění jejich povrchové chemie, skrz výměnné reakce iontu s organickým a anorganickým kationem. Původní vrstvenaté křemičitany obvykle obsahují hydratované Na^+ nebo K^+ ionty. Ty jsou mísitelné jen s hydrofilními polymery jako je polyetylén oxid (PEO) nebo polyvinyl alkohol (PVA). Abychom je vytvořili mísitelné s ostatními polymery, měl by být jejich povrch převeden na organofilní, což může být realizováno výměnnou reakcí iontu s kationaktivními tenzory jako alkylamoniové kationy. [21]



Obr. 10 Struktura fyllokřemičitanů [21]

Tři rozdílné druhy nanokompozitu polymerově vrstveného křemičitanu jsou termodynamicky dosažitelné, a to interkalací, koagulací a exfoliací nanokompozitu, jak ukazuje nanometrická stupnice na Obr. 11. Ukládání polymerové matice do vrstvenaté struktury křemičitanu se odehrává v pravidelných krystalografických směrech bez ohledu na vzájemný poměr jílu a polymeru. Intercalované nanokompozity jsou obvykle mezivrstvy několika málo molekulových vrstev polymeru. Vlastnosti kompozitu se typicky podobají keramickým materiálům. Koagulované nanokompozity jsou koncepčně stejné jako intercalované. Nicméně, vrstvy křemičitanu jsou někdy koagulované kvůli hydroxylaci okrajově – okrajové interkalaci vrstev křemičitanu. V exfoliovaném nanokompozitu, jednotlivé jílové vrstvy jsou oddělené v nepřetržité polymerové matici určitou průměrnou vzdáleností, která závisí na plnění jílu. Obvykle, jílový obsah exfoliovaného nanokompozitu je mnohem nižší než intercalovaného nanokompozitu. [21]

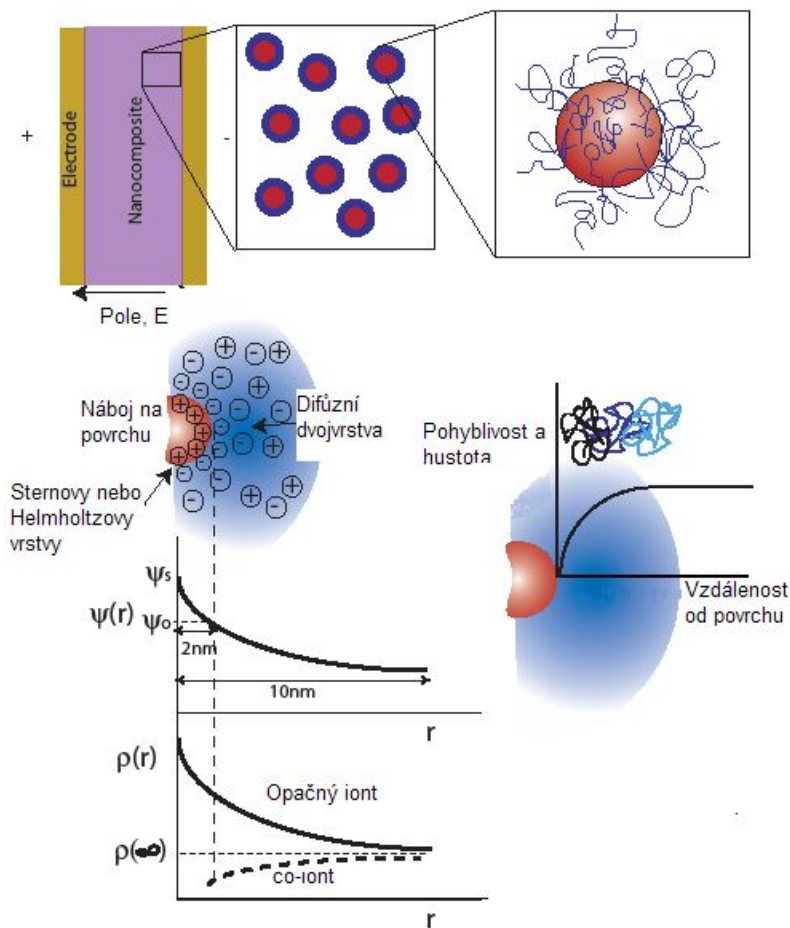


Obr. 11 Schematická ilustrace tří různých typů polymerních vrstvených nanokompozitů křemičitanů[21]

1.5.7 Nanokompozit polymeru a kovového oxidu

V kompozitu polymeru je nejbližší okolí plniva silně ovlivněno přítomností samotného plniva i okolní oblastí částice, toto je nazýváno jako mezifáze či zóna interakce, jak je vidět na Obr. 12. Pro nanokompozit, je objemový zlomek polymeru sousedícího s náplní velký, kvůli velké povrchové ploše částic. Víme, že řetězce polymeru interagují s povrchem plnidla a pozměňují vlastnosti jako krystalinitu, hustotu zesílení, pohyblivost, či přizpůsobivost řetězce. Proto je u nanokompozitu mnohem víc kritický parametr chemie rozhraní a mezipovrchové síly, než u tradičního kompozitu. Protože se tyto zóny interakce překrývají už při relativně malém procentu plnění, bylo navrženo, že již malé množství nanoplnidla může mít vážný vliv na vlastnosti materiálu. Bohužel, takové zóny interakce nejsou nevyhnutelně správně charakterizovány. Bylo také navrhnuo, že volný objem v těchto zónách interakce může být ovlivněn nanoplňivem. [21],

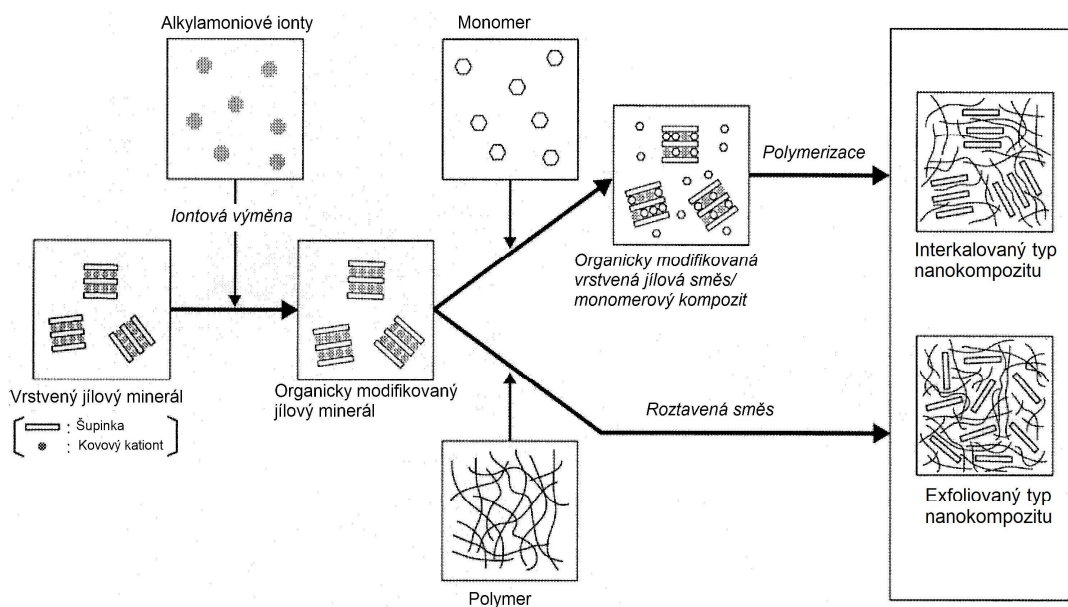
Je důležité si uvědomit, že tato mezipovrchová oblast má přímý dopad na dielektrické vlastnosti. Tanaka nedávno vyvinul více-jádrový popis, který zkouší zachytit chování nábojů a strukturu mezipovrchové oblasti. Částice kovového oxidu mají povrchový náboj (díky rozdílu energie mezi Fermiho hladinou plniva a polymeru), který vytváří na rozhraní takzvanou Sternovu dvojrozměrnou vrstvu. Uvedená skutečnost zobrazuje nabitě vrstvy polymeru. Jsou zde pádné důkazy jež naznačují, že další vrstvou je rozptýlená dvojvrstva náboje (rovněž zobrazeno na Obr. 12), s 10 nm poloměrem v odolném prostředí, ne jako iontová Gouy-Chapmanova vrstva, která je spojována s kapalným rozhraním. Od té doby je to oblast pohyblivého náboje, která má významným vliv na rozptyl nanočástic a dielektrické a vodivé vlastnosti kompozitu. Nutno poznamenat, jestliže je rozmístění náboje na povrchu částice oxidu kovu změněno pomocí činidla vazby nebo typ propojení, změní se i rozhraní vrstvy. Navíc kvůli změně náboje, pohyblivosti a volného prostoru, je zde možnost změny hustoty pastí stejně jako hloubky. [21],[19]



Obr. 12 Schématické zobrazení dielektrických vlastností v makro, meso a molekulárním měřítku, následované obrázkem rozdělení náboje v blízkosti částice[19]

Shrnutí poznatků o rozhraní a jeho dopadu na dielektrické vlastnosti odvozené z obrázku.

Povrch nanočástic vytváří změny ve struktuře polymeru a lokálního rozložení náboje. Se snižující velikostí plniva se stává mezivrstevové rozhraní dominantnější. Díky modifikaci vnitřní struktury se změní hustota a hloubka pastí, která má za následek snížení pohyblivosti nosičů náboje a jejich energie. Pokud jsou nosiče zachyceny častěji, pak budou zrychleny na kratší vzdálenosti a mají nižší hodnotu energie. To samé se děje s rozptýlenými nosiči. Toto způsobuje menší poškození v materiálu a zvyšuje životnost polymeru. Homogenní náboj vyplývající ze zachytávání nosičů snižuje elektrické pole na elektrodách a zvyšuje potřebné elektrické napětí pro injekci náboje. Uvedená skutečnost krátkodobě zvyšuje hodnotu elektrického napětí potřebného pro průraz. Protože vytvoření náboje trvá určitou dobu, elektrická pevnost je funkcí rychlosti měření (AC, DC nebo impulsní). Velká mezivrstevová oblast také vytváří více příležitostí k rozptýlu. Během impulsních zkoušek, se tak tato oblast může stát primárním mechanismem zvýšení pevnosti v průrazu nanokompozitu, vzhledem k tomu, že podstatný stínící homogenní náboj nemůže být nahromaděn za tak krátkou dobu. Difúzní vrstva pohyblivého náboje vytvoří lokální vodivost, která může sloužit k snížení hromadění náboje, za předpokladu, že limit pronikání nebyl překročen, tak aby celková vodivost zůstala neovlivněná. Protože mezipovrchová oblast je velká i u mikrometrových velikostí částic, můžou některé mechanismy fungovat i zde, avšak jsou zastíněny velkými defekty mikro plniv, jež představuje rozšířené pole, vytvořené těmito částicemi. Mikrokompozity představují Maxwell-Wagnerovy mezivrstevové polarizace, které zpravidla nejsou přítomny u nanokompozitů. [19]



Obr. 13 Proces nterkalace a exfoliace u polymerních nanokompozitů [21]

1.5.8 Vyvíjené metody zpracování

Kompozitní materiály se skládají z nejméně dvou různých druhů fází materiálů a proto mají rozhraní, na kterém dochází k jejich vzájemnému kontaktu. K dosažení stabilního kompozitního systému, je nutné zvýšit kompatibilitu a co nejvíce snížit vzájemné pnutí na rozhraní. Nanokompozitní materiály obsahují nanočástice rozptýlené s nanometrovými mezerami a to i přes svůj nízký podíl, tak jak je uvedeno v Tab. 2. Celkový povrch těchto nanočástic je obrovský. Pro produkci nanokompozitních materiálů je proto nutné vytvořit stabilní systém materiálů bez shluků a separace fází. Existuje několik metod přípravy, jako třeba interkalace, sol-gel, molekulární kompozity a přímé rozptýlení (viz Tab. 3). Rozhraní mezi oběma fázemi jsou určitými způsoby modifikovány tak, aby tvořili stabilní systémy. Pnutí na rozhraní by obecně nemělo překročit 10^4 N/m pro polymerové slitiny s fázovou separací v řádu mikrometrů, a $5 \cdot 10^4$ N/m pro polymerové kompozity s velikostí výplně v řádu mikrometrů. V případě nanokompozitů by měly být hodnoty mnohem nižší.

Tab. 3 Metody přípravy polymerních nanokompozitů

Interkalační metody
a) Polymerové nebo pre-polymerové interkalační řešení
b) In situ interkalární polymerace
c) Tavná interkalace
Sol gel metoda
Metoda formování molekulárních kompozitů
a) Metoda formování slitin tekutého krystalu polymeru
Metoda přímého rozptýlení nanoplňiv
Další metody

Metoda exfoliace vrstev a interkalace je v současné době jednou z hlavních metod pro produkci polymerových nanokompozitů. K jejímu provedení jsou dnes k dispozici dva procesy, a to polymerační a proces tavné směsi „melt compound“. Polymerační proces byl představen veřejnosti v roce 1987 a od té doby je preferovaným procesem. Druhý z nich se ale zdá být pro tento druh nanokompozitů obvyklejší, protože potřebné vybavení je levnější a flexibilnější při použití. Dnes přitahuje pozornost zejména Sol-gel metoda, protože by mohla být snadno upravena pro použití v průmyslové výrobě. Molekulární kompozity se vyrábí pomocí metody opětovného srážení roztoku a metodou tavné směsi. Druhá z nich je v tomto výrobním procesu novou metodou a teprve se očekává její vzestup ve vývoji a použití. Pro realizaci průmyslové výroby molekulárních kompozitů, je nutné vyvinout nanometrová tekutá krystalová polyesterová vlákna (LCP). [21]

Interkalační metoda

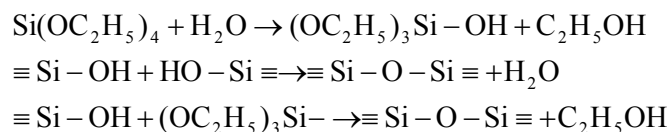
Metoda interkalace je pro tvorbu polymerních nanokompozitů nejpobulárnější. Touto metodou se interkalují monomery nebo polymery mezi vrstvy anorganických vrstvených

látek, čímž se rozptýlí do polymerů během procesu polymerace nebo tavné směsi „melt compound“, pomocí exfoliace vrstvených látek vrstvu po vrstvě. Často se používají vrstevnaté křemičitaný jak ukazuje Obr. 13.

V této kategorii existují tři metody. První z nich, interkalace polymerů nebo pre-polymerů z roztoku, je založena na rozpouštědla, ve kterém je polymer nebo pre-polymer rozpustný a křemičitanové vrstvy jsou absorpční. Vrstevnatý křemičitan je nejdřív ponořen v rozpouštědle, jako např. vodě, chloroformu nebo toluenu. Když se polymer a roztoky vrstevnatých křemičitanů smíchají, polymerové řetězce interkalují a vytlačí rozpouštědlo z mezivrstvy křemičitanu. Při odstranění rozpouštědla interkalovaná struktura zůstává, čímž vzniká polymerový, křemičitanem vrstevnatý nanokompozit. Ve druhé, interkalační polymerační metodě in situ, je vrstevnatý křemičitan namočen do tekutého monomeru nebo monomerového roztoku tak, že tvorba polymerů může proběhnout mezi interkalovanými vrstvami. Polymerace je iniciována buď teplem, organickým iniciátorem nebo katalyzátorem, výměnou kationů uvnitř mezivrstvy před ponořením. Poslední metodou je tavná interkalace, prováděná nad bodem měknutí polymeru zahrnující žíhání, míchání a organicky modifikované vrstevnaté křemičitaný. Tato metoda má několik velkých výhod, jak oproti interkalační polymeraci in situ, tak interkalaci polymerovým roztokem. Za prvé, tato metoda je díky absenci organických rozpouštědel šetrná k životnímu prostředí. Za druhé, je kompatibilní s dnešními průmyslovými procesy, jako třeba lisování a vstřikování plastů. Za třetí, tato metoda umožňuje využití i těch polymerů, které jsou nevhodné pro zbylé dvě metody. [21]

Sol gel metoda

Charakteristickou vlastností sol-gel metody je fakt, že anorganické nebo kompozitní organicko-anorganické materiály jsou vyráběny při relativně nízkých teplotách a dále fakt, že se v principu skládá z hydrolyzy molekulárních prekurzorů a následné polykondenzace do sklovité formy. V průběhu zskelnění umožňuje do sebe včlenit organické i anorganické aditiva za pokojové teploty. Tato metoda se tradičně používá k výrobě skla a keramiky. V poslední době se také používá pro výrobu polykrystalů, pórovitých a organicko-anorganických kompozitů. Sol-gel reakce je započata z metal alkoxidu, $M(OR)_n$. Pro rovnoměrné rozptýlení by se měl rozpustit ve vodě, alkoholu, kyselině, amoniaku nebo podobných látkách. Metal alkoxid je hydrolyzován reakcí s vodou na metal hydroxid a alkohol. K tomuto se používá mnoho kovů, např. Na, Ba, Cu, Al, Si, Ti, Zr, Ge, V, W a Y. Používají se také křemíkové alkoxidy, jako tetraethoxysilan (TEOS) a tetramethoxysilan (MTEOS). Například u TEOS je polymerační reakcí následovanou hydrolyzou vytvořen amorfní krystal s trojrozměrnou sítí křemíkových struktur.



Sol gel metoda se nepovažovala za vhodnou pro masovou produkci, protože používala vodu jako své médium. Dnes se očekává, že se v blízké budoucnosti stane klíčovou technologií, a to zejména díky nedávnému vývinu nových modifikovaných metod, jako např. spojitě sol-gel metody.

Různé firmy představily vysoce funkční organosoly kyseliny křemíku, vyráběné buď sol gel kondenzací tetraethoxsilanu nebo acidifikací sodíkových křemičitanů následovanou funkcionalizací s různými trisalkoxysilany. Další cesta vedla k průmyslové přípravě rozptylovatelných boehmitových nanovýplní. V procesu Sasol je hliníkový nebo hořčíkový kov aktivován vyleptáním povrchové zoxidované vrstvy. Reakce s alkoholem produkuje alkoxidy a vodík. Při hydrolyze aluminium alkoxidů z boehmitového minerálu, který je získán jako nanočásticová disperse. Boehmitové minerály je možné modifikovat na organofilické reakci s karboxylovými nebo benzensulfanickými kyselinami. Odpadní alkohol je během tohoto procesu recyklován. Na rozdíl od přírodního organofilického boehmitu, produkt sol gel reakce je mnohem snadněji rozptýlitelný a neobsahuje jiné metalové ionty. [21]

Metoda formování molekulárních kompozitů

Molekulární kompozit je materiální systém, ve kterém je dosaženo diskrétních zpevnění pomocí molekulárních tyčinek. Původní charakteristika byla, že tuhý polymer, jako třeba tekutý krystal polyesteru (LCP), byl rozptýlen ve flexibilní polymerové mřížce velikosti řádově molekul a mikrovláken. Tato původní metoda se prováděla tak, že se slily dva druhy materiálů v rozpouštědlu, z nichž se pak vytvořila sraženina. Tato metoda nebyla vyvinuta pro masovou produkci. Nová metoda vyvinutá v 90. letech pracuje na principu slití tavné směsi průmyslových plastů s malým množstvím tekutého krystalického polyesteru. Ukázalo se, že tato metoda produkuje kompozity s výbornými vlastnostmi, a proto od té doby přitahuje značnou pozornost. Typickými příklady tohoto typu jsou polyamidy, polyfenyl estery, polyetylentereftaláty a polykarbonáty se všemi aromatickými polyestery. Za zmínku stojí skutečnost, že potřebují třetí látku, která umožňuje reakci proběhnout. Třetí látka podporuje tvorbu vláken a rozptyluje je v kompozitech. Molekulární kompozity se co do mechanických vlastností považují za lepší než původní materiál. V tomto případě se používají 500 nm mikrovlákná. Pro realizaci nanokompozitů tohoto typu bude nutné dosáhnout rozptylovací fáze o jeden řád menší, než máme dnes. [21]

Metoda přímého rozptylu nanočástic

Nanočástice jsou na povrchu chemicky modifikovány tak, aby se zvýšila kompatibilita s polymery, poté jsou s nimi smíchány a rovnoměrně rozptýleny bez shluků. Existuje několik příkladů, jako například foto-činnidla produkující tvrdé potahy s modifikovanými křemennými nanočásticemi, nanočásticová pasta ze zlata nebo stříbra, chráněná zábranou z kopolymerů ve tvaru hřebenu a polyamid 6, nanokompozit s křemennými nanočásticemi s povrchem zušlechťeným aminobutyrickou kyselinou.[21]

1.5.9 Vliv plnění na elektrické vlastnosti dielektrik

Permitivita

Permitivita roste při plnění polymerů anorganickými plnivými mikrometrových rozměrů v řádu několika desítek procent, což můžeme vysvětlit na základě Lichtenecker-Rotherova logaritmického zákona mísení. Způsobuje to zejména vyšší permitivita anorganických izolačních plniv než permitivita základní matrice polymeru. Pokud je ale kompozit plněn nanočásticemi v řádu několika procent, je spíše pozorován pokles permitivity (viz Obr. 14). Přirozeně je možné pozorovat i zvýšení hodnot, zvláště v důsledku náhodných nedokonalostí, jako jsou nerovnoměrný rozptyl a hromadění nanoplňiv, nečistoty neúmyslně přimíchané během výrobních procesů, zbytky urychlovače tuhnutí a ředidla. Ukazuje se, že permitivita má tendenci klesat, pokud je rozložení nanočástic v polymeru rovnoměrné, což je připisováno omezení pohyblivosti polymerového řetězce nanočásticemi a také mezivrstevové oblasti polymer-nanočástice. [6]

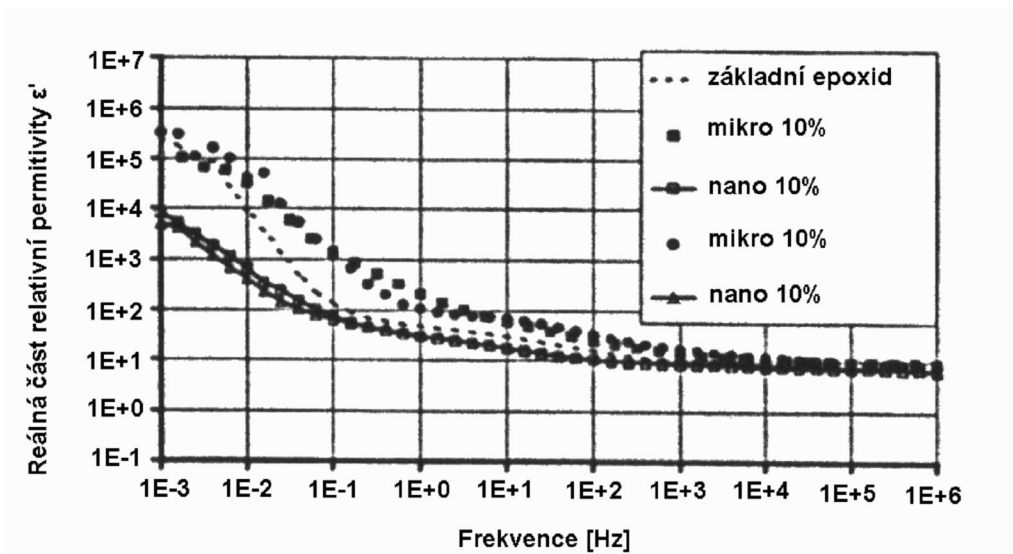
Ztrátový činitel $tg\delta$

Snížení $tg\delta$ bylo pozorováno například v nanokompozitu epoxid – oxid titaničitý, zvláště za nízkých frekvencí a vysokých teplot. Z měření uvedených v [20] vyplývá, že $tg\delta$ díky nano-složení vzrůstá proti běžným materiálům v oblasti nízkých frekvencí a klesá v oblasti středních a vysokých frekvencí. Naopak křemičitanový epoxidový nanokompozit vykazuje při síťovém kmitočtu nižší hodnoty $tg\delta$, než základní pryskyřice. Pokles $tg\delta$ je při nízkých frekvencích a slabých polích citlivý na existenci pohyblivých iontových nečistot a polárních radikálů s dipólovým momentem. Naměřené závislosti pro jiný kompozit při zvýšené teplotě, které jsou na Obr. 15, ukazují chování i při velmi nízkých frekvencích. Změna sklonu reálné části permitivity pro teplem tvrzené nanokompozity je výsledkem zmírnění Maxwell-Wagnerova efektu.. Bylo také zjištěno, že při frekvencích síťových a vyšších má včlenění nanočástic vyšší permitivity za následek kompozity, které mohou vykazovat velikost permitivity nižší, než základní polymer a obsažené nanočástice. Toto chování vyplývá pravděpodobně z rozložení nanočástic v matrici, které dává možnost vzniku disperze na

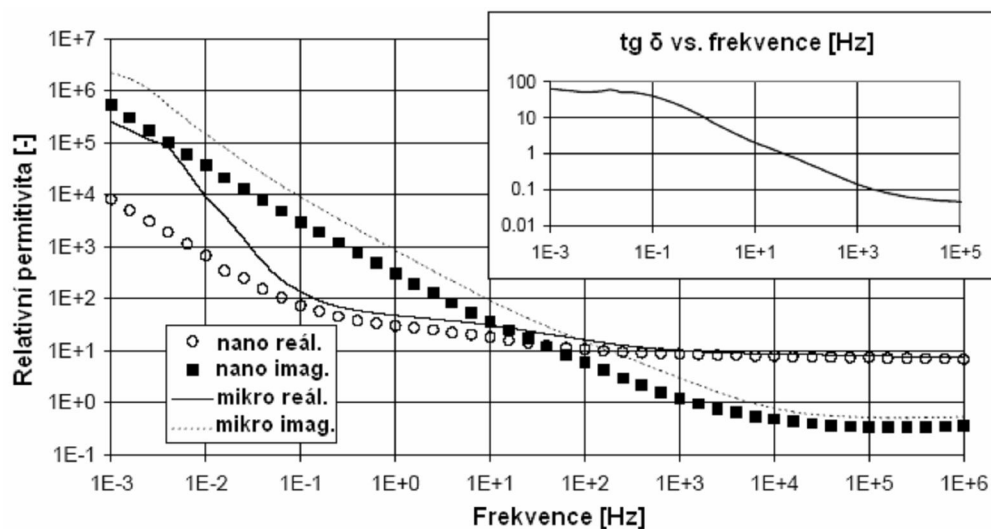
rozhraní. Toto snížení je důležité i z praktického hlediska, protože může být použito jako způsob snížení jalového proudu. [6]

Prostorový náboj

Z [20] vyplývá, že nanostruktury mají tendenci snižovat velikost prostorového náboje. Oproti nanoplňivu je elektrické pole prostorového náboje mikrokompozitu téměř dvojnásobné. V důsledku přidání nanoplňiv k základnímu polymeru EVA při 6 % plnění Al_2O_3 , ZnO a TiO_2 dochází ke snížení náboje v silném poli a naopak ke zvýšení ve slabém elektrickém poli. Toto chování není nikterak výjimečné a lze ho připsat působení iontových nečistot obsažených v nanoplňivech a odstranit ho předběžným čištěním nanoplňiv. Chování nanokompozitů, pokud jde o tvorbu prostorového náboje lze shrnout do tvrzení, že nahromaděný náboj a prahové pole jeho vstřikování jsou sníženy. [6]



Obr. 14 Srovnání permitivit epoxidového kompozitu neplněného, 10% mikro a nano plněného při 293 K [20]



Obr. 15 Reálná a imaginární část permitivity nano a mikro kompozitu epoxid –TiO₂ při plnění 10% hm. a teplotě 393 K [20]

Elektrická pevnost

Z měření a dalších zdrojů, které jsou uvedeny v [20] vyplývá, že nanokompozit epoxid - oxid titaničitý nevykazuje téměř žádnou změnu ve stejnosměrné krátkodobé elektrické pevnosti až do přidání nejméně 10 % hm. nanoplňiva. Naproti tomu kompozit obsahující mikro-plnivo vykazuje velké snížení elektrické pevnosti při zvyšujícím se obsahu mikro-plniva z nulového obsahu. Nález lze považovat za důkaz toho, že nanokompozity mají kladný vliv na elektrickou pevnost ve srovnání s mikrokompozity. Je překvapivé, že přidání velmi malého množství (0,5 až 1 % hm.) ZnO nanočástic do epoxidové pryskyřice má za následek podstatné zvýšení doby do průrazu.

Elektrická pevnost nanokompozitu epoxid-vrstevnatý křemičitan je proti základní pryskyřici o 10 % vyšší. Můžeme si to vysvětlit tím, že je růst průrazného „stromečku“ zpomalen, nebo je jeho rozšiřování blokováno částicemi nanoplňiva. Z toho plyne, že čas do průrazu bude vzrůstat. Bylo přímo experimentálně pozorováno, že elektrické „stromečkové“ výboje jsou blokovány nanočásticemi a poté tvoří klikaté cesty plné odboček. Nedávno bylo dokázáno v několika nanodielektrických systémech, že disperze tak malých částic dokonce při plnění několik procent může způsobovat u těchto vzájemně se ovlivňujících oblastí tvoření shluků, vedoucích k místnímu vedení bez zasažení celkové vodivosti.

Odolnost proti částečným výbojům

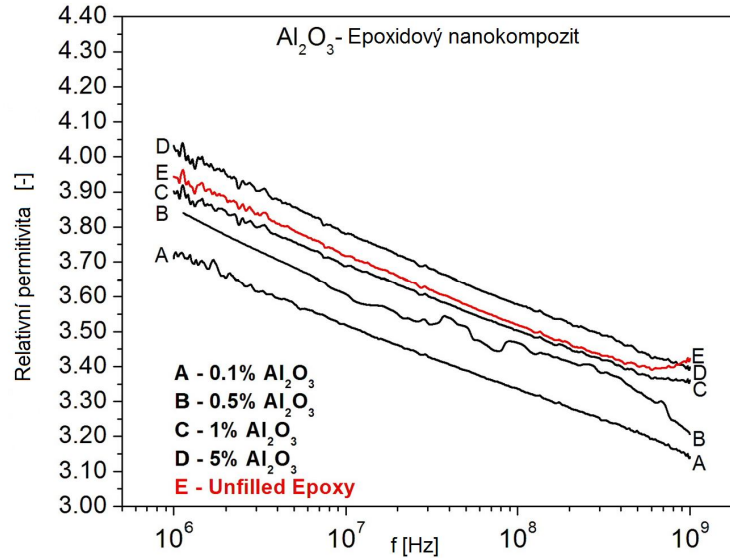
Z [20] plyne, že odolnost proti částečným výbojům je u nanokompozitů značně zvýšena. Faktory, které jsou zodpovědné za toto chování, jsou např. vzájemná síla vazby mezi plnivem a matricí, prostor mezi plnivem anebo objem matrice obklopené sousedním plnivem, morfologie meziplnivového prostoru.

1.5.10 Nanokompozity s nízkým obsahem plniva

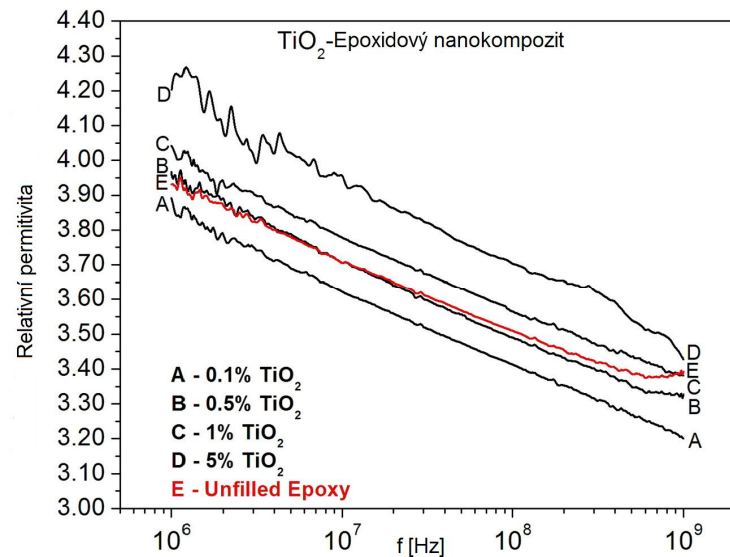
Protože většina literatury se zaměřuje na plnění od 2 %hm. plniva nahoru, uvedu pro představu výsledky měření popsané pány Santanu Singhaem a M. Joy Thomasem v článku [18]. Měření se týkalo charakteristik permitivity a ztrátového činitele $tg\delta$ epoxidové pryskyřice s nanočásticemi ve frekvenčním rozsahu 1MHz-1GHz. Průměrná velikost částičky byla 45 nm a 50 nm.

Vliv plniv na permitivitu

V experimentu jsou použity dva různé plniče, AL_2O_3 a TiO_2 s velkým rozdílem jejich permitivit. Vyhodnocení efektivní permitivity nanokompozitu s epoxidovou pryskyřicí je vidět na obrázcích Obr. 16 a Obr. 17., lze zde vidět především vliv typu plniva. V epoxidovém nanokompozitu s AL_2O_3 lze pozorovat nižší permitivitu, až do koncentrace plniva 1 %, zatímco u TiO_2 je stejný účinek viděn jen při plnění 0,1%. Toto je nejspíše kvůli rozdílům mezi permitivitami AL_2O_3 a TiO_2 . Kvůli nižší hodnotě permitivity AL_2O_3 (přibližně 9) v porovnání s TiO_2 (přibližně 100), vliv zvýšení efektivní permitivity nanoplničů AL_2O_3 , byl menší ve srovnání s účinkem TiO_2 nanoplničů. Ačkoliv v nanokompozitech, bude počet částic jiný, než počet částic v mikrokompozitu. Zvýšení počtu částic AL_2O_3 z 0,1 % na 5 % v epoxidové pryskyřici, nepovede k významnému zvýšení permitivity nanokompozitu v porovnání s případem plnidel TiO_2 . Tento účinek potvrzuje, že závislost na permitivitě nano-plniv, je minimální při malé koncentraci plnidel a roste do hodnoty permitivity nanokompozitu, která nebude větší než u neplněné epoxidové pryskyřice. Výsledek je významný, protože k dosažení materiálu s nižší efektivní permitivitou pro použití v kmitočtovém rozsahu 1MHz – 1GHz, můžeme navrhnout materiál s nano-plnidlem o velmi nízké permitivitě. [18]



Obr. 16 Změny relativní permittivity v Al_2O_3 v závislosti na frekvenci[18]

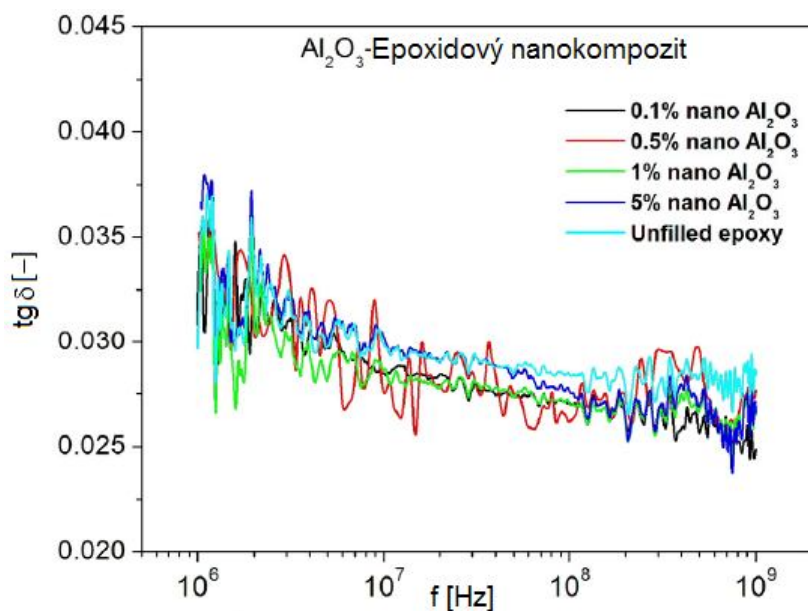


Obr. 17 Změny relativní permittivity v TiO_2 v závislosti na frekvenci[18]

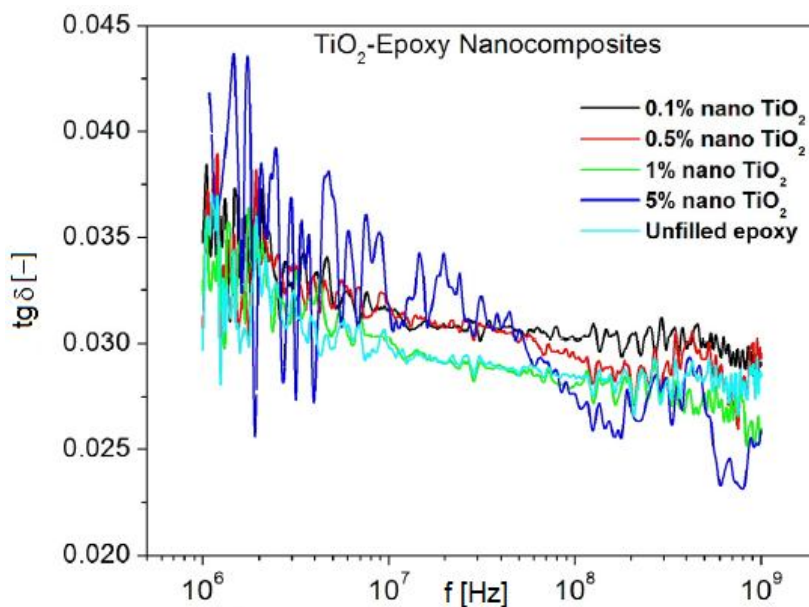
Vliv na $\text{tg}\delta$

Tangens delta s ohledem na frekvenci v epoxidové pryskyřici nanokompozitu s nanoplnidly Al_2O_3 a TiO_2 lze vidět na Obr. 18 a Obr. 19. Někteří mohou vidět z grafů, kolísání tangens delta (obvykle nastane během vysokých frekvencích) nanokompozitu, s oběma typy plnidel Al_2O_3 a TiO_2 . To je vhodné k tomu, abychom zde zmínily, že tato kolísání hodnot tangens delta, by neměla být mylná pro ztrátové peaky. V polymerech, nebo jejich směsicích, je koeficient dielektrických ztrát funkcí elektrické vodivosti (která závisí na

pohyblivosti nosičů nábojů) a aplikované budící frekvenci. Toto můžeme vidět na grafech s Al_2O_3 a TiO_2 plněných do epoxidové pryskyřice nanokompozitu, je tam okrajové (ale pokračující) snížení hodnot $tg\delta$ pro všechny druhy plnidel. Důvod je přisuzovaný většinou zmenšení elektrické vodivosti v epoxidové pryskyřici nanokompozitu, se stoupající frekvencí, která způsobuje neschopnost nosičů náboje překročit tloušťku materiálu při vysokých frekvencích. Obr. 18 ukazuje v nanokompozitu epoxidové pryskyřice plněném Al_2O_3 nižší frekvenční rozsah (1 – 5 MHz), začlenění plniců také nepředstavuje moc změn pro hodnoty $tg\delta$ s porovnáním s nevyplněnou epoxidovou pryskyřicí. Ačkoli začlenění anorganických nanoplidel do mřížky epoxidové pryskyřice nejspíše představí větší počet zdrojů nosičů náboje, jejich dopad na hodnoty tangens delta není pozorovatelný. Jak se frekvence zvyšuje, hodnoty $tg\delta$ pro všechny koncentrace plnidel v epoxidové pryskyřici, jsou nižší v porovnání s neplněnou epoxidovou pryskyřicí. Ale změny $tg\delta$, mezi nanokompozity s různým plněním jsou nepatrné. Výskyt nižšího $tg\delta$ v nanokompozitech, může být dáno jejich nižší měrnou elektrickou vodivostí, při těchto frekvencích. Při velkých frekvencích, pohyb nabitých nosičů náboje přispěje k vodivosti, vyskytující se podél polymerních řetězců.[18]



Obr. 18 Změny tangens delta v Al_2O_3 v závislosti na frekvenci[18]



Obr. 19 Změny tangens delta v TiO_2 v závislosti na frekvenci [18]

Závěr

Charakteristické rysy dielektrické permitivity a $\text{tg}\delta$ v nanokompozitu epoxidové pryskyřice s nano-plnidly Al_2O_3 a TiO_2 ve frekvenčním rozsahu 1MHz – 1GHz, jsou odlišné od očekávaných průběhů viděných v mikrokompozitním polymeru. Začleněním nano-plnidel do mřížky epoxidové pryskyřice redukuje permitivitu nanokompozitu pro specifické procenta plnidel, kdy ve srovnání s neplněnou epoxidovou pryskyřicí takové úkazy nebyly nikdy dříve pozorovány. Ale jak jsme očekávaly, efektivní permitivita se zvyšuje se stoupající koncentrací plnidel. Snižováním efektivní permitivity nanokompozitu byla nalezena funkční závislost koncentrace plnidel a permitivity plnidel. Dvouvrstvý model, užívaný pro vysvětlení mechanického chování v nanokompozitním polymeru, se dobře hodí pro vysvětlení dielektrické charakteristiky permitivity, sledované v tomto článku. V případě $\text{tg}\delta$, pro oba druhy nanokompozitu, změny v koncentraci plnidel nevyvolávají tak významné změny hodnoty a to v celém rozsahu měřených frekvencí. Pro nanokompozity epoxidové pryskyřice s Al_2O_3 , byla hodnota $\text{tg}\delta$ při všech koncentracích plnidel menší, nebo rovna neplněné epoxidové pryskyřici, přes celý studovaný frekvenční rozsah. Ale v nanokompozitech s TiO_2 , přestože se hodnoty tangens delta moc neodchýlí, oproti neplněné epoxidové pryskyřici, jsou zde patrné změny způsobené frekvencí. Shrnutí, je to rozhraní epoxidová pryskyřice-plnidlo, které určuje chování permitivity a $\text{tg}\delta$ v epoxidové pryskyřici a ke kompletnímu porozumění mezivrstevových úkazů je krajně důležité plně rozumět těmto dvěma dielektrickým parametrům, ale také několika dalšími důležitým elektrickým vlastnostem. [18]

1.6 Permittivita složené soustavy

Nejčastějším případem řešených složených soustav bývají soustavy dvousložkové. Pro jejich permitivitu byla v minulosti odvozena, mj. např. již Maxwellem a v literatuře uváděna řada směsných vztahů. Pečlivé prozkoumání jejich vnějšího tvaru však ukazuje, že velká část vztahů je si nejen formálně podobná, nýbrž je ve vzájemném vztahu a liší se od jistého obecného tvaru směsného vztahu pouze mírou odpovídající použité aproximaci.

Většina směsných vztahů popisuje matriční soustavy s matričním prostředím o permitivitě ε'_2 a dispergovanými částicemi kulového tvaru o permitivitě ε'_1 . Při odvození ze všeobecného vztahu se uvažuje, že každá dispergovaná částice je obklopena prostředím o efektivní permitivitě $\varepsilon'_{ef}(\varepsilon'_2; \varepsilon'_s)$.

Vhodnější než sledovat hodnoty elektrických potenciálů a intenzit elektrického pole v jednotlivých bodech složené soustavy je pracovat se středními prostorovými hodnotami elektrické indukce a intenzity elektrického pole. Vychází-li se z těchto středních hodnot, lze pro sledovaný případ částic kulového tvaru vyjádřit permitivitu soustavy ε'_s výrazem

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_2 \left[1 + v_1 \left(\frac{\varepsilon'_1}{\varepsilon'_2} - 1 \right) \frac{3\varepsilon'_{ef}}{\varepsilon'_1 + 2\varepsilon'_{ef}} \right], \quad (36)$$

který lze považovat za zevšeobecněný směsný vztah. Výraz (36) je pak možno převést do tvaru

$$\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_2} = 3v_1 \frac{\varepsilon'_{ef}}{\varepsilon'_2} \cdot \frac{\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_1 + 2\varepsilon'_{ef}}, \quad (37)$$

Dosazením $\varepsilon'_{ef} = \varepsilon'_2$ nebo $\varepsilon'_{ef} = \varepsilon'_s$ do rovnice (37) je důsledkem aproximativního přístupu k výpočtu permitivity ε'_s a neodpovídá proto v obecném případě skutečnosti.

Aproximace $\varepsilon'_{ef} = \varepsilon'_2$ je použito např. v přístupu Maxwellově (zkoumal vnitřní konduktivitu), který pro případ matriční soustavy s nízkou koncentrací dispergovaných částic tvaru stejných koulí odvodil dodnes používaný směsný vztah

$$\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_2} = 3v_1 \frac{\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_1 + 2\varepsilon'_2}. \quad (38)$$

Böttcherův směsný vztah pro soustavu s kulovými částicemi vychází naopak z aproximace $\varepsilon'_{ef} = \varepsilon'_s$ a má tvar

$$\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_s} = 3v_1 \frac{\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_1 + 2\varepsilon'_s}. \quad (39)$$

Z empirických vztahů jsou v technické praxi často používány Lichteneckerovy směsné vztahy. Lichteneckerův mocninný vztah

$$\varepsilon_s'^k = \sum_{i=1}^n v_i \varepsilon_i'^k, \quad (40)$$

je pro případ dvousložkové soustavy tvaru

$$\varepsilon_s'^k = v_1 \varepsilon_1'^k + v_2 \varepsilon_2'^k. \quad (41)$$

Jedná se o vztah obsahující empirický parametr k , závislý zejména na tvaru a orientaci částic složené soustavy, který může obecně nabývat jakékoliv hodnoty v rozmezí $\langle -1; 1 \rangle$. Je zřejmé, že pro krajní hodnoty k odpovídá rovnice (41) vztahům

$$\varepsilon'_s = v_1 \varepsilon'_1 + v_2 \varepsilon'_2. \quad (42)$$

$$\frac{1}{\varepsilon'_s} = v_1 \frac{1}{\varepsilon'_1} + v_2 \frac{1}{\varepsilon'_2}, \quad (43)$$

které popisují permitivitu soustavy složené ze dvou paralelně nebo sériově řazených vrstev. Pro hodnotu $k \rightarrow 0$ přechází rovnice v tzv. Lichteneckerův logaritmický vztah

$$\log \varepsilon'_s = v_1 \log \varepsilon'_1 + v_2 \log \varepsilon'_2. \quad (44)$$

Lichteneckerův logaritmický vztah je tvarově jednoduchý a dobře popisuje složené soustavy statistického i matričního typu s libovolnou hodnotou poměrného objemového dílu všech složek soustavy s částicemi libovolného či neurčitého tvaru při chaotickém uspořádání složek. Popis dvousložkové složené soustavy vztahem (44) bude tím přesnější, čím menší bude poměr permitivit obou složek; při odvozování svých vztahů uvažoval Lichtenecker dvě složky o nejvyšším poměru $\varepsilon'_1 / \varepsilon'_2 = 4$. [10]

2 Experimentální část

2.1 Zkušební vzorek

2.1.1 Impregnační Lak

Jako matrici používáme epoxidovou pryskyřici Epoxylite TSA 220S firmy ARCO. Jedná se o jednosložkovou čirou pryskyřici jantarové barvy, určenou pro aplikaci technologií VPI. Vyznačuje se výchozí viskozitou 5000 mPa s při 20 °C K a po zahřátí svým strmým poklesem. Při 50 °C vykazuje hodnotu 500 mPa.s.

Předností TSA 220S je podstatné zjednodušení technologického procesu VPI. Impregnant není třeba před aplikací přehřát. Žádoucí pokles viskozity a tím penetrační schopnost je docílena aplikací na přehřátý impregnovaný objekt. Pryskyřice je určena pro trakční motory, kde je vyžadována tepelná třída 220. Doba potřebná pro vytvrzení je výrobcem stanovena na 12 hodin při 165 °C. [5]

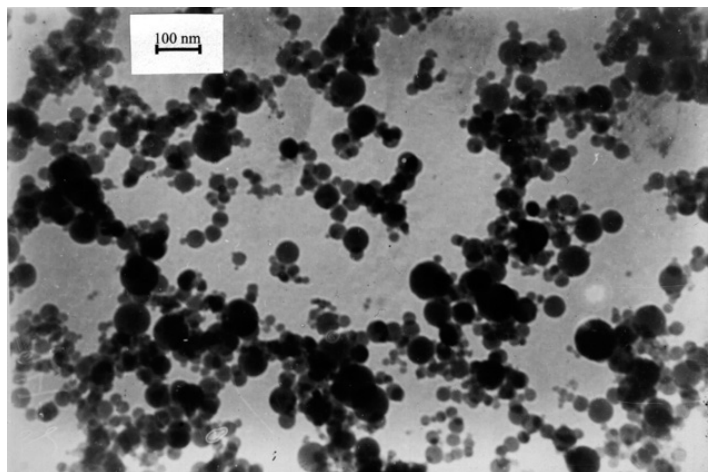
Tab. 4 Tabulka základních vlastností tvrzené pryskyřice [5]

Hustota	1,18 g/cm ³
Elektrická pevnost	260 kV/cm
Permitivita při 20 °C	3,6
Ztrátový činitel při 20 °C	0,003
Měrný (objemový) odpor	10 ¹³ Ω/cm

2.1.2 Plnivo

Jako plnivo byl použit oxid hlinitý (Al₂O₃) nebo oxid křemičitý (SiO₂) ve formě nanoprášku od firmy Sigma-Aldrich. Obě látky patří mezi dobré izolační materiály.

Oxid hlinitý (Al₂O₃) je krystalická látka, obvykle bílé barvy, která vzniká při spalování hliníku nebo dehydratací hydroxidu hlinitého. V přírodě se vyskytuje v podobě velmi tvrdého nerostu korundu. Surovinou pro výrobu je bauxit. V experimentu byly použity částice o velikosti menší jak 50 nm. Hustota a permitivita nejsou výrobcem definovány, ale z průzkumu můžeme říci, že hustota se pohybuje v rozmezí 2,8-3,89 g/cm³ a relativní permitivita nabývá hodnot kolem 9. Povrch částic je větší jak 40 m²/g. [16]



Obr. 20 Obrázek částic Al_2O_3 pořízený elektronovým mikroskopem[16]

Oxid křemičitý (SiO_2) tvoří nejméně 22 fází a dvanáct polymorfních forem. Díky této rozmanitosti a velkému praktickému využití patří tento oxid mezi nejstudovanější látky. V přírodě jej nacházíme nejčastěji ve formě α -křemene, který je součástí např. žuly a pískovce. Je to bezbarvá krystalická látka, odolná vůči kyselinám, s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. Použité částice jsou velikosti 10-20 nm, s hustotou definovanou v rozmezí hodnot 2,2-2,6 g/cm^3 a relativní permitivitou 3,9. Čistota je uváděna 99,55 %. Povrch částic je větší jak 140-180 m^2/g . [17]

2.1.3 Postup výroby

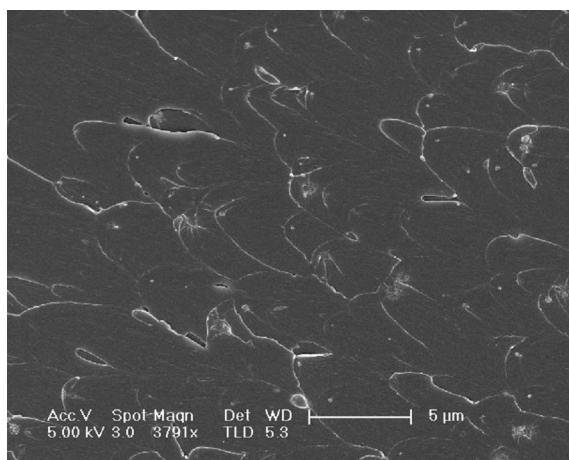
Technologický postup výroby byl převzat z článku [18] a upraven vzhledem k našim podmínkám. Nebyla použita žádná z výše uvedených metod ani žádné jiné úpravy povrchu částic. Také nebylo použito vakuum, čímž jsme se vystavily zvýšenému počtu vzduchových bublin obsažených ve struktuře vzorku. K výrobě byl použit již epoxidový lak TSA 220S, jenž byl plněn částicemi Al_2O_3 nebo SiO_2 . Byly stanoveny čtyři odlišné procentuální hmotnosti plnění nanočásticemi a to 0,25; 0,5; 1 a 2 %hm. Z objemu teflonové formy $58 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ a hustoty laku byla vypočtena potřebná hmotnost laku na 43,3 g i s přídavkem 20 % na manipulační ztráty. V Tab. 5 je uvedena gramáž nanočástic v závislosti na %hm.

Tab. 5 Hmotnosti nanočástic v závislosti na množství plnění

Procento plnění [% hm]	Hmotnost nanočástic ve formě [g]
0,25	0,1088
0,5	0,2175
1	0,4351
2	0,8703

Nanočástice byly přisypávány k laku za stálého mechanického míchání směsi, aby nedocházelo k přílišnému shlukování nanočástic. Poté byla směs míchána magnetickou

míchačkou po dobu 10 minut při zvýšené teplotě 40 °C, kvůli snížení viskozity směsi. Čas a teplotu bylo nutno vhodně zvolit, aby nedocházelo k degradaci polymeru již v průběhu přípravy experimentálních vzorků. Pro zlepšení disperze nanočástic ve směsi bylo použito také ultrazvukového míchání, kde byla směs ponechána po dobu 10 min při 40 °C a nakonec 5 min při 45 °C. Díky snížené viskozitě bylo možné bez problému nabrat směs do injekční stříkačky a dávkovat do teflonové formy v přesném objemovém množství 6 ml. Nežádoucí, okem pozorovatelné bublinky vzduchu byly odstraněny preparační jehlou. Pro každé plnění a druh nanočástic bylo vyrobeno 5 vzorků. Ty byly nakonec vytvrzeny v laboratorní komoře Stericell po dobu 12 h při 165 °C. Na zarovnání povrchu experimentálních vzorků bylo použito brusného papíru.



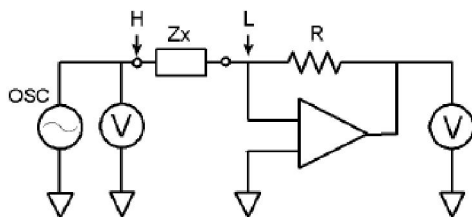
Obr. 21 Ilustrační snímek disperze nanočástic TiO₂ v epoxidové pryskyřici při plnění 1 %hm. [18]

2.2 Měřicí metody a zařízení

2.2.1 Střídavá měření

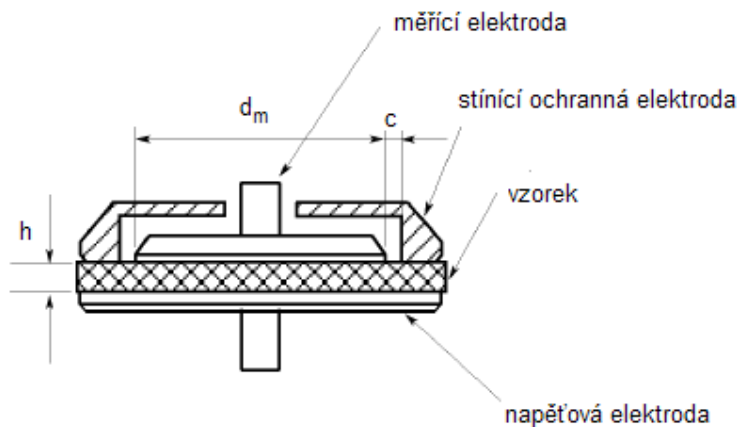
Pro měření v kmitočtové oblasti bylo použito měřicího zařízení E4980 firmy Agilent. Jedná se o přesný digitální LCR. Přístroj vyhodnocuje měřenou impedanci a fázový posun. Jeho princip vychází částečně z voltampérové a mostové měřicí metody. Detektorem je operační zesilovač s rezistorem zapojeným ve zpětné vazbě (Obr. 22). Proud protékající měřeným vzorkem je stejný jako proud protékající rezistorem R . Tedy v oblasti „L“ je udržována hodnota 0 V a most je vyvážený (vytvořena tzv. „virtuální nula“). Proud protékající rezistorem R je vyvažován již zmíněným operačním zesilovačem a to tak, že pokud není v bodě „L“ 0 V, je protékající proud analyzován a zpětnou vazbou korigován tak, aby si byly proudy v bodě „L“ rovny a tím most opět vyvážen. Impedance je pak vypočtena z naměřených proudů, napětí a fázových posuvů na vzorku a rezistoru R . Pomocí oscilátoru může být měněn kmitočet v rozsahu 20 Hz až 2 MHz. Měřicí zařízení se vyznačuje 6ti místným rozlišením pro každý měřicí rozsah a jeho základní přesnost je 0,05 %. Pro

komunikaci s PC, byl použit USB port spolu s dodávaným obslužným programem VEE. Naměřené data byly zpracovány v tabulkovém procesoru Microsoft Excel, pomocí kterého byly vytvořeny grafy závislosti ztrátového činitele a relativní permitivity na kmitočtu, vypočítané z naměřených hodnot kapacit a ztrátového činitele. [3]



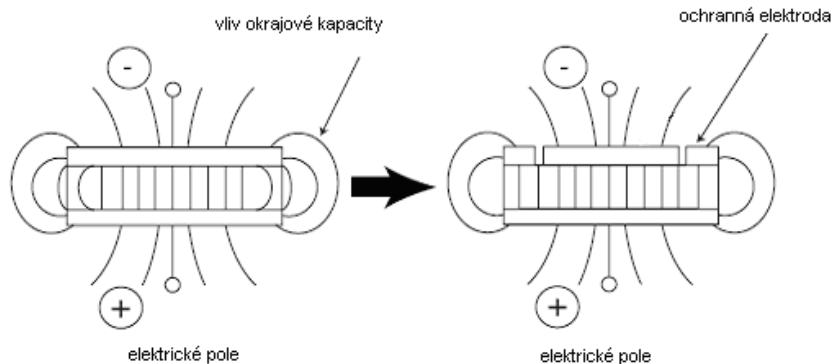
Obr. 22 : Schéma automaticky vyvažovaného mostu [4]

Jako elektrodový systém byl použit přípravek Agilent 16451B. Systém je určen pro měření tuhých dielektrických materiálů. Základní uspořádání tříelektrodového systému je uvedeno na Obr. 23.



Obr. 23 Schéma elektrodového systému se vzorkem [1]

Základ tříelektrodového systému tvoří měřicí, napěťová a stínící elektroda. Použití ochranné elektrody snižuje vliv okrajové a zemní kapacity měřicí elektrody a vylučuje vliv povrchového svodu na výsledek měření (Obr. 24). Efektivnost ochranné elektrody je tím větší, čím menší je mezera a rozdíl potenciálů mezi měřicí a ochrannou elektrodou. [1]



Obr. 24 Efekt stínící elektrody [1]

Pro výpočet relativní permitivity je nejdůležitější znát plochu měřicí elektrody, která se vypočte ze vztahu

$$S_{ef} = \pi \frac{(d_m + c)^2}{4}, \quad (45)$$

kde d_m je průměr měřicí elektrody a c je vzdálenost mezery mezi měřicí a ochrannou elektrodou. Geometrickou kapacitu tříelektrodového systému získáme ze vztahu (2). Výslednou relativní permitivitu pak získáme pomocí vztahu (1).

Pro konkrétní měření je vždy potřeba, aby byly vzorky stejných rozměrů jako měřicí elektroda, nebo větší. [14]

2.2.2 Stejnosemenná měření

Pro měření vlastností materiálu v časové oblasti bylo použito megaohmmetru HP 4339B, určeného pro měření vysokých odporů izolačních materiálů. Testovací napětí může být voleno z rozsahu 0.1 - 1000 V stejnosměrných. Měřenými parametry jsou v našem případě vnitřní odpor a proud. Rozsah měřeného odporu je $10^3 - 1,6 \cdot 10^{16} \Omega$. Základní přesnost je 0,6 %. Jako rozhraní pro připojení PC je použita GPIB sběrnice. Pomocí dodávaného softwaru jsou pak výsledky zpracovávány v programu MS Excel.

Používáme jej s tříelektrodovým systémem 16008B. Tento systém je opatřen krytem zamezujícím osobám přijít do styku s nebezpečným vysokým napětím. Pro výpočet vnitřní rezistivity je pak možné použít vztahy (45) a (5). [14], [2]

Určování polarizačních indexů

Měření polarizačních indexů, respektive závislosti izolačního odporu na čase přiložení napětí. Jednominutový polarizační index je dán poměrem proudu tekoucího izolačním

systemem v 15. a 60. sekundě jak ukazuje vztah (46). Desetiminutový polarizační index je dán poměrem proudu tekoucího izolačním systemem v 60. a 600. sekundě.

V současnosti jsou považovány za informační údaje o izolačním systemu, které poukazují především na obsah vlhkosti.

$$p_{i1} = \frac{R_{60}}{R_{15}} = \frac{i_{15}}{i_{60}}, \quad (46)$$

kde R_{60} je odpor systemu v 60. sekundě a R_{15} odpor v 15. sekundě, i značí nabíjecí proud.

2.3 Postup měření

Všechny vzorky byly kondiciovány v exsikátoru s relativní vlhkostí 30 %, při pokojové teplotě 23 °C. V průběhu měření byl vzorek vyjmut. Pro střídavé měření na E4980 bylo použito zkušební napětí 1 V střídavě. Odečítání bylo nastaveno 10 hodnot na dekádu. Při měření byly aktivovány i korekce OPEN a SHORT. Průměr použité měřicí elektrody byl 38 mm a šířka mezery mezi ochrannou a měřicí elektrodou 0,2 mm. U stejnosměrného měření na E4339B bylo testovací napětí nastaveno na hodnotu 1000V. Průměr měřicí elektrody byl 26 mm. Odečítání hodnot se realizovalo v časovém intervalu 2 s. Přítlak elektrodového systemu byl nastaven na 5 kg. Počet cyklů byl volen tak, aby čas nabíjení i vybíjení byl 60 min, čemuž odpovídalo 900 cyklů. Pro přesnější měření byl zvolen delší čas nabíjení a vybíjení 12 h, čemuž odpovídá 10800 cyklů.

2.4 Výsledky a vyhodnocení

2.4.1 Ověření směsných vztahů

Obecně, jak vyplývá z rozboru současného stavu problematiky nanokompozitu, jsou směsné vztahy nepoužitelné. Přesto jsme však pomocí nejpoužívanějšího Lichteneckerova logaritmického vztahu (44) vypočítali permitivity pro obě plniva. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 7 a Tab. 8. Výpočty jsou k dispozici na příloženém CD v programu Excel.

Z tabulek je patrné, že tak malé množství plniva nijak výrazně relativní permitivitu kompozitu nezvyšuje. Jak už bylo řečeno, výsledky měření na různých institucích hovoří spíše o snížení relativní permitivity, díky vlastnostem rozhraní polymer-nanočástice.

Tab. 6 Použité hodnoty vybraných parametrů materiálů

nanočástice	ε_r [-]	ρ [g/cm ³]
Al ₂ O ₃	9	3,4
SiO ₂	3,9	2,4

Tab. 7 Hodnoty relativní permitivity nanokompozitu pro plnění částicemi Al₂O₃

Procento plnění laku	Objem matrice	Objem částic	Výsledná permitivita ϵ_r
% hm.	[%]	[%]	[-]
0,25	99,913	0,087	3,603
0,5	99,826	0,174	3,606
1	99,651	0,349	3,612
2	99,297	0,703	3,623

Tab. 8 Hodnoty relativní permitivity nanokompozitu pro plnění částicemi SiO₂

Procento plnění laku	Objem matrice	Objem částic	Výsledná permitivita ϵ_r
% hm.	[%]	[%]	[-]
0,25	99,877	0,123	3,600
0,5	99,754	0,246	3,601
1	99,506	0,494	3,607
2	99,007	0,993	3,623

2.4.2 Střídavá měření

Všechny uvedené výsledky představují střední hodnotu naměřených závislostí a jsou vyjádřeny ve tvaru $\epsilon' = F(f)$, $\epsilon'' = F(f)$, kde parametrem je hmotnostní procento plnění.

Z Obr. 25 je patrné, že se zvyšujícím se plněním Al₂O₃ roste i hodnota relativní permitivity nanokompozitu. To může být zapříčiněno větší vlastní relativní permitivitou nano částic než samotné polymerové matrice. Nesmíme také opomenout, že v různých literaturách často dochází i k poklesu permitivity pod hodnotu permitivity matrice, pro nás by to znamenalo nehomogenitu směsi nanočástic, nebo tvorbu velkých shluků, které se mohou chovat jako mikrokompozity. U částic SiO₂ můžeme pozorovat výraznější pokles permitivity při plnění 2 % hm., což můžeme přisoudit nerovnosti měřeného povrchu. Permitivita vzduchu pak značně ovlivní naměřené hodnoty. Při plnění 0,25 %hm. SiO₂ pozorujeme téměř shodný průběh s čistým lakem. Jelikož se jedná o malé procento plnění, příčina může být v samotných vlastnostech nanočástic na kompozit. Jak vidíme na Obr. 28 a Obr. 29 je permitivita částic Al₂O₃ větší, kromě 1 % plnění, za tento pokles může pravděpodobně vzduch. V ostatních případech větší permitivitu můžeme přisoudit permitivitě Al₂O₃ (přibližně 9), která je téměř 2 krát větší než permitivita částic SiO₂ (3,9). Dalším s faktorů ovlivňující permitivitu může být i velikost částic. Avšak díky použití různých prvků (Al, Si) není možné tento vliv určit.

Výsledky získané měřením pomocí metody dielektrické relaxační spektroskopie v kmitočtovém rozsahu 20 Hz – 2 MHz potvrzují existenci relaxačního procesu ve zkoumaných vzorcích, jak je vidět na Obr. 26. U plniv Al₂O₃ jsou hodnoty ztrátového čísla

vyšší než u čistého laku a to se zvyšujícím se procentem plnění. Relaxační maximum se vyskytuje za námi měřenou maximální frekvencí $2 \cdot 10^6$ Hz a oproti relaxačnímu maximu čistého laku se posouvá k vyšším kmitočtům. Naproti tomu u nanočástic SiO_2 je relaxační maximum na frekvenci $0,5 \cdot 10^6$ Hz pro plnění větší jak 0,25 %hm. Průběh laku s plněním 0,25 %hm. je téměř totožný s čistým lakem, což může značit, že tak malé plnění nemá na ztrátové číslo vliv a projevuje se především matrice epoxidu. Důsledkem plnění většího jak 0,25 %hm nastává posun relaxačního maxima směrem k nižším frekvencím. Důvodem, že ztráty se výrazně nemění, popřípadě dokonce s větším plněním nepatrně klesají, oproti matrici epoxidové pryskyřice, může být i nižší permitivita nanočástic SiO_2 , jejichž hodnota se přibližuje hodnotě permitivity matrice laku. Mírné klesání může být způsobeno i vlivem nanočástic. U čistého laku můžeme předpokládat relaxační maximum kolem 2 MHz.

Pomocí programu DK36 byly závislosti $\varepsilon'' = F(f)$ fitovány a byly odečteny koeficienty distribuční funkce Havriliak-Negamiho rozdělení, jež vyjadřuje vztah (35). Pro čistý lak a kompozit plněný nanočásticemi Al_2O_3 tyto koeficienty nemůžeme považovat za relevantní, neboť relaxační maximum je až za námi měřenými frekvencemi, přesto jsme se jej pokusili vypočítat. Naproti tomu u nanokompozitu s částicemi SiO_2 bylo možné při plnění 0,5; 1; 2 %hm. přibližně určit parametry Havriliak–Negamiho funkce. Pro kompozit s plněním 0,25 %hm. platí to samé jako pro čistý lak a kompozit plněný částicemi Al_2O_3 . Koeficienty jsou uvedeny v Tab. 9 - Tab. 11. Parametry α a $\alpha\beta$ nám vyjadřují sklon náběžné a sestupné hrany. Právě sestupná hrana není zcela proměřená a zapříčiňuje nepřesnosti. Z důvodu frekvenčního omezení ve vysokofrekvenční části spektra není sestupná hrana relaxačního maxima výrazná hodnota parametru β nemá příliš vypovídající schopnost.

Tab. 9 Parametry Havriliak-Negamiho distribuční funkce pro nanokompozit s Al_2O_3

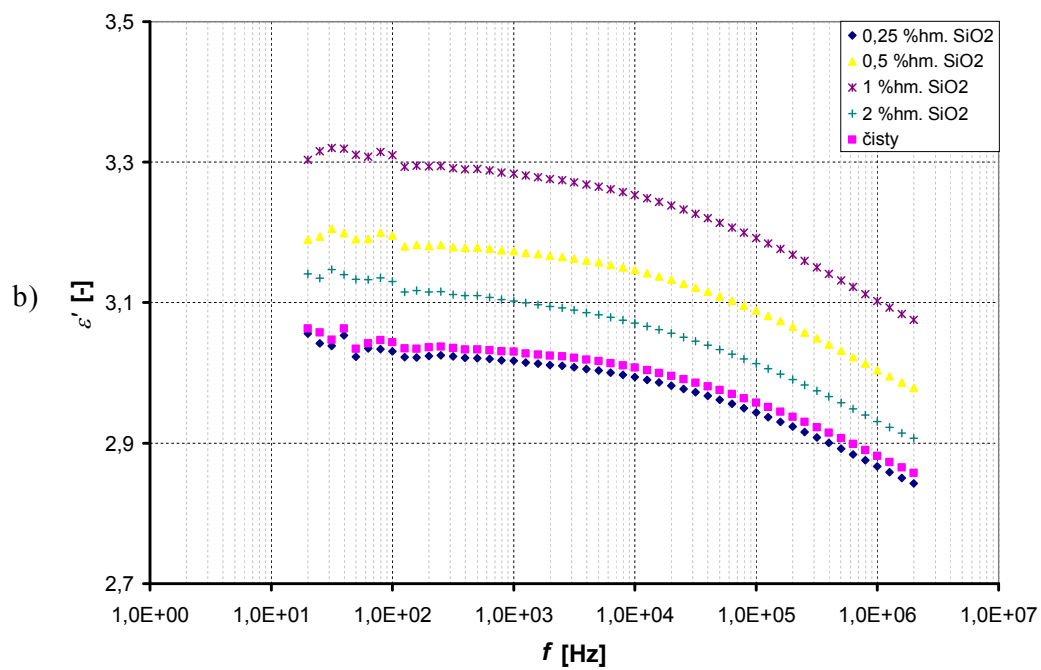
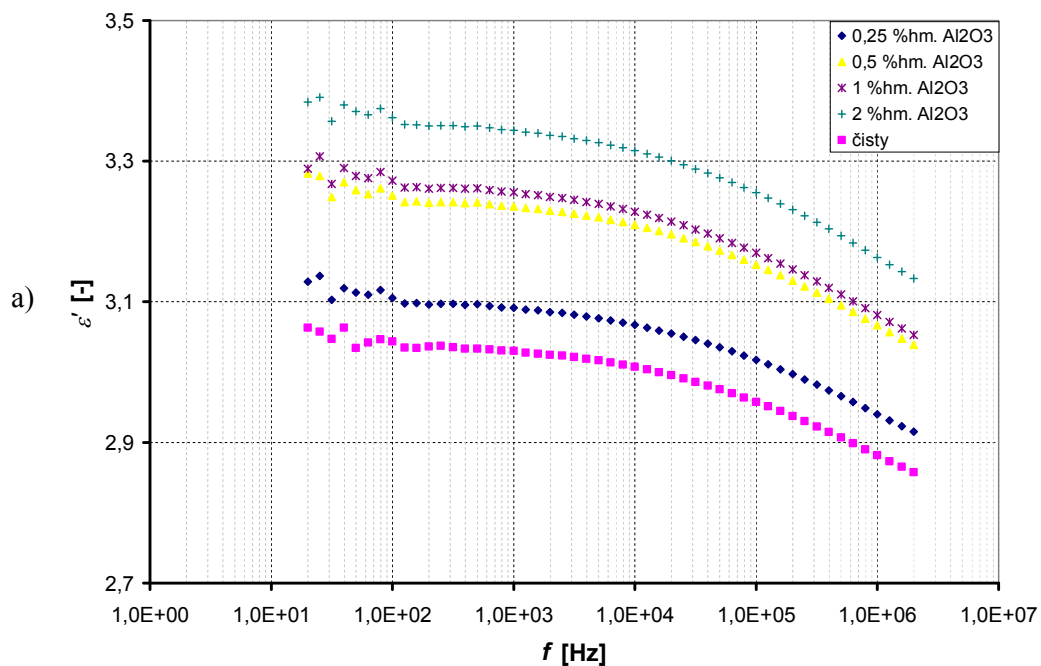
Parametr	0,25 %hm. Al_2O_3	0,5 %hm. Al_2O_3	1 %hm. Al_2O_3	2 %hm. Al_2O_3
$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ [-]	$6,970 \cdot 10^{-1}$	$7,256 \cdot 10^{-1}$	$7,09 \cdot 10^{-1}$	$8,104 \cdot 10^{-1}$
α [-]	$3,129 \cdot 10^{-1}$	$3,310 \cdot 10^{-1}$	$3,268 \cdot 10^{-1}$	$3,206 \cdot 10^{-1}$
β [-]	$5,801 \cdot 10^{-1}$	$5,264 \cdot 10^{-1}$	$6,014 \cdot 10^{-1}$	$5,355 \cdot 10^{-1}$
τ_0 [s]	$5,129 \cdot 10^{-8}$	$1,041 \cdot 10^{-7}$	$6,885 \cdot 10^{-8}$	$8,089 \cdot 10^{-8}$

Tab. 10 Parametry Havriliak-Negamiho distribuční funkce pro nanokompozit s SiO_2

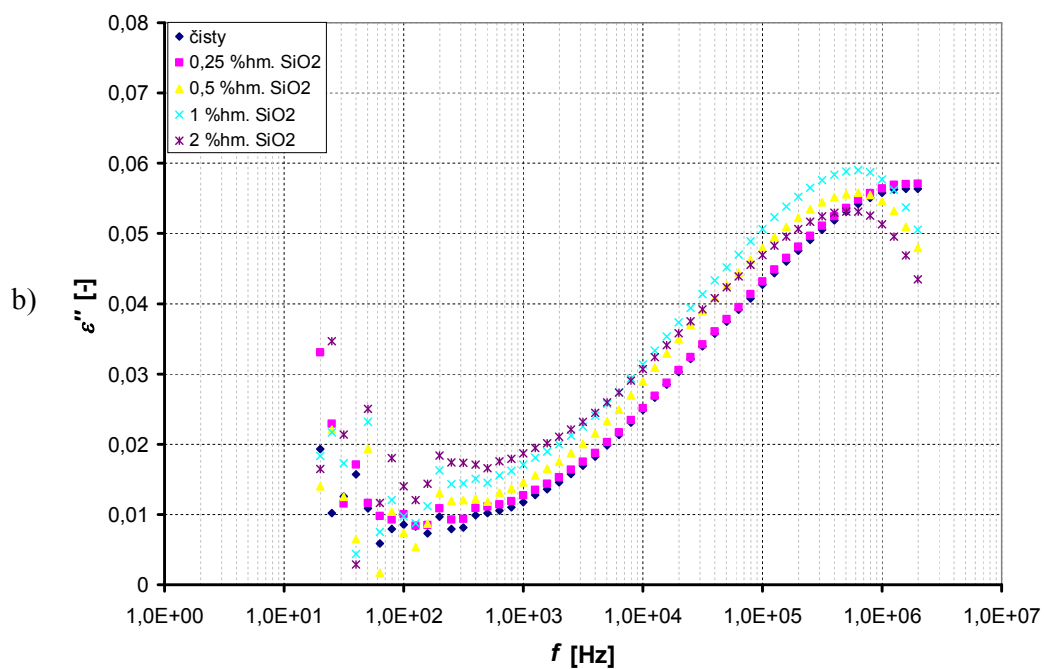
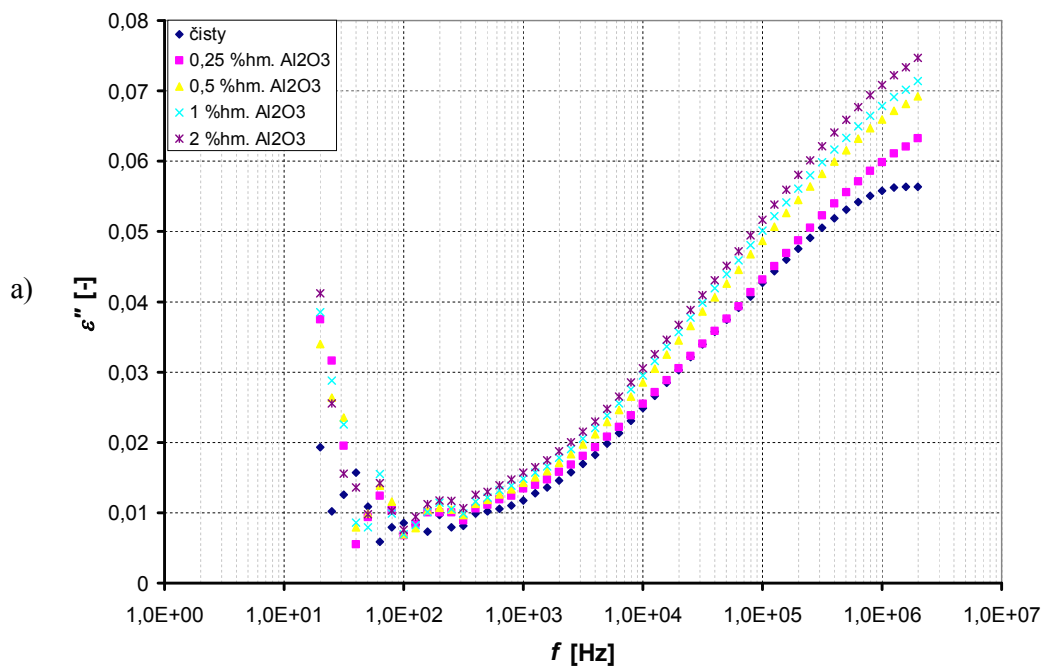
Parametr	0,25 %hm. SiO_2	0,5 %hm. SiO_2	1 %hm. SiO_2	2 %hm. SiO_2
$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ [-]	$6,367 \cdot 10^{-1}$	$3,457 \cdot 10^{-1}$	$3,528 \cdot 10^{-1}$	$3,225 \cdot 10^{-1}$
α [-]	$3,186 \cdot 10^{-1}$	$3,893 \cdot 10^{-1}$	$3,608 \cdot 10^{-1}$	$2,973 \cdot 10^{-1}$
β [-]	$5,566 \cdot 10^{-1}$	$9,949 \cdot 10^{-1}$	$1,502 \cdot 10^{-1}$	$4,990 \cdot 10^{-1}$
τ_0 [s]	$1,035 \cdot 10^{-7}$	$2,754 \cdot 10^{-7}$	$9,020 \cdot 10^{-8}$	$1,281 \cdot 10^{-9}$

Tab. 11 Koeficienty Havriliak-Negamiho distribuční funkce pro čistý lak

Parametr	Čistý lak
$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ [-]	$5,752 \times 10^{-1}$
α [-]	$3,769 \times 10^{-1}$
β [-]	$3,708 \times 10^{-1}$
τ_0 [s]	$8,624 \times 10^{-7}$

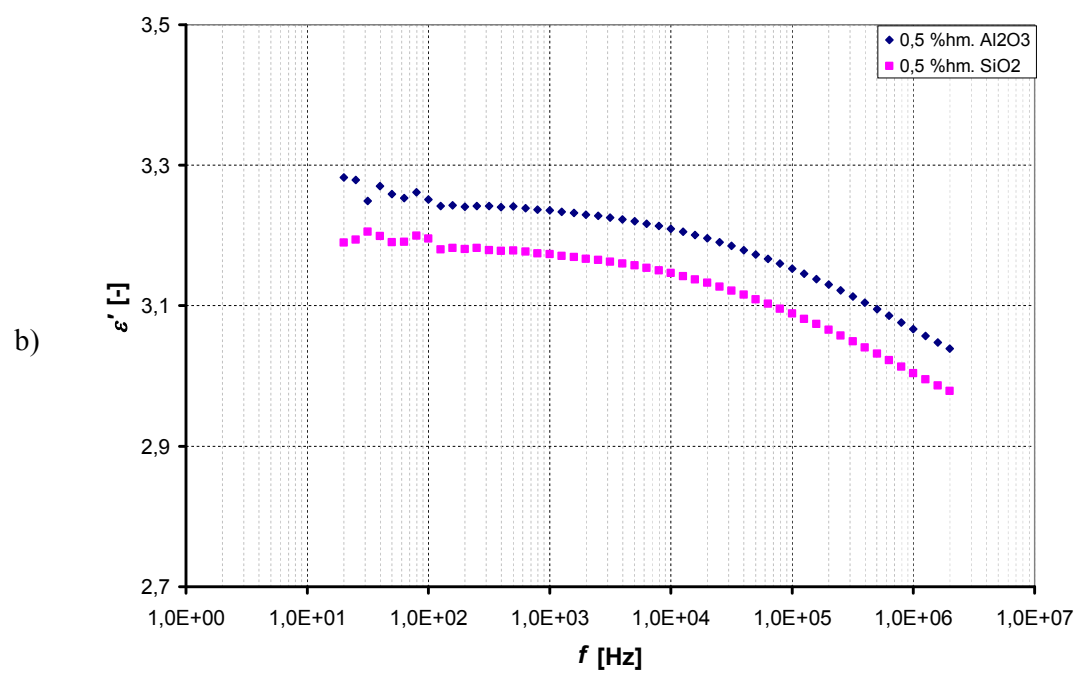
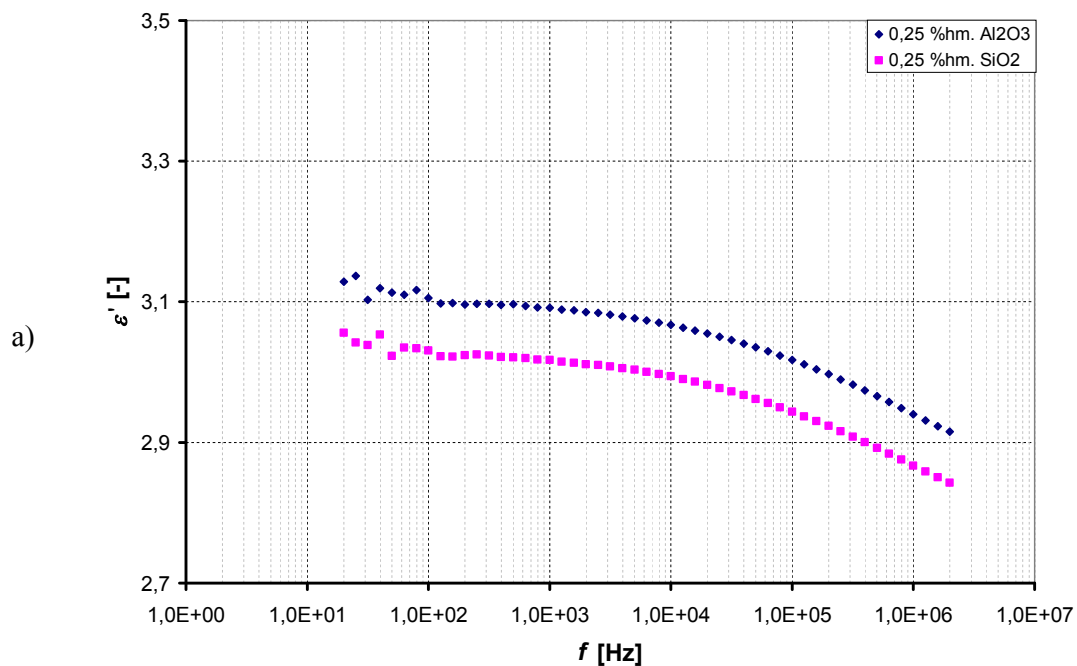


Obr. 25 Frekvenční závislosti relativní permitivity laku TSA 220S pro a) plnivo Al₂O₃, b) plnivo SiO₂ s parametrem procenta hmotnosti plnění

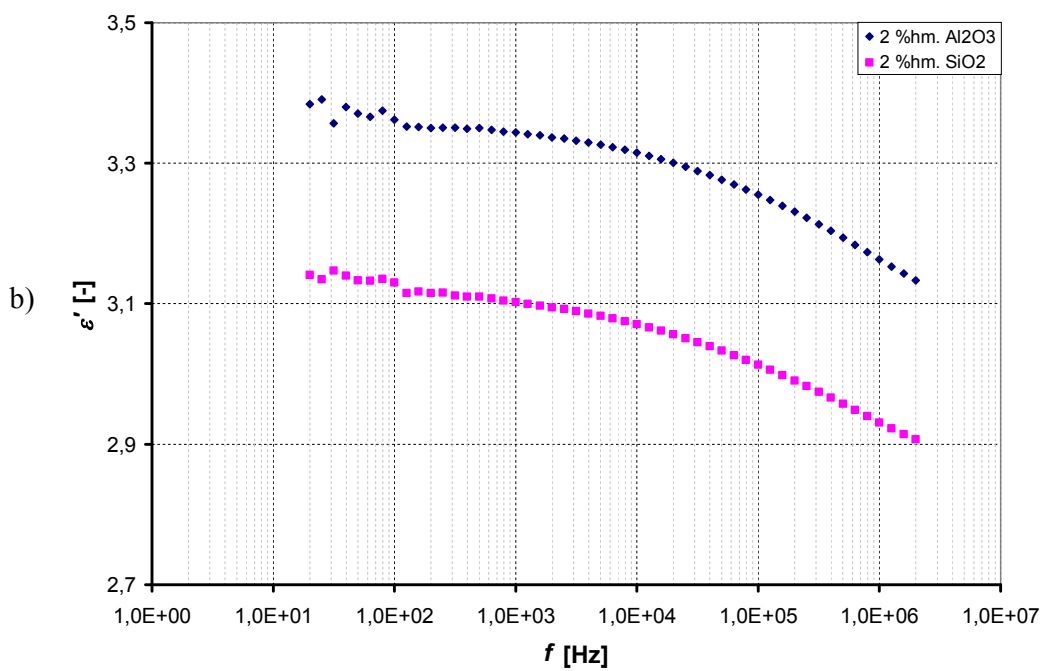
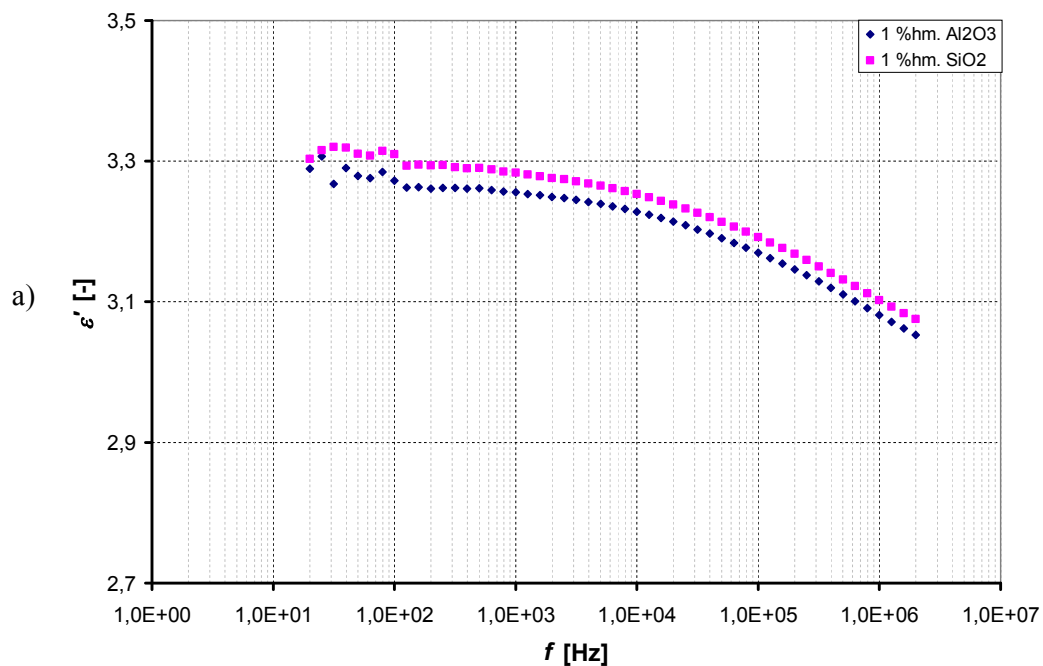


Obr. 26 Frekvenční závislosti ztrátového čísla laku TSA 220S pro a) plnivo Al_2O_3 , b) plnivo SiO_2 s parametrem procenta hmotnosti plnění

Obr. 27



Obr. 28 Frekvenční závislosti relativní permitivity pro plnění a) 0,25 %hm. b) 0,5 %hm. s parametrem typu použitých nanočástic



Obr. 29 Frekvenční závislosti relativní permitivity pro plnění a) 1 %hm. b) 2 %hm. s parametrem typu použitých nanočástic

2.4.3 Stejnoseměrná měření

Všechny uvedené výsledky jsou opět střední hodnotou naměřených závislostí a jsou vyjádřeny ve tvaru $\rho_v = F(t)$, $I_{nab} = F(t)$, $I_{vyb} = F(t)$, kde parametrem je %hm. plnění. Grafické závislosti $I_{vyb} = F(t)$ (Obr. 31) byly v čase 1 – 100 s aproximovány mocninou funkcí, která se ukázala být vhodnější než funkce exponenciální. Pomocí rovnice regrese bylo možné získat rovnici funkce ve tvaru $i = Bt^{-n}$, což je Curie-von Schweidlerův zákon platný pro většinu dielektrik. Konkrétní podoby vztahů jsou uvedeny v tabulkách Tab. 12 - Tab. 14. Z hodnoty vnitřního odporu, tloušťky vzorku a rozměru elektrodového systému byla vypočítána podle vztahu (5) vnitřní rezistivita experimentálních vzorků. Odečtené hodnoty rezistivity v časech 15, 60 a 600 s (Tab. 15) byly použity k výpočtu minutového a desetiminutového polarizačního indexu (Tab. 12 - Tab. 14), který značí kvalitu izolace. Podle hodnot polarizačních indexů můžeme říci, že se jedná o izolaci v dobrém stavu. Index se zvětšuje s větším procentuálním plněním nanočásticemi. Z průběhů rezistivit na Obr. 33 můžeme konstatovat pro nanoplňivo Al₂O₃, že s plněním částic spíše rezistivita klesá, což odpovídá spíše trendu obyčejných kompozitů, může to být způsobeno právě již zmiňovanou nehomogenitou směsi, shluky nanočástic, nečistotami nebo taky vzduchem. Avšak s delším časem nabíjení je zde patrný nárůst rezistivity při plnění 2 % nanočástic Al₂O₃. U nanočástic SiO₂ je průběh podobný, zde však čistý lak vykazuje nejvyšší rezistivitu a s velikostí procentuálního plnění laku nanočásticemi klesá.

Tab. 12 Přehled polarizačních indexů a rovnice funkce kompozitu plněného Al₂O₃

	0,25 %hm. Al ₂ O ₃	0,5 %hm. Al ₂ O ₃	1 %hm. Al ₂ O ₃	2 %hm. Al ₂ O ₃
P _{i 1min}	3,65	3,90	4,33	4,23
P _{i 10 min}	5,31	7,45	3,44	4,78
Rovnice funkce	$i(t) = 7 \cdot 10^{-11} t^{-0,74}$	$i(t) = 2 \cdot 10^{-10} t^{-0,84}$	$i(t) = 1 \cdot 10^{-10} t^{-0,85}$	$i(t) = 1 \cdot 10^{-10} t^{-0,79}$
Rovnice funkce	$\rho_v = 6 \cdot 10^{12} t^{0,75}$	$\rho_v = 2 \cdot 10^{12} t^{0,81}$	$\rho_v = 6 \cdot 10^{12} t^{0,76}$	$\rho_v = 1 \cdot 10^{13} t^{0,71}$

Tab. 13 Přehled polarizačních indexů a rovnice funkce kompozitu plněného SiO₂

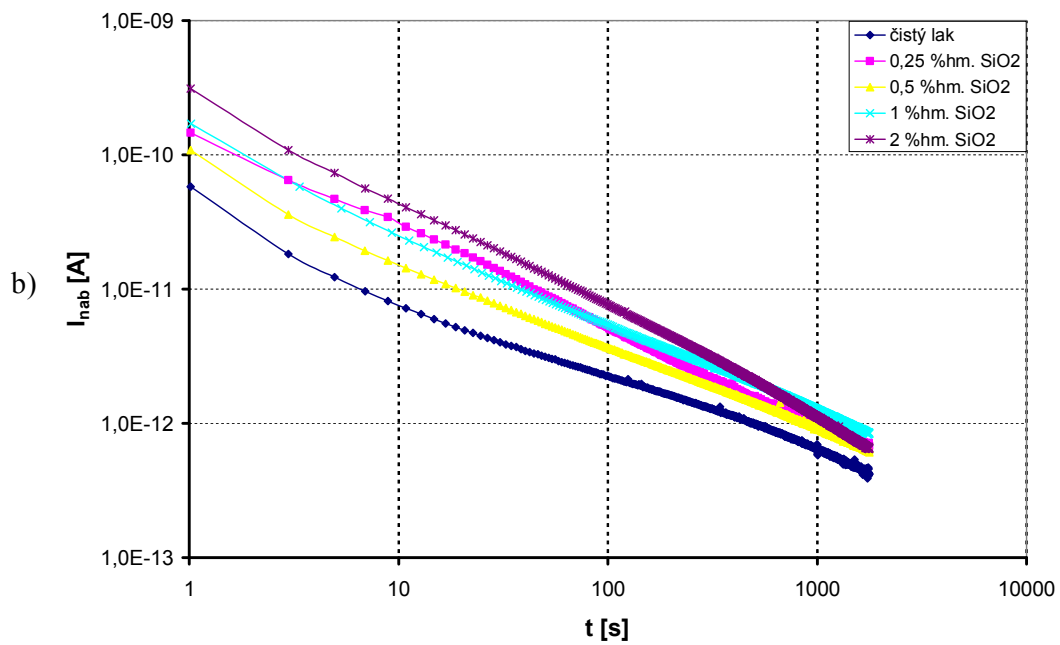
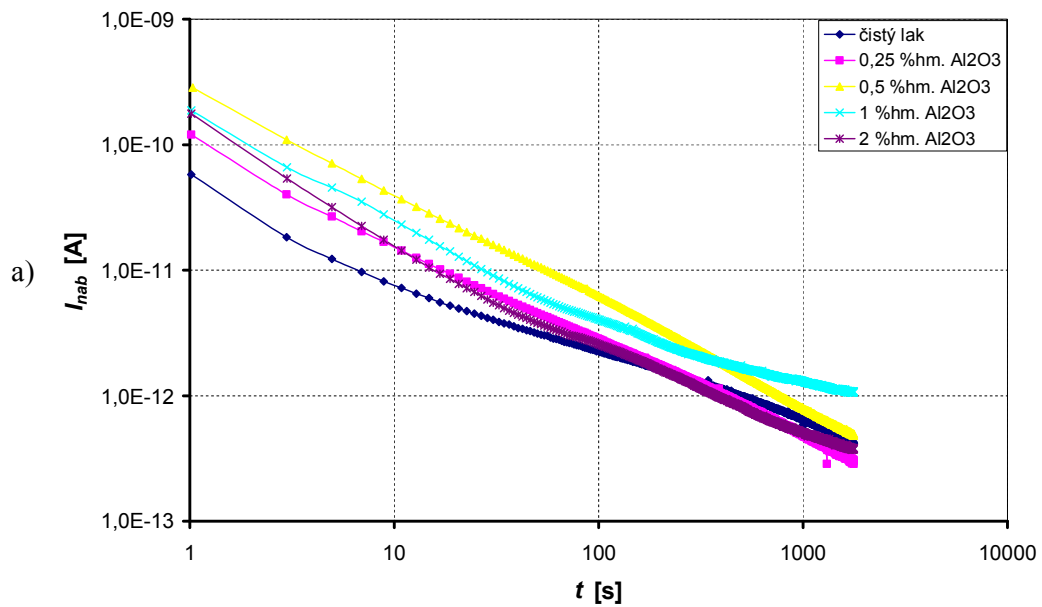
	0,25 %hm. SiO ₂	0,5 %hm. SiO ₂	1 %hm. SiO ₂	2 %hm. SiO ₂
P _{i 1min}	3,70	2,88	3,12	3,59
P _{i 10 min}	5,73	3,93	4,16	6,35
Rovnice funkce	$i(t) = 8 \cdot 10^{-10} t^{-0,66}$	$i(t) = 6 \cdot 10^{-10} t^{-0,70}$	$i(t) = 1 \cdot 10^{-11} t^{-0,71}$	$i(t) = 2 \cdot 10^{-10} t^{0,74}$
Rovnice funkce	$\rho_v = 5 \cdot 10^{12} t^{0,67}$	$\rho_v = 6 \cdot 10^{12} t^{0,62}$	$\rho_v = 3 \cdot 10^{12} t^{0,67}$	$\rho_v = 1 \cdot 10^{12} t^{0,83}$

Tab. 14 Přehled polarizačních indexů a rovnice funkce u čistého laku

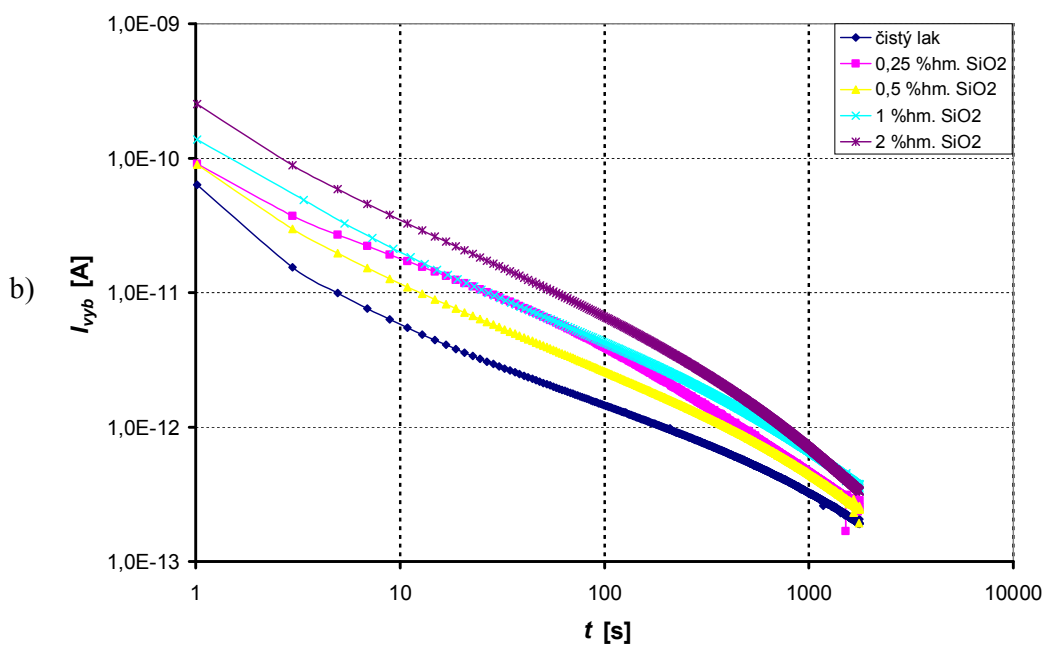
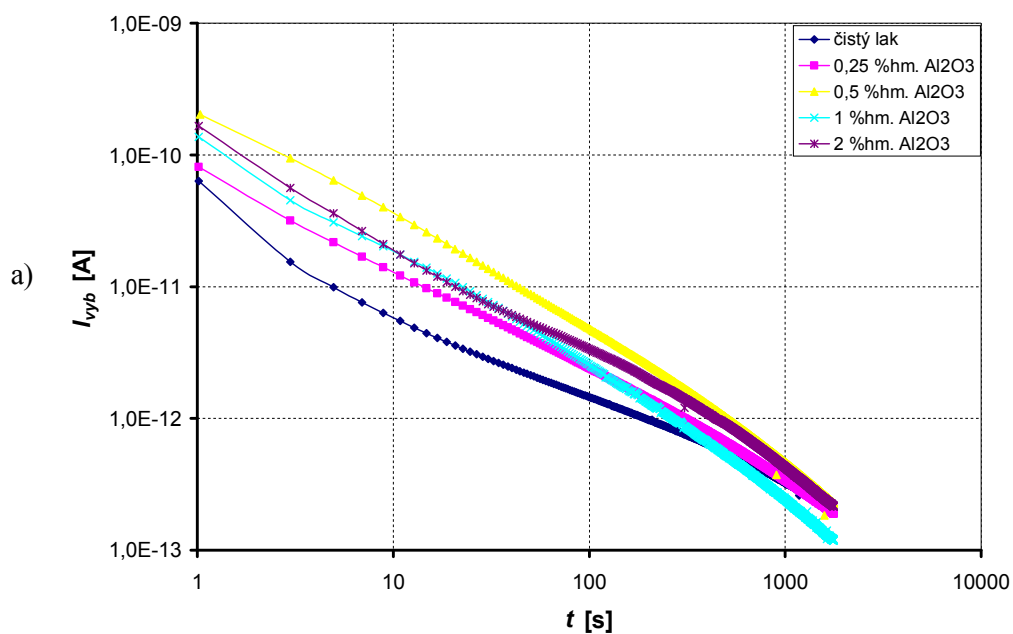
	Čistý lak
$P_{i\ 1\min}$	2,28
$P_{i\ 10\min}$	3,19
Rovnice funkce	$i(t) = 3 \cdot 10^{-11} t^{0,69}$
Rovnice funkce	$\rho_v = 1 \cdot 10^{13} t^{0,588}$

Tab. 15 Hodnoty rezistivity odečtené v časech 15, 60, 600 s

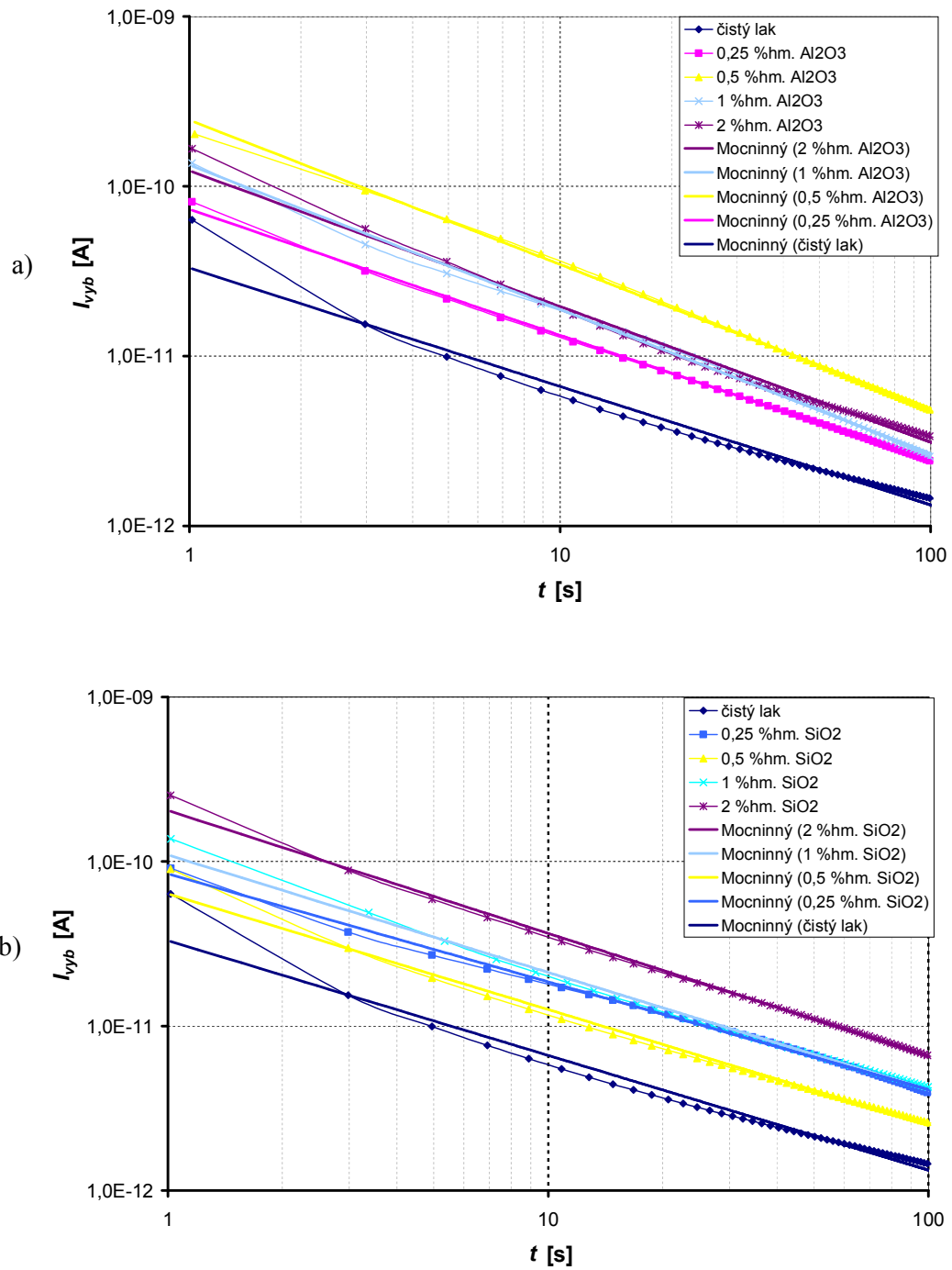
Vzorek materiálu	ρ_{15}	ρ_{60}	ρ_{600}
	[Ω m]	[Ω m]	[Ω m]
0,25 %hm. Al ₂ O ₃	$2,68 \cdot 10^{13}$	$6,76 \cdot 10^{13}$	$3,44 \cdot 10^{14}$
0,05 %hm. Al ₂ O ₃	$8,32 \cdot 10^{12}$	$2,52 \cdot 10^{13}$	$1,93 \cdot 10^{14}$
1,00 %hm. Al ₂ O ₃	$1,46 \cdot 10^{13}$	$4,49 \cdot 10^{13}$	$2,44 \cdot 10^{14}$
2,00 %hm. Al ₂ O ₃	$2,61 \cdot 10^{13}$	$7,61 \cdot 10^{13}$	$4,31 \cdot 10^{14}$
0,25 %hm. SiO ₂	$2,93 \cdot 10^{13}$	$7,92 \cdot 10^{13}$	$3,85 \cdot 10^{14}$
0,05 %hm. SiO ₂	$3,45 \cdot 10^{13}$	$8,05 \cdot 10^{13}$	$3,23 \cdot 10^{14}$
1,00 %hm. SiO ₂	$2,21 \cdot 10^{13}$	$5,71 \cdot 10^{13}$	$2,41 \cdot 10^{14}$
2,00 %hm. SiO ₂	$1,49 \cdot 10^{13}$	$4,37 \cdot 10^{13}$	$2,88 \cdot 10^{14}$
Čistý lak	$2,68 \cdot 10^{13}$	$2,68 \cdot 10^{13}$	$2,68 \cdot 10^{14}$



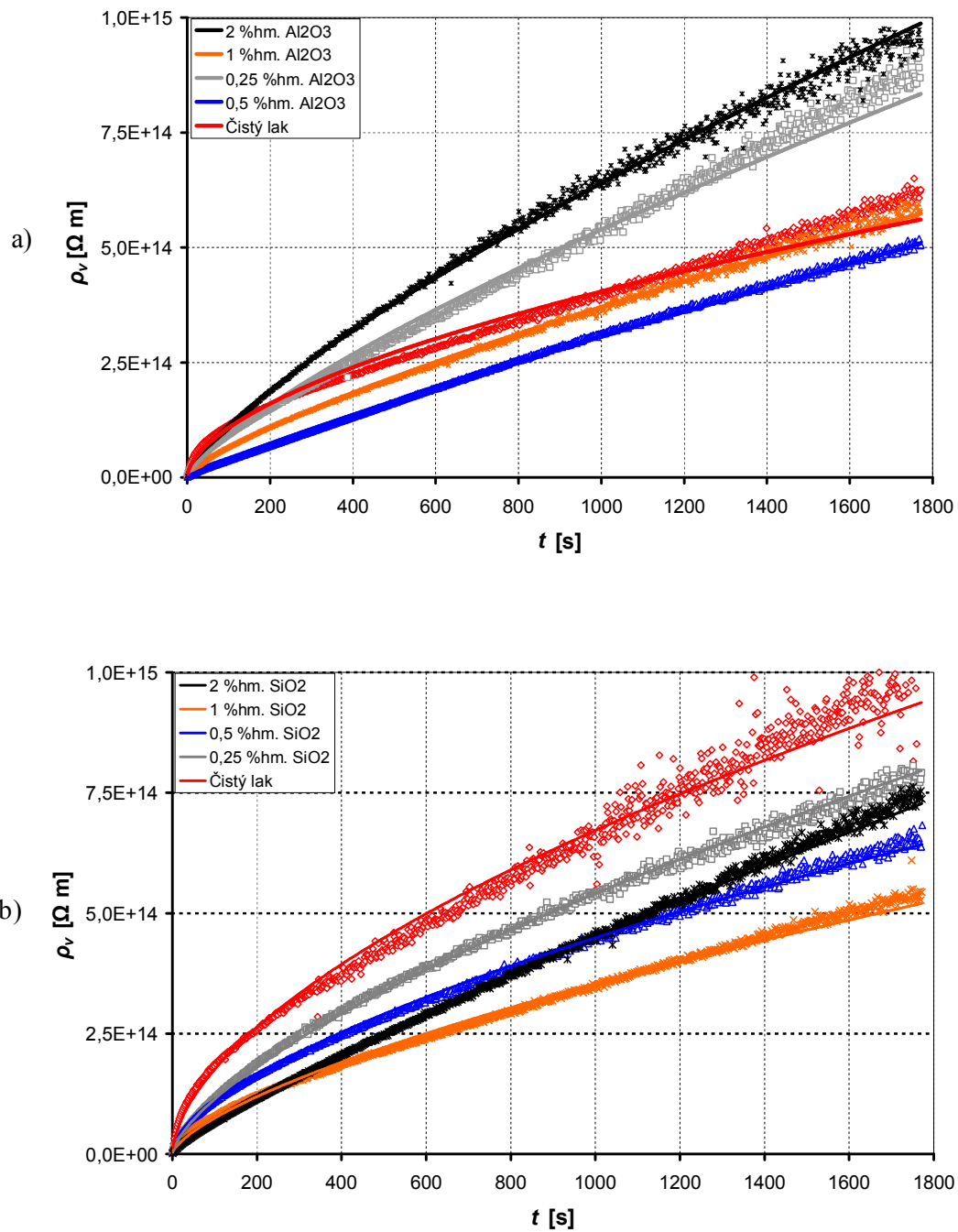
Obr. 30 Závislost nabíjecího proudu na čase, laku TSA 220S pro a) plnivo Al₂O₃, b) plnivo SiO₂ s parametrem hmotnostního procenta plnění



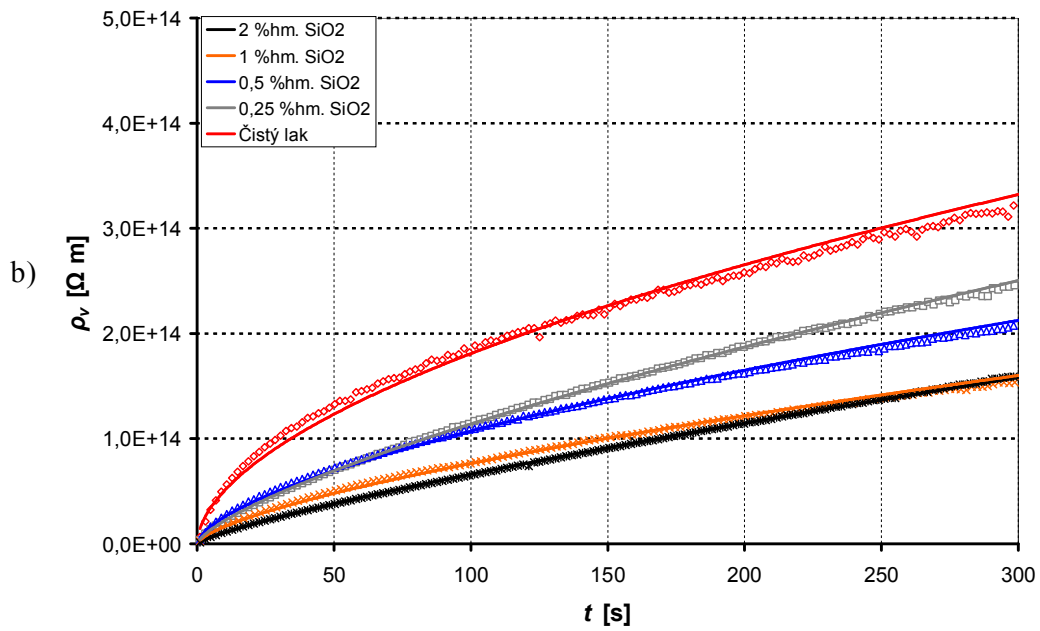
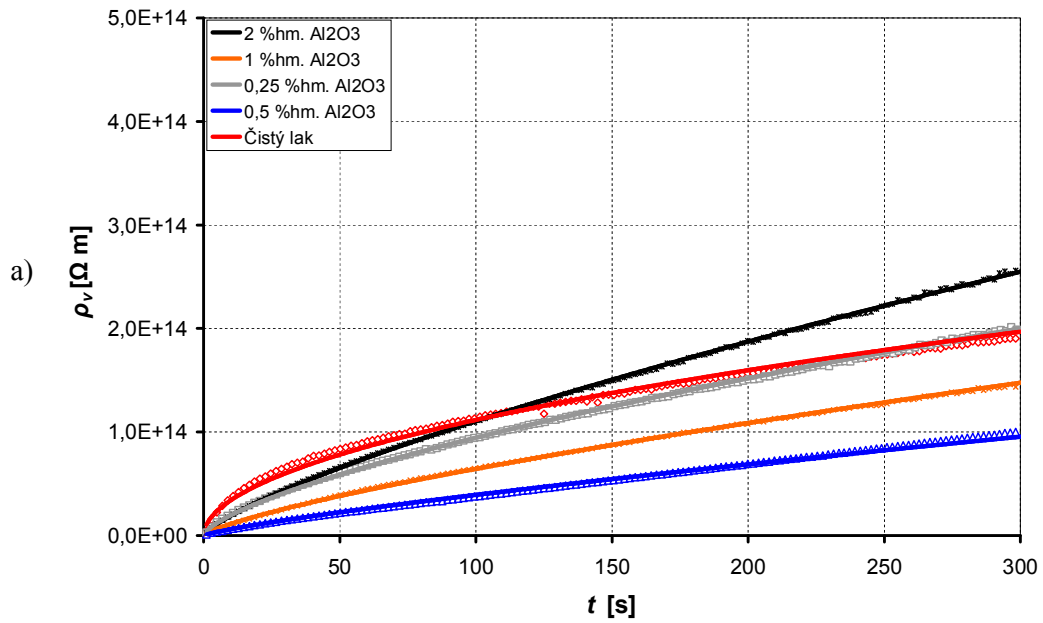
Obr. 31 Závislost vybíjecího proudu na čase, laku TSA 220S pro a) plnivo Al₂O₃, b) plnivo SiO₂ s parametrem hmotnostního procenta plnění



Obr. 32 Závislost vybíjecího proudu na čase (v intervalu 1 – 100 s) aproximované mocninnou funkcí, laku TSA 220S pro a) plnivo Al₂O₃, b) plnivo SiO₂ s parametrem hmotnostního procenta plnění



Obr. 33 Závislost rezistivity na čase aproximované mocninou funkcí laku TSA 220S pro a) plnivo Al₂O₃, b) plnivo SiO₂ s parametrem hmotnostního procenta plnění



Obr. 34 Závislost rezistivity na čase (v intervalu 0 – 300 s) aproximované mocninnou funkcí laku TSA 220S pro
a) plnivo Al₂O₃, b) plnivo SiO₂ s parametrem hmotnostního procenta plnění

3 Závěr

Z průběhu experimentu můžeme říct, že i malé plnění nanočásticemi způsobuje změny v elektrickém chování nanokompozitu. V experimentu byl pozorován zejména růst hodnoty relativní permitivity spolu s větším obsahem plniv. Změna permitivity pro různá plniva byla převážně ovlivněna jejich permitivitou. Rezistivita naopak se zvyšujícím se obsahem plniv klesala. Mezi použitými druhy nanočástic nebyly pozorovány v rezistivitě téměř žádné změny.

Z experimentu je zřejmé, že plniva jsou velmi choulostivá na přípravu. Za kritickou fází můžeme považovat mísení epoxidového laku s nanočásticemi. Vzniklé nehomogenity a chyby ve struktuře mohou mít za následek odlišné chování nanokompozitu. Pro zajištění zpětné vazby by bylo v budoucnu potřeba zajistit snímky elektronovým mikroskopem, aby bylo možno posoudit kvalitu rozložení nanočástic. Snímky byly požadovány i u našeho experimentu, bohužel ale nebyl k dispozici vhodný mikroskop. Tímto způsobem by bylo možné ověřit vliv různých postupů a metod na kvalitu zpracování nanokompozitu, čímž by se dosáhlo zkvalitnění experimentálních vzorků. Vzduch díky nízké permitivitě může nepříznivě ovlivnit výsledky, proto by měl být kladen důraz zejména na odplynění vzorků a rovinnost vzorku.

Jelikož nanokompozity jsou stále ve stádiu výzkumu, je potřeba neustále sledovat aktuální poznatky, zejména o rozhraní nanočástice – polymer, které je původem všech změn, nabízených nanokompozitem.

V budoucnu by bylo vhodné prošetřit také teplotní závislost, vliv vlhkosti a tepelného stárnutí na vlastnosti materiálu. Můžeme také použít větší obsah plniv.

Polymerní nanokompozity jsou materiálem 21. století a slibují excelentní vlastnosti. Důležité je ovšem přesunout se z laboratorního prostředí k průmyslovým aplikacím.

4 Použitá literatura

- [1] AGILENT TECHNOLOGIES, Palo Alto. *Agilent 16451B dielectric test fixture operation manual*. [cit. 2004-10-05]. Dostupný z WWW: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/16451-90020.pdf>
- [2] AGILENT TECHNOLOGIES, Palo Alto. *Agilent 4339B/4349 High resistance meter, Technical overview*. [cit. 2004-10-05] Dostupný na WWW: <http://www.calright.com/uploads/files/40.pdf>
- [3] AGILENT TECHNOLOGIES, Palo Alto. *Agilent E4980A Precision LCR Meter - Operation Manual*. US, 2000. [cit. 2004-10-05]. Dostupný z WWW: <http://www.testequipmentdepot.com/agilent/pdf/e4980manual.pdf>
- [4] AGILENT TECHNOLOGIES, Palo Alto. *Impedance measurement handbook*. US, July 2006. [cit. 2004-10-05]. Dostupný z WWW: <http://cpliterature.product.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf>
- [5] ARCO. *Epoxytle 220S, epoxidová pryskyřice*. Materiálový list. Dostupný na WWW: http://www.arco.cz/datlisty/Epoxytle_prehled_pouziti%20_soubory/..%5CEpoxytle%20TSA%20220S.pdf
- [6] BOČEK, J., MENTLIK, V. *Aspekty užití nanokompozitních dielektrik*. Plzeň: Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni. [cit. 2009-10-05]. Dostupný z WWW: <http://ketsrv.fel.zcu.cz/diagnostika/konference/Sbornik/Sekce4/95.pdf>
- [7] ČERNÝ, V. *Dielektrická spektra drážkové izolace v průběhu teplotního stárnutí*. [Diplomová práce]. FEKT VUT Brno, 2005.
- [8] DISSADO, L.A., FOTHERGILL, J.C. Dielectrics and Nanotechnology. In *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Digest of Literature on Dielectrics*. Vol. 11, No. 5. October 2004. s. 737-738. ISSN 1070-9878.
- [9] FRECHETTE, M. F., TRUDEAU, M. L., ALAMDARI, H. D., BOILY, S. Introductory Remarks on Nanodielectrics. In *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Digest of Literature on Dielectrics*. Vol. 11, No. 5. October 2004. s. 808-818. ISSN 1070-9878.
- [10] JIRÁK, J. *Materiály a technická dokumentace*. Interní učební texty. FEKT VUT Brno, 2004
- [11] KOČMAN, V. *Fysika a technologie elektrotechnických materiálů – Isolanty A*. Skripta FE VUT Brno. SNTL Praha, 1971

- [12] MATOUŠEK, V. *Dielektrická spektra plošného kompozitu v průběhu teplotního stárnutí*. [Diplomová práce]. FEKT VUT Brno, 2006.
- [13] *Nanotechnologie*. VŠB-TU Ostrava. [cit. 2004-10-05]. Dostupný z WWW: <http://nanotechnologie.vsb.cz/>
- [14] ROZSÍVALOVÁ, Z., KŘIVÁK, P.: *Materiály a technická dokumentace-Laboratorní cvičení*. Interní učební texty. FEKT VUT Brno, 2004
- [15] SEDLÁČEK, M. *Analýza vlivu parametrů vytvrzování na dielektrické vlastnosti laku při dlouhodobém tepelném namáhání*. [Bakalářská práce]. FEKT VUT Brno, 2007.
- [16] SIGMA-ALDRICH. *Aluminium Oxide Nanopowder, <50 nm particle size (TEM)*. [cit. 2004-10-05]. Materiálový list. Dostupný na WWW: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=544833|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC
- [17] SIGMA-ALDRICH. *Silica Nanopowder, 10-20 nm particle size (TEM), 99.5% trace metals basis*. [cit. 2004-10-05]. Materiálový list. Dostupný na WWW: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=637238|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC
- [18] SINGHA, S., THOMAS, J. Permittivity and Tan Delta Characteristics of Epoxy Nanocomposites in the Frequency Range of 1MHz-1GHz. In *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*. Vol. 15, No. 1. February 2008, s. 2 – 12. ISSN 1070-9868
- [19] SMITH, R. C., LIANG, C., LANDRY, M., NELSON, J. K., SCHADLER, L. S. The Mechanism Leading to the Useful Electrical Properties of Polymer Nanodielectrics. In *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*. Vol. 15, No. 1. February 2008. s. 187-196. ISSN 1070-9878.
- [20] TANAKA, T. Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties. In *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*. Vol. 12, No. 5. October 2005, s. 914 – 928. ISSN 1070-9868
- [21] TANAKA, T., MONTANARI, G. C., MÜLLHAUPT, R. Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications. In *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Digest of Literature on Dielectrics*. Vol. 11, No. 5. October 2004. s. 763-784. ISSN 1070-9878.

5 Seznam symbolů

ABS	Akrylonitril-butadien-styrén kopolymer (ABS pryskyřice)
AFM	Mikroskop atomárních sil (Atomic force microscope)
CEC	Kationtově výměnná kapacita
EPR/EPDM	ethylenpropylenový kaučuk /ethylenpropylenový dienový kaučuk
EVA	ethylen-vinyl-acetátový kopolymer
FET	Tranzistor řízený elektrickým polem (Field effect tranzistor)
LB film	Langmuir–Blodgett film
LCP	tekuté polymerové krystaly (Liquid crystal polymers)
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MEMS	Mikro elektro mechanické systémy
MTEOS	Methyltriethoxysilan
PA	polyamid
PE	polyethylén
PEO	polyoxyethylen
PET	polyethylentereftalát
PP	polypropylen
STM	Rastrovací tunelová mikroskopie (Scanning Tunnelling Microscope)
TEOS	Tetraethoxysilan (Tetraethyl orthosilicate)
c [m]	šířka vzduchové mezery
C_0 [F]	geometrická kapacita
C_p [F]	paralelní kapacita
C_s [F]	sériová kapacita kondenzátoru
C_x [F]	kapacita
D [C/m ²]	elektrická indukce
d_m [m]	průměr měřicí elektrody

E, E_p [V/m]	intenzita elektrického pole, elektrická pevnost
f [Hz]	kmitočet
h [m]	tloušťka vzorku
L [H]	indukčnost
i [A]	proud
n [1/m ³]	koncentrace polarizovatelných částic
P [C/m ²]	polarizace (vektor polarizace)
P_∞ [C/m ²]	polarizace odpovídající rychlým polarizacím
P_i [-]	polarizační index
P_s [C/m ²]	ustálená hodnota polarizace
R [Ω]	elektrický odpor
R_p [Ω]	paralelní, povrchový elektrický odpor
R_s [Ω]	sériový elektrický odpor
R_v [Ω]	vnitřní elektrický odpor
S_{ef} [m ²]	efektivní plocha
t [s]	čas
$tg \delta$ [-]	ztrátový činitel
U_p [V]	průrazné napětí
V [m ³]	objem
α [-]	koeficient, parametr relaxace α
β [-]	koeficient, parametr relaxace β
α [Cm ² /V]	polarizovatelnost
δ [rad]	ztrátový úhel
τ [s]	relaxační doba
κ [-]	dielektrická susceptibilita
ρ [m ³]	hustota
ε_∞ [-]	optická permitivita

ε' [-]	reálná složka komplexní permitivity
ε'' [-]	imaginární složka komplexní permitivity (ztrátové číslo)
ε^* [-]	komplexní permitivita
ε_0 [F/m]	permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m ⁻¹)
τ_0 [s]	poloha relaxace
ρ_p [Ω]	povrchová rezistivita
ε_s [-]	statická permitivita
ρ_v [$\Omega \cdot m$]	vnitřní rezistivita
ω [rad/s]	úhlový kmitočet
μ_i [Cm]	indukovaný dipólový moment