

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Možnosti modifikace epoxidové směsi
nanometrickým plnivem**

Tomáš Kubeš

2020

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš KUBEŠ**
Osobní číslo: **E18N0008P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Téma práce: **Možnosti modifikace epoxidové směsi nanometrickým plnivem**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte úvodní studii zaměřenou na epoxidové systémy, jejich použití a možnosti jejich modifikace.
2. Na základě teoretického rozboru připravte vzorky s různým obsahem vybraného plniva v epoxidovém systému.
3. Definujte experimentální postupy pro ověření vybraných elektrických a mechanických vlastností a proveďte příslušná měření.
4. Získané výsledky zhodnoťte a uveďte doporučení pro potenciální praktické aplikace.



Rozsah diplomové práce: **40 – 60 stran**
Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

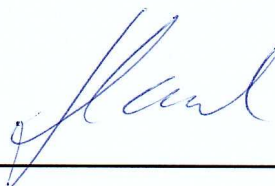
1. GIBSON, Geoff. Epoxy Resins. Brydson's Plastics Materials. Elsevier, 2017, 2017, s. 773-797. DOI: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X. ISBN 9780323358248.
2. MASSINGILL, J.L. a R.S. BAUER. EPOXY RESINS. Applied Polymer Science: 21st Century. Elsevier, 2000, s. 393-424. DOI: 10.1016/B978-008043417-9/50023-4. ISBN 9780080434179.
3. HORNAK, Jaroslav, Pavel TRNKA, Petr KADLEC, Ondřej MICHAL, Václav MENTLÍK, Pavol ŠUTTA, Gergely CSÁNYI a Zoltán TAMUS. Magnesium Oxide Nanoparticles: Dielectric Properties, Surface Functionalization and Improvement of Epoxy-Based Composites Insulating Properties. Nanomaterials. 2018, 8(6). DOI: 10.3390/nano8060381. ISSN 2079-4991.
4. MENTLÍK, Václav. Dielektrické prvky a systémy. Praha: BEN – technická literatura, 2006. ISBN 80-7300-189-6.
5. Elektronické informační zdroje (databáze IEEE Xplore, ScienceDirect apod.)

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jaroslav Hornak, Ph.D.**
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **4. října 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **28. května 2020**



Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT A KLÍČOVÁ SLOVA

Předložená diplomová práce si klade za cíl prozkoumat aktuální možnosti modifikace konvenčních epoxidových pryskyřic nanomateriálem. Obsahem práce je teorie přibližující tematiku epoxidových směsí a zároveň i praktická část, jejíž předmětem byl experiment zahrnující uvedenou modifikaci.

Úvodní část poskytuje teoretický základ, jenž na strukturální úrovni definuje výrobu a tvrzení epoxidových pryskyřic společně s oblastmi jejich použití v elektrotechnické praxi. Zároveň je zde pojednáno o možnostech modifikace pomocí běžných aditiv, tekutých kaučuků či nanometrického plniva.

Stěžejní část práce je věnována popisu výroby experimentálních vzorků epoxidové lící směsi, jenž byly modifikovány nanometrickými částicemi jednoduchých oxidů (Al_2O_3 , MgO , SiO_2) a jejich následné diagnostice. Z vybraných elektrických a mechanických vlastností daných vzorků byli jmenovitě zjišťovány: vnitřní rezistivita, polarizační indexy, redukované resorpční křivky (RRK), ztrátový činitel, relativní permitivita a tahové vlastnosti (tahové napětí a poměrné prodloužení).

V návaznosti na provedený literární rozbor problematiky, byl v práci dále zkoumán vliv tří povrchových úprav nanočástic SiO_2 na uvedené vlastnosti epoxidových kompozitů.

Práce je uzavřena doporučením pro potenciální praktické aplikace a návrhy pro další možný postup.

KLÍČOVÁ SLOVA

Epoxidová pryskyřice, nanočástice, nanoplivo, nanokompozit, aditiva, povrchová úprava, vnitřní rezistivita, polarizační indexy, redukované resorpční křivky (RRK), ztrátový činitel, relativní permitivita, mechanické vlastnosti

ABSTRACT AND KEYWORDS

The object of this master thesis is to analyze recent possibilities of modification of conventional epoxy resins by nanostructurous material. The thesis consists of theoretical part, which is focused on subject of epoxy resins, and also practical part, where epoxy resin modification experiment was done.

The introduction provides theoretical basis, where are, on a structural level, the manufacturing and curing processes of epoxy resins defined, alongside with their application areas in electrotechnology. Moreover, there is a discussion about modificational possibilities by conventional additives, liquid rubbers or nanometric fillers.

The main part is dedicated to manufacturing description of experimental epoxy casting resin samples, which were modified by nanometrical particles of simple oxides (Al_2O_3 , MgO , SiO_2), and their subsequent diagnostics. From selected electrical and mechanical parameters of given samples were namely investigated: volume resistivity, polarizational indexes, reduced resorted curves (RRCs), dissipation factor, relative permittivity and mechanical parameters (stress and relative elongation).

In consequence of analysis of the issue, the effect of three surface functionalizations of SiO_2 nanoparticles to stated parameters was also investigated.

The thesis is concluded by a recommendation for potential practical applications and by suggestions for next possible progress.

KEYWORDS

Epoxy resin, nanoparticles, nanofiller, nanocomposite, additives, surface functionalization, volume resistivity, polarization indexes, reduced resorted curves (RRCs), dissipation factor, relative permittivity, mechanical parameters

PROHLÁŠENÍ

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím uvedené odborné literatury, a pramenů a že veškerý software, použitý při jejím řešení a zpracování, byl využit s respektováním všech jeho licenčních podmínek.

V Plzni, dne 2. března 2020

Tomáš Kubeš

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád vyjádřil svůj vděk vedoucímu diplomové práce panu Ing. Jaroslavu Hornakovi Ph.D. za jeho přístup, rady, ochotu a trpělivost při zastřešování této diplomové práce. Dále zde chci poděkovat rodině a přátelům za jejich podporu při studiu.

OBSAH

Úvod	11
i ANALÝZA SOUČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY	12
I.1 OBECNÝ POPIS EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	13
I.1.1 Klasifikace epoxidových pryskyřic	14
I.1.2 Výroba nejužívanějších pryskyřic	18
I.1.3 Proces tvrzení	19
I.1.4 Oblasti aplikace	21
I.2 MOŽNOSTI MODIFIKACE	24
I.2.1 Konvenční aditiva	24
I.2.2 Tekuté kaučuky	28
I.2.3 Nanostrukturní aditiva	29
ii PROVEDENÍ A DIAGNOSTIKA EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI	31
II.1 REALIZACE TESTOVACÍCH VZORKŮ	32
II.1.1 Použité materiály	32
II.1.2 Výrobní proces	35
II.2 ZKUŠEBNÍ METODY	38
II.2.1 Analýza absorpčních a resorpčních proudů	38
II.2.2 Ztrátový činitel a permitivita	42
II.2.3 Analýza mechanických vlastností	47
iii DOSAŽENÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE	50
III.1 ANALÝZA ABSORPČNÍCH A RESORPČNÍCH PROUDŮ	51
III.1.1 Vnitřní rezistivita a polarizační indexy	51
III.1.2 Redukované resorpční křivky	54
III.2 ZTRÁTOVÝ ČINITEL A PERMITIVITA	59
III.3 ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	68
iv NANOKOMPOZITY S POVRCHOVĚ UPRAVENÝM PLNIVEM	71
IV.1 TESTOVACÍ VZORKY	72
IV.1.1 Aplikované materiály a postupy	72
IV.2 VÝSLEDKY POVRCHOVĚ UPRAVENÝCH NANOPLNIV	74

Obsah

iv.2.1	Analýza absorpčních a resorpčních proudů	74
iv.2.2	Ztrátový činitel a permitivita	80
iv.2.3	Analýza mechanických vlastností	88
	ZÁVĚR	89
	POUŽITÁ LITERATURA	92
	PŘÍLOHY	97

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symboly fyzikálních veličin		
Symbol	Základní jednotka	Význam
A	(mm ²)	plocha počátečního příčného řezu testovacího tělesa
f	(Hz)	frekvence
F	(N)	tahová síla
h	(m)	tloušťka zkušební vzorku
i_a	(A)	absorpční proud
i_d	(A)	dobíjecí proud
i_r	(A)	resorpční proud
i_t	(A)	okamžitý proud v čase t
i_v	(A)	vodivostní proud
i_{15}	(A)	proud v 15 sekundě
i_{60}	(A)	proud v 60 sekundě
l_0	(mm)	počáteční délka testovacího tělesa
M_r	(-)	relativní molekulová hmotnost
n	(-)	stupeň polymerace
p_{i1}	(-)	jednominutový polarizační index
p_{i10}	(-)	desetiminutový polarizační index
R	(Ω)	izolační odpor
R_{15}	(Ω)	izolační odpor v 15 sekundě
R_{60}	(Ω)	izolační odpor v 60 sekundě
S	(m ²)	plocha měřících elektrod
t	(s)	čas
T_g	(°C)	teplota skelného přechodu
U	(V)	napětí
Δl_0	(mm)	délka testovacího tělesa po prodloužení
$\text{tg}\delta$	(-)	ztrátový činitel
ε	(-,%)	poměrné prodloužení
ε_r	(-)	relativní permitivita
ε_s	(-)	statická relativní permitivita

Symboly fyzikálních veličin

Symbol	Základní jednotka	Význam
ε_{tM}	(-,%)	jmenovité poměrné prodloužení na mezi pevnosti v tahu
ε_{tB}	(-,%)	jmenovité poměrné prodloužení při přetržení
$\varepsilon^* (j\omega)$	(-)	komplexní relativní permitivita
$\varepsilon' (\omega)$	(-)	reálná složka ε^*
$\varepsilon'' (\omega)$	(-)	imaginární složka ε^*
ε_∞	(-)	optická relativní permitivita
ϑ	(°C)	teplota
ρ	($\Omega \cdot m$)	vnitřní rezistivita
σ	(MPa)	tahové napětí
σ_B	(MPa)	mez přetržení
σ_M	(MPa)	mez pevnosti v tahu
ω	($rad \cdot s^{-1}$)	úhlová rychlost

Chemické zkratky a názvosloví

Zkratka	Význam
BPA	bisfenol A
BT	bismaleimid-triazin
Vzorec	Význam
Al_2O_3	oxid hlinitý
MgO	oxid hořečnatý
NaOH	hydroxid sodný
SiO_2	oxid křemičitý

Anglické zkratky

Zkratka	Původní znění	Český význam
CEM	composite epoxy materials	epoxidové kompozitní materiály
ECA	electrically conductive adhesives	elektricky vodivá lepidla
EVO	epoxidized vegetable oil	epoxidovaný přírodní olej
FR	flame retardant	hoření zpomalující

České zkratky

Zkratka	Význam
EP	epoxidová pryskyřice
PI	polarizační index
RRK	redukované resorpční křivky

ÚVOD

V této práci je pojednáno o relativně nové možnosti pro optimalizaci parametrů epoxidových směsí, jež se historickým vývojem staly nedílnou součástí mnoha elektrotechnických aplikací [1–6]. Důvodem pro zabývání se touto tematikou je hledání nových materiálů, které by vybranými vlastnostmi předčily stávající zastupitele epoxidů, čímž by pak bylo možné dosáhnout dalšího technického vývoje jako je např. snížení hmotnosti elektrických strojů, zmenšení jejich rozměrů, zvýšení výkonů atp.

Specifické řešení této diplomové práce spočívá ve zkoumání elektrických a mechanických vlastností epoxidových pryskyřic, jež byly obohaceny o nanometrické částice. V této souvislosti bylo vytvořeno 13 sérií testovacích vzorků, kdy každá série obsahovala 3 vzorky ve tvaru destičky a 5 vzorků zkušebních lopateček. Použité materiály, úrovně plnění nanočásticemi a technologický proces výroby je popsán v kap. ii.1 (str. 32 až 37). Vzniklé epoxidové (nano)kompozitní materiály byly za účelem posouzení vlivu nanočástic podrobeny laboratorním měřením. Během měření se často vycházelo z informací a poznatků sepsaných v knize prof. Mentlíka [7] a z normativních požadavků.

Pokusů o modifikaci epoxidových pryskyřic pomocí nanometrického plniva bylo provedeno již mnoho. Jako příklad řešení jiných autorů lze uvést např.: modifikace pomocí částic TiO_2 , jež použili autoři v [8, 9]; dále použití vrstvených silikátových jílů v kabelovém průmyslu [10]; dále modifikace pomocí Al_2O_3 [11, 12]; aj.

Také lze jmenovat práce s podobným předmětem výzkumu, jež byly publikovány již dříve na Katedře technologií a měření. Z těchto prací lze uvést např.: modifikace provedené autorem [13] kdy byl použity SiO_2 částice s hydrofilní i hydrofobní povrchovou úpravou, nanovlákná polyamidu a polyimidu; dále použití impregnačního laku Epoxylite TSA220 s přídavkem SiO_2 a polyamidové nanovlákniny autorem [14]; či použití nanočástic materiálu MgO autory v publikacích [15, 16]. Zkušenosti a znalosti z těchto publikací významně přispěly ke tvorbě této diplomové práce, nicméně technologická řešení (použité materiály, výrobní postupy) jsou odlišná, což znemožňuje vhodné porovnání dosažených výsledků.

Část I

ANALÝZA SOUČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY

i.1

OBEČNÝ POPIS EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

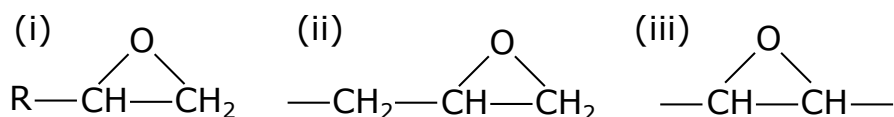
Epoxidové pryskyřice (EP) tvoří významnou skupinu syntetických reaktoplastů, které působí v mnoha odvětvích současných technologií. S produkcí EP se započalo ve 30. letech 20. stol., ve Švýcarsku a Spojených státech. Ve 40. letech došlo k udělení několika prvních patentů a první komerční ukázce EP pod názvem Araldit v roce 1946. Epoxidy se tehdy využívaly především pro tvorbu odlitků, laminování, lepení a vytváření ochranných povlaků na nejrůznějších materiálech. Vyráběny byly v tuhém i kapalném provedení. [1–4]

V ČSSR se zabýval výrobou EP Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí nad Labem. Pryskyřice vyráběné tímto podnikem měly označení ChS-Epoxy a přiřazené číslo, které charakterizovalo daný typ pryskyřice. Zároveň se používalo několik druhů příslušných tvrdidel. Na trhu byly též EP plněné různými plnivými pod společným jménem Eprosin. Dodával je chemický závod města Plzně. [5] Další obchodní názvy byly např. Epon, Upon aj. [1]

Epoxidové pryskyřice vynikají vláčností a výbornou přilnavostí u mnoha materiálů jako např. kovy, skla, dřevo, porcelán, plastické hmoty apod. [1, 5, 6] Pro elektrotechnické aplikace je staví též do popředí odolnost proti vlhku, plísním a malá propustnost vodních par. Dalším kladem je velká tepelná a chemická odolnost, velká elektrická a mechanická pevnost. Předností EP je též jejich velmi malý obsah elektrolytů a velká odolnost vůči plazivým proudům. [5, 6] Nevýhodou EP může být, že neodolávají acetonu a chlorovaným uhlovodíkům. [6]

Oblasti využití EP jsou uvedeny v podkapitole 1.1.4.

Jako EP definujeme sloučeniny, které obsahují epoxidovou (oxiranovou) funkční skupinu (obr. 1(i)). Chemická struktura pak vypadá následovně [3, 4, 17, 18]:



Obr. 1: Oxiranová skupina (i), glycidyl (ii) a non-glycidyl (iii) typ; [3, 4, 17, 18]

I.1.1 KLASIFIKACE EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

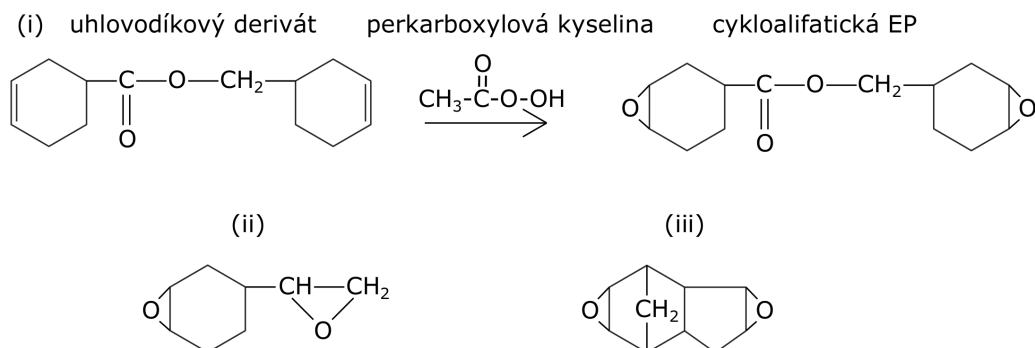
Skrze technický vývoj bylo dosaženo vzniku mnoha komplexních druhů EP. V současné době lze EP klasifikovat takto [3, 4, 17, 18]:

1. **Glycidyllová skupina.** Tyto EP obsahují řetězce viz obr.1(ii). Řadíme sem:

- Produkt epichlorhydrinu a bisfenolu A. Jde o historicky nejstarší a současně nejpoužívanější EP. Chemickou strukturu ilustruje obr. 9;
- Produkty epichlorhydrinu a jiného vhodného materiálu, který obsahuje hydroxylové funkční skupiny. Příkladem může být bisfenol F, bisfenol H, glycerol, novolaky apod. [4]

2. **Non-glycidyllová skupina** obsahující spíše řetězce ilustrované v obr.1(iii). Připravují se epoxidací nenasycených sloučenin, což může být realizováno několika způsoby. Do této kategorie patří:

- Cykloalifatické (alicyklické) EP. Oproti glycidilovým EP dosahují lepší přilnavosti na ne zcela čisté a mastné povrchy [19]. Mají bledší barvu a nižší viskozitu. Jejich vnitřní struktura dosahuje po vytvrzení vyšší intenzity zesítnění. Chemickou strukturu a princip vzniku zobrazuje obr. 2(i).

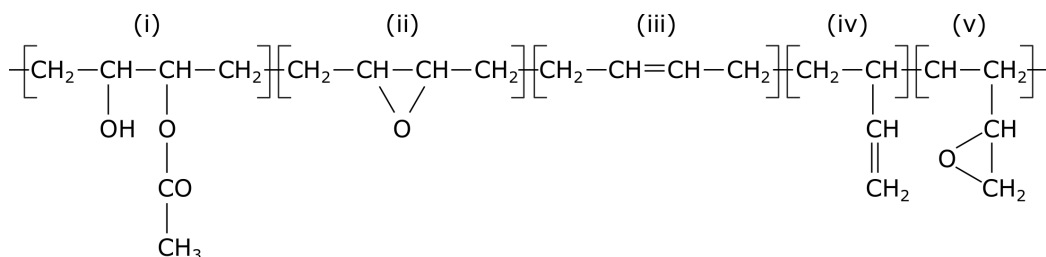


Obr. 2: *Cykloalifatické EP; zdroje [4, 17, 19]*

Vznik EP procesem oxidace násobné vazby v cyklohexenových jádrech pomocí peroxykarboxylové kyseliny (v tomto případě kyseliny peroctové) ilustruje obr. 2(i). Další cykloalifatické EP jsou např. vinylcyclohexendioxid (obr. 2(ii)) a dicyklopentadiendioxid (obr. 2(iii));

b) Alifatické EP, jejichž struktura obsahuje dlouhé řetězce, lze dále rozčlenit na tři podkategorie:

- epoxidované dienové polymery. Typickým zástupcem je produkt zpracování polybutadienu s kyselinou peroctovou. Vazby, které se mohou po epoxidaci vytvořit, ukazuje obr. 3.



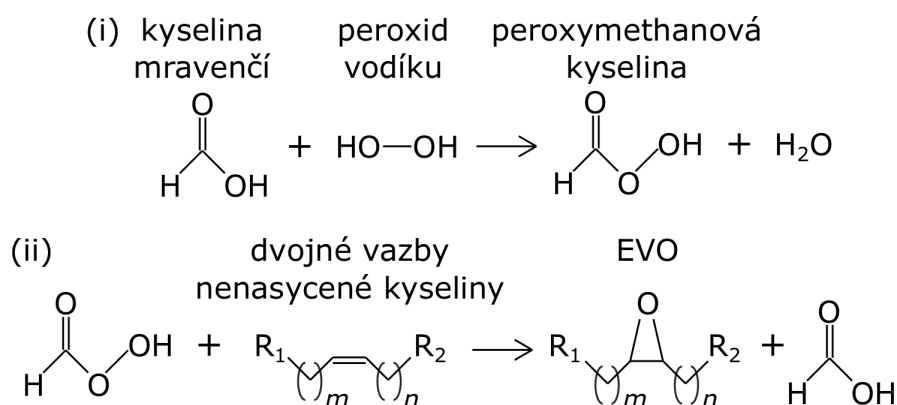
Obr. 3: Chemické vazby přítomné v epoxidovaném polybutadienu; zdroj [4]

Vznik hydroxylové a esterové vazby na hlavním řetězci, které jsou výsledkem vedlejší reakce během epoxidace, ilustruje obr. 3(i). Vznik epoxidové vazby je na obr. 3(ii). Nezreagovaný řetězec ukazuje obr. 3(iii). Nezreagovanou vinylovou funkční skupinu, která se může objevit během polymerace butadienu zobrazuje obr. 3(iv). Zreagovaný vinylový řetězec znázorňuje obr. 3(v);

- epoxidované rostlinné oleje (EVO). EVO jsou vyráběny začleněním atomu kyslíku na dvojnou vazbu v řetězci nenasycené karboxylové kyseliny. Toho lze dosáhnout různými metodami [18, 20]:
 - epoxidace in-situ. Epoxidace peroxokyselinou, např. kyselina peroctová nebo peroxobenzoová, v přítomnosti kyselého katalyzátoru;
 - epoxidace za použití kovového katalyzátoru. Epoxidace s organickými nebo anorganickými peroxidy využívající katalyzátor přechodného kovu;
 - epoxidace pomocí halogenhydridů;
 - epoxidace molekulárním kyslíkem.

Nejpoužívanější je epoxidace in-situ, která je je nákladově nejeftivnější. Tato epoxidace nejčastěji využívá alifatických kyselin, např. kyseliny mravenčí, octové, trifluoroctové aj. a kyselin aromatických, např. benzoové a methachlorbenzoové. Příklad ilustruje obr. 4:

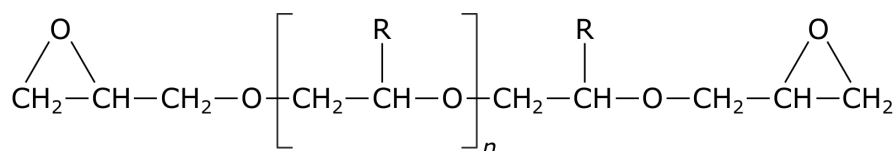
1.1.1 KLASIFIKACE EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC



Obr. 4: Vznik epoxidovaných rostlinných olejů (EVO) pomocí peroxykyseliny; zdroj [20]

Epoxidace rostlinného oleje spočívá ve dvou krocích. Nejprve za reakce vhodné karboxylové kyseliny a peroxidu vznikne peroxykyselina (obr. 4(i)). Poté reaguje peroxykyselina s dvojnými vazbami, jež jsou přítomné v oleji, a dochází ke vzniku epoxidové vazby (obr. 4(ii));

- polyglykol diepoxidy. Obvykle se používají jako aditiva do směsí s jinými EP. Chemickou strukturu znázorňuje obr. 5, kde n (-) je v rozsahu 2 až 7.

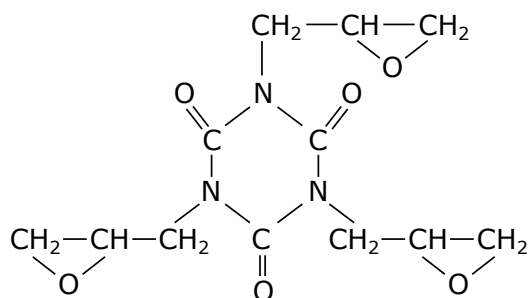


Obr. 5: Obecná chemická struktura polyglykol diepoxidů; zdroj [4]

- Ostatní typy.** Předchozí EP měly svou strukturu tvořenou především atomy uhlíku, případně kyslíku. Během let však vznikly EP, které mají ve své struktuře vázány i jiné prvky jako např. dusík, křemík, fosfor či síru.

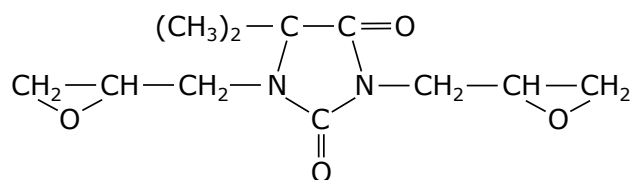
Znáмым zástupcem je epoxid na bázi kyseliny isokyanurové. Jde o tzv. 1,3,5-triglycidylisokyanurát (obr. 6). Ten se připravuje reakcí kyseliny isokyanurové s epichlorhydrinem. Při porovnání s pryskyřicemi jejichž základem je bisfenol A, mají tyto pryskyřice vyšší teplotu skelného přechodu T_g (°C), tvarovou stálost a oxidační odolnost. Jejich hořlavost je nižší.

1.1.1 KLASIFIKACE EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC



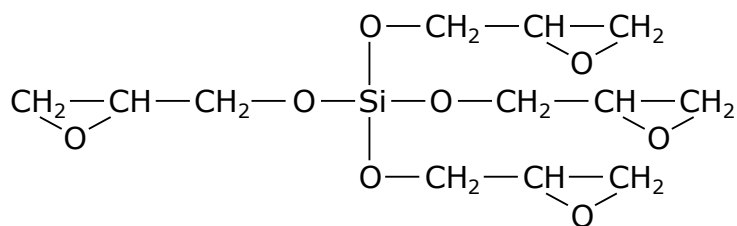
Obr. 6: Chemická struktura 1,3,5-triglycidylisokyanurátu; zdroje [3, 4]

Další EP, které mají ve své struktuře obsažen dusík, jsou např. produkty na základě hydantoinu. Tyto pryskyřice mají nízkou viskozitu, velkou tepelnou odolnost a lepší odolnost vůči vlivům počasí. Příklad je zobrazen na obr. 7.



Obr. 7: Chemická struktura EP na bázi hydantoinu; zdroje [3, 4]

Zástupcem EP, které obsahují křemík je např. tetraglycidoxysilan (obr. 8), jenž se připravuje reakcí tetraethoxysilanu s glycidylem. Křemíkové sloučeniny se připravují např. reakcí siloxanu s nenasycenými epoxidovými sloučeninami.

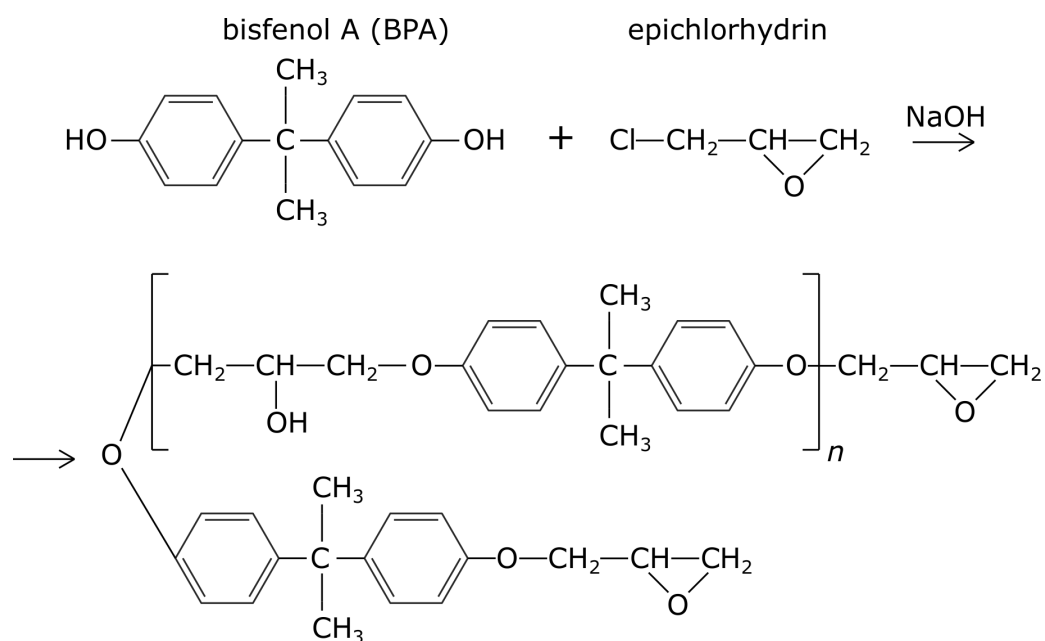


Obr. 8: Chemická struktura tetraglycidoxysilanu; zdroj [3]

1.1.2 VÝROBA NEJUŽÍVANĚJŠÍCH PRYSKYŘIC

Popis výroby je uveden pro nejběžněji vyráběné EP glycidylvého typu. [3,4,17] Tyto pryskyřice jsou kondenzačním produktem bisfenolu A s epichlorhydrinem nebo dichlorhydrinem v alkalickém prostředí. Na konci jejich molekul zůstávají ještě volné ethylenoxidové kruhy, jež mohou tvrzením pryskyřice s některými látkami dále reagovat za vzniku konečných nerozpustných produktů. [1,5]

Vznik základní EP glycidylvého typu lze obecně vyjádřit reakcí, kterou ilustruje obr. 9. Následující obrázek ukazuje pouze počáteční a konečný stav reakce. Dílčími pochody, vedlejšími reakcemi a postupy přípravy se zabývá řada jiných prací a patentů [21–24]. [3]



Obr. 9: Vznik EP glycidylvého typu; zdroje [1, 17]

Bisfenol A (BPA, či také dian) se s epichlorhydrinem v alkalickém roztoku NaOH kondenzují za vytvoření etherových vazeb na řetězce molekul základních pryskyřic. [1] Vzniklé pryskyřice jsou sloučeninou polymerů, jejichž průměrný stupeň polymerace n (-) je v rozmezí 0 až 25. [17] Pryskyřice mající $n = 0$, by dle teorie bylo možné připravit v poměru epichlorhydrin : dian, 2 : 1. Ve skutečnosti je však nutné použít značný přebytek epichlorhydrinu (5 až 12 molů epichlorhydrinu na 1 mol dianu). [3]

Poměr dianu a epichlorhydrinu rozhoduje o relativní molekulové hmotnosti M_r (-) výsledné pryskyřice. Ta se může pohybovat v rozsahu asi 340 až 5000. [3,4]

1.1.3 PROCES TVRZENÍ

Při technické výrobě vzniká směs reakčních zplodin různých polymerizačních stupňů. Jako katalyzátory se používají různé alkalické anorganické i organické látky, případně i chlorid hlinitý, chlorid zinečnatý atp. Základní epoxidová pryskyřice má různou konzistenci, od husté kapaliny až po tvrdou křehkou hmotu. [1]

Tekuté jsou pryskyřice s nejmenší molekulovou hmotností. Mnoho komerčně používaných kapalných pryskyřic má M_r v rozsahu 340 až 400. [4] Kapalná konzistence se dosahuje i rozpouštěním tuhých pryskyřic ve vhodných reaktivních rozpouštědlech, jako jsou fenylglycidylétery nebo alkylglycidylétery, nebo reaktivní monomery s nenasyčenými vazbami (styren) a jinými vysokovarnými ftalovými estery apod. [5]

Tuhé EP jsou snadno tavitelné a rozpustné hmoty, žluté až žlutohnědé barvy. [5] Jejich vyšší molekulová hmotnost se dosahuje snížením přebytečného množství epichlorhydrinu a reakcí v silnějším alkalickém prostředí. [4]

1.1.3 PROCES TVRZENÍ

Základní EP jsou pro přímé technické použití nevhodné. Svých konečných, technicky významných, vlastností dosahují až po procesu vytvrzování. [5] Skrze vytvrzení získáme mechanicky pevné, netavitelné a nerozpustné makromolekulární hmoty s velmi hustě zasíťovanou prostorovou strukturou. Tato struktura je především trojrozměrná. [3]

Epoxidové pryskyřice se dvěma epoxidovými skupinami působí jako čtyřfunkční sloučeniny. Vytvrzování je možné jen u sloučenin s minimálně dvěma epoxidovými skupinami v molekule, na základě jejich schopností reagovat s látkami, které mají pohyblivý (snadno odštěpitelný, aktivní) vodík. [4, 5]

Tyto látky jsou tzv. tvrdidla, po jejichž přidání nastane vytvrzovací proces. Mechanismus vytvrzování může být dvojího charakteru. Prvně může docházet k přímému vázání epoxidových molekul tzv. katalyckou homopolymerizací, čímž vznikne síť tvořená jen ze segmentů EP. Druhým mechanismem je vázání skrze látky, které se tak samy stávají součástí sítě. U některých tvrdidel probíhají obě reakce současně a ve vzniklé síti jsou pak obě struktury. [3, 4, 17]

Samotných tvrdidel existuje celá řada. Řadíme sem např. [1, 3-5, 17]:

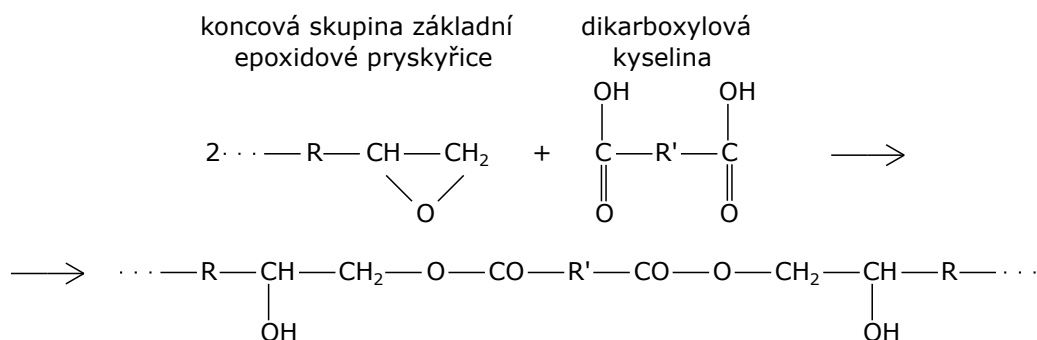
- a) aminy, diaminy, polyaminy, aminokyseliny apod.;
- b) karboxylové, dikarboxylové kyseliny a jejich anhydridy;
- c) další méně významné - amidy, polyamidy, Lewisovy báze a kyseliny, polysulfidy, různé katalyzátory a mnoho dalších.

1.1.3 PROCES TVRZENÍ

Vytvrzovací procesy jsou vzhledem k rozmanitému množství EP a tvrdidel velice komplexní problematikou. Pro ilustraci vytvrzení EP je zde uveden jen malý počet významných látek.

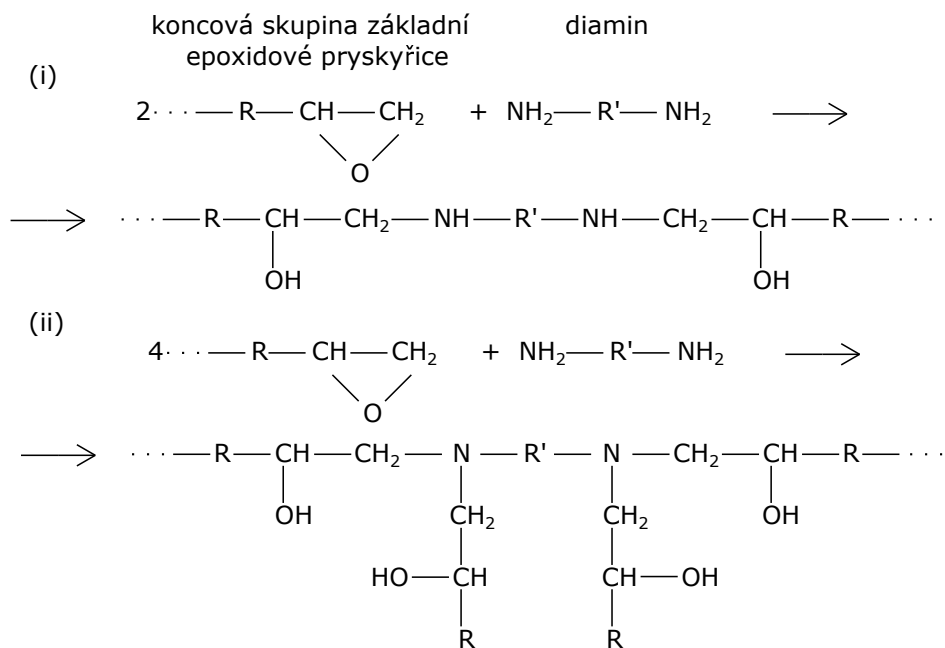
Zjednodušeně lze některé z reakcí tvrzení znázornit takto [1]:

a) reakce s dikarboxylovými kyselinami:



Obr. 10: Tvrzení EP dikarboxylovými kyselinami; zdroj [1]

b) reakce s diaminy:



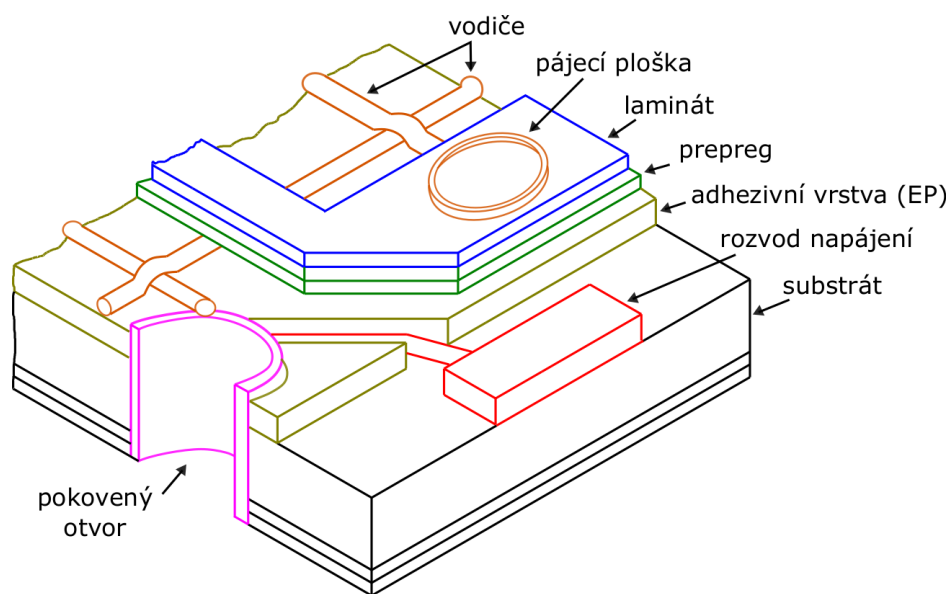
Obr. 11: Tvrzení EP diaminy; zdroj [1]

1.1.4 OBLASTI APLIKACE

Díky vlastnostem, kterých EP dosahují, jsou předurčeny pro široké spektrum elektrotechnických a ostatních aplikací. Jmenovat lze např. [3, 5, 25]: lisovací hmoty, vrstvené izolanty (tvrzené tkaniny z různých druhů skelných tkanin), licí a zalévací hmoty, bezrozpuštědlové impregnační prostředky, lepidla, tmely na kovy a jiné materiály, lakařské pryskyřice a nátěrové hmoty, pro elektroizolační laky, laky pro protikorozní ochranu atp.

Dále se EP používají při výrobě motorů, generátorů, transformátorů, cívek a izolátorů. Také se užívají při pouzdření integrovaných obvodů, tranzistorů, hybridních obvodů a jako pojivo při zalévání substrátů DPS typů FR-3, FR-4, CEM, BT atd. Většina substrátů typu FR-4 je vyrobena ze skleněné tkaniny laminované pomocí EP. [7, 26, 27]

Své zastoupení mají EP i např. u plošných spojů multiwire (obr. 12), kde slouží jako adhezivní vrstva, do které se tlakem a za zvýšené teploty zamačkává izolovaný vodič. Tato technika dovoluje křížení vodičů. [27]



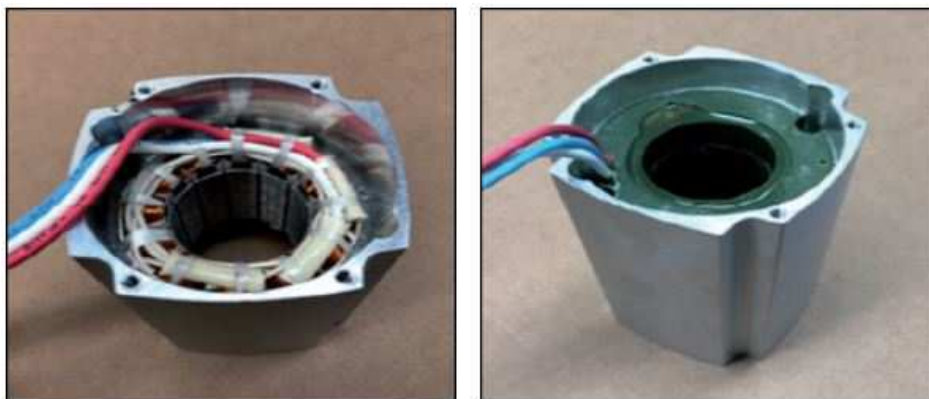
Obr. 12: Plošný spoj multiwire; zdroj [27]

Obvykle se EP také používají pro zalévání, modulů, senzorů, LED diod a jiných optických prvků. Jako zalévací hmoty výrazně zvyšují spolehlivost elektrických zařízení za nejrůznějších podmínek. Je možné z nich vyrábět formy a přípravky na tváření a zpracování plastů. [28]

Ī.1.4 OBLASTI APLIKACE

Vytvrzená pryskyřice je elektrický izolant a mnohem lepší vodič tepla než vzduch. Proto je výrazně redukováno lokální přehřívání. Pracovní teploty vytvrzených epoxidů se pohybují v rozmezí -50 až 180 °C. [26, 29]

Z těchto důvodů se používají např. pro zalévání statorového vinutí točivých strojů, kde jej nejen mechanicky zpevní a chrání jej před prachem a vlhkostí, ale především umožňují lepší odvod ztrátového tepla z vnitřních částí vinutí na povrchové plochy, kde může působit vnější chlazení. [3, 29]



Obr. 13: Zalévání statoru epoxidovou pryskyřicí: vlevo před zalitím, vpravo po zalití a vytvrzení; převzato z [29]

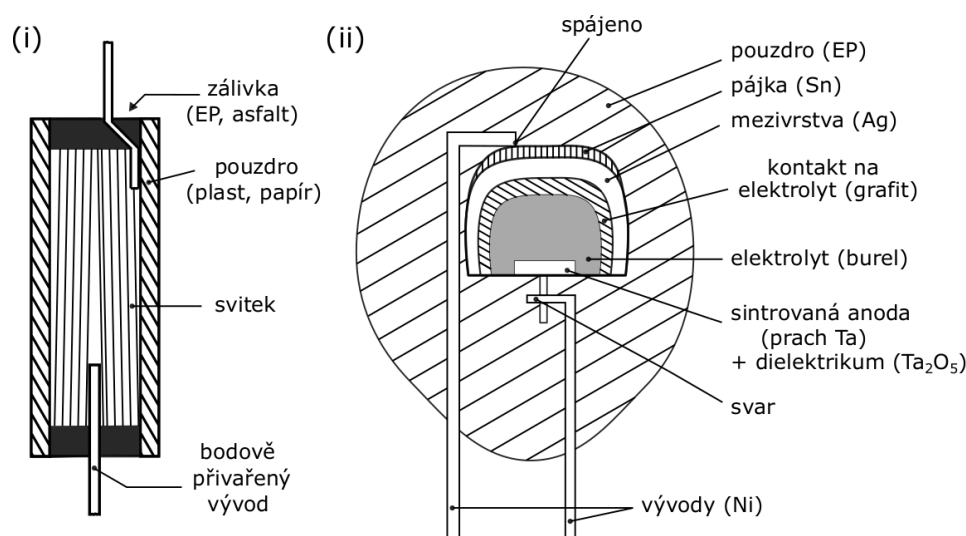
Velká mechanická pevnost dovoluje EP použít jako lité kabelové koncovky a spojky, izolátory rozvodných sběrnic, izolační mezistěny stavebnicových rozvaděčů, zalévané tkané odpory, izolační přívody vzduchu, podpěrné izolátory, VN spínače, kryty ochranných vypínačů. Dále také zalévání mikromodulů, transformátorů se železnými jádry, VN transformátorů pro televizory, částí výkonových spínačů, spojování patič, elektronek, obrazovek, žárovek apod. [5, 25]



Obr. 14: Použití EP jako zalévací hmoty transformátorů; převzato z [26, 30]

Využití nacházejí EP i při výrobě elektricky vodivých lepidel (ECA), kde plní funkci vazební složky a vytváří zde izolační matrici, ve které jsou umístěny vodivé částice. Také zde zajišťují mechanické vlastnosti spoje (pevnost, houževnatost, adheze) a jeho klimatickou odolnost. Vazební složka se zpravidla vytvrzuje za zvýšené teploty 100 až 140 °C. Doba vytvrzování bývá 30 až 120 minut. Lepidla, která se vytvrzují za normálních teplot mají dobu vytvrzování až několik dní. [3, 27]

V jiných případech se EP využívá při konstrukci kapacitorů. Použití ve svitkovém a tantalovém kapacitoru, kde plní funkci pouzdra či zálivky, je zobrazeno na obr. 15. [31]



Obr. 15: Použití EP ve svitkových (i) a tantalových (ii) kapacitorech; zdroj [31]

Dalším odvětvím, kde se EP uplatňují, je výroba vysokonapěťových izolačních systémů točivých strojů. Výroba může být realizována dvěma způsoby [7, 32]:

- a) Resin-Rich;
- b) VPI (Vacuum pressure Impregnation).

U obou technik se jako izolant využívá tříslučkový kompozit, jenž je složen z nosné složky, pojiva a dielektrické bariéry. Nosnou složkou jsou většinou skelná vlákna. Jako pojivo může být užitá EP, či jiná syntetická pryskyřice. Dielektrickou bariéru může tvořit rekonstruovaný slídivý papír. Po vytvrzení má kompozit velkou elektrickou a mechanickou pevnost, velkou rezistivitu a nízkou nasákavost. [7, 32]

i.2

MOŽNOSTI MODIFIKACE

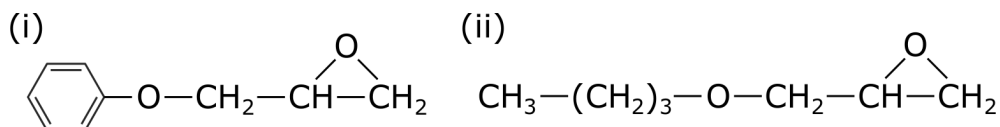
Podle výběru základní EP, tvrdidla a způsobu vytvrzování významně ovlivňujeme konečné parametry dané pryskyřice. Tyto parametry lze také ovlivnit přidáním dalších látek, které vynahrazují nedostatky výsledných EP jako je např. nevyhovující viskozita, tvarová stálost, elektrické vlastnosti, cena apod.

1.2.1 KONVENČNÍ ADITIVA

Jedná se o aditiva nejrůznějších účelů. Především jde o flexibilizátory (vnitřní plastifikátory), plastifikátory, plniva, ředidla, urychlovače, modifikátory, nastavovačla, pigmenty apod. [3, 4]

Plastifikace zahrnuje všechny prostředky, kterými dosahujeme toho, že vytvrzená EP bude mít vyšší pružnost, ohebnost, rázovou houževnatost, menší smrštitivost po vytvrzení apod. Plastifikaci rozlišujeme [3, 4]:

- a) **vnější** - aditiva od sebe oddálí jednotlivé řetězce vytvrzených makromolekul, čímž zvýší jejich pohyblivost. Aditiva se při vytvrzení nestanou součástí struktury. Tyto látky označujeme jako plastifikátory. Některé příklady:
- monofunkční látky schopné rozpouštět EP a obsahující reaktivní epoxidovou skupinu. Uplatňují se jako reaktivní rozpouštědla pro snížení viskozity. Obsahují-li delší řetězce mohou působit jako mírné flexibilizátory. Jedná se o glycidylethery a estery alifatických a aromatických alkoholů a kyselin, epoxidované oleje, styrenoxid atd. Př. viz obr. 16.

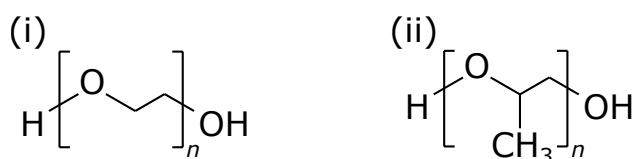


Obr. 16: Rozpouštědla EP: fenyl glycidylether (i), butyl glycidylether (ii); zdroj [4]

- dibutylftalát. Používá se do 20 hm.% EP. Zlepšuje odolnost proti tepelnému nárazu, u lepidel zlepšuje pevnost spojů.

b) **vnitřní** - reaktivní složky se při vytvrzení zabudují a svou strukturou změňují tuhý charakter hmoty. Tyto látky označujeme jako flexibilizátory. Nejvýznamější jsou tzv. polyfunkční flexibilizátory. Jejich molekuly obsahují průměrně dvě nebo více reaktivních skupin schopných zreagovat s tvrdidlem nebo s epoxidovou skupinou a zabudovat se do sítě při vytvrzování. Podle druhu reaktivní skupiny dělíme:

- glycidylvé skupiny - obvykle se tyto látky připravují reakcí polyglykolů a epichlorhydrinu. Vznikají tak polyglykoldiglycidylethery (polyglykol diepoxidy (obr. 5)) na bázi polyethylenglykolu (obr. 17(i)), polypropylenglykolu (obr. 17(ii)) apod.
- hydroxylové skupiny - jedná se o polyglykoly připravované polymerací ethylenoxidu (oxiranu), popř. propylenoxidu. Podle polymeračního stupně se liší ve viskozitě. Při použití s aminovými tvrdidly působí jako plastifikátory. Příklady znázorňuje obr. 17.



Obr. 17: Flexibilizátory: polyethylenglykol (i), polypropylenglykol (ii); zdroj [3]

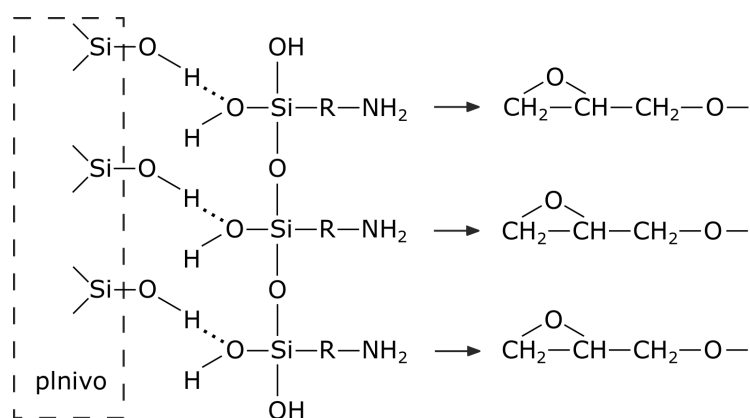
- aminové skupiny - užívají se polyaminy, polyamidy, polyaminoamidy, polyetheraminy apod. Některé tyto látky zároveň slouží jako tvrdidlo, případně mohou tvrdidlo nahradit či jej mísit. Mísitelnost je omezena podle druhu tvrdidla a EP.
- merkaptoskupiny - mají obecnou chemickou strukturu HS–R–SH. Připravují se reakcí alkalických polysulfidů s di- nebo trihalogenidy alifatických uhlovodíků, popř. štěpením vysokomolekulárních polysulfidů. Jsou převážně dvoufunkční, reaktivita skupiny –SH s EP skupinou je poměrně nízká; urychluje se bázemi. Používají se v koncentraci nižší, než odpovídá ekvivalentnímu množství. Kombinují se s polyaminy, příp. s terciárními aminy, které zajišťují vytvrzení hmoty.
- další: karboxylové skupiny, anhydridové skupiny, kaučukovité materiály atd.

Plniva, kromě snížení ceny, redukuje smršťivost pryskyřice po vytvrzení, snižují teplotní roztažnost, nasákavost a sklon k praskání u odlitků. Dále omezují exotermickou reakci při vytvrzování a obvykle zvyšují tepelnou vodivost a chemickou odolnost. Prodlužují dobu zpracovatelnosti, kterou však lze zkrátit zvýšením teploty nebo přidávkem urychlovače. Negativním je zvýšení hustoty, viskozity a tím se stěžuje odplynění směsi. Plněním je zhoršena obrobitelnost a mechanické vlastnosti s výjimkou pevnosti v tlaku a modulu pružnosti. [3]

Podle druhu plniva lze připravit EP vhodné pro elektroizolační účely, nebo také naopak elektricky či magneticky vodivé. Používá se např.: jemný křemenný písek (SiO_2), nitrid křemíku (Si_3N_4), hliníku (AlN) nebo bóru (BN), mletých skel, kovových oxidů, slída apod. [3–5, 29] Pro vodivá lepidla stříbro, měď apod. [3, 27]

Plniva musí být čistá, suchá a nesmějí obsahovat volné alkalické kovy ani jiné látky nepříznivě ovlivňující vytvrzovací reakci. Rychlost sedimentace plniva, až do okamžiku gelace pryskyřice, roste s větší hustotou a velikostí zrn plniva a s nižší viskozitou pryskyřice. Na pevnost lepených spojů mají negativní vliv plniva s nepolárním povrchem (např. grafit). Při užití v automobilovém průmyslu se plniva u epoxidových tmelů přidává až 50 %, aby se co nejvíce omezilo stékaní lepidel ze svislých stěn při vytvrzování za zvýšené teploty. Při nanášení bezrozpouštědlových nátěrových hmot na šikmé nebo svislé plochy se přidávají do kompozice látky způsobující tixotropii; např. látky na bázi kyseliny křemičité, nebo deriváty rostlinných olejů. [3]

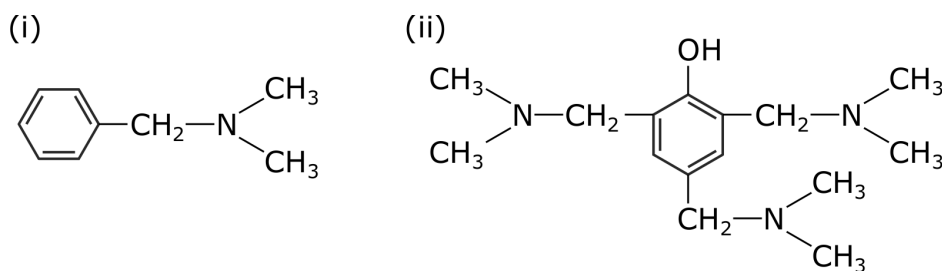
V některých případech, např. u laminátů, se plniva povrchově upravují, aby se zlepšily některé vlastnosti jako odolnost proti el. oblouku, adheze (typicky na skelná vlákna) apod. Na křemenné plnivo lze použít např. chromakrylátové komplexy, silany obsahující aminoskupiny a epoxyskupiny. Vazby mezi pryskyřicí a křemenem, jenž je apretován aminosilanem, ilustruje obr. 18. [3]



Obr. 18: Povrchová úprava křemenného plniva aminosilanem v EP; zdroj [3]

Po naplnění se směs zbarví do odstínu použitého plniva, případně se zbarví dle tvrdidla. Odstín často nemusí být jednotný, proto se ke směsím přidává ještě pigment nebo organické barvivo. Používá se sudanových nebo resinolových barviv přičemž pro zbarvení stačí již přídavek 0,05 %. Obarvení může ovlivnit některé vlastnosti např. nasákavost ve vodě, elektrickou pevnost, odolnost vůči el. oblouku i plazivým proudům. [3]

Urychlovače (katalyzátory, katalicky působící tvrdidla) se používají ke zrychlení vytvrzovacího procesu, ale zároveň umožňují vytvrzování za nízkých teplot. Použitím urychlovače se zkracuje doba zpracovatelnosti, kterou lze chápat jako dobu kdy je hotová epoxidová směs vhodná pro technické zpracování (odlévání, lepení apod.) ještě před samotným vytvrzením. Při příliš krátké době zpracovatelnosti může ve směsi docházet k nehomogenitám, velkému vnitřnímu pnutí atd. Naopak při dlouhé době může docházet k sedimentaci plniv. Používají se látky obsahující terciální aminy, fenoly, některé kyseliny (thioglykolová, salicylová), komplexy fluoridu boritého, látky mající hydroxylovou skupinu apod. Typičtí zástupci: benzyldimethylamin, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol atd. [3, 4]



Obr. 19: Látky používané jako urychlovače EP: benzyldimethylamin (i), 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol (ii); zdroje [3, 4]

Protipólem k urychlovačům jsou tzv. latentní tvrdidla, jimiž lze prodloužit dobu zpracovatelnosti. Po jejich smíchání s EP probíhá vytvrzovací reakce velmi dlouho a pomalu. Rychlost se dá zvýšit např. zahřátím nebo přidávkem aktivčního činidla. Příkladem latentních tvrdidel jsou ketiminy, enaminy, aminopolykarboxylové kyseliny apod. [3, 33]

Zlepšení odolnosti vůči hoření a el. oblouku se řeší přidávkem tzv. retardátorů hoření. Příkladem je kysličník antimonitý, trihydrát kysličníku hlinitého, organické sloučeniny kovů apod. Hořlavost lze také snížit např. typem tvrdidla (použitím tetrabromftalanhydridu) nebo použitím pryskyřice z halogenovaného dianu (bromované, chlorované diany, pryskyřice na bázi tetrabromdianu atp.). Dalším způsobem je vytvrzování za přítomnosti boroxinů. [3, 4]

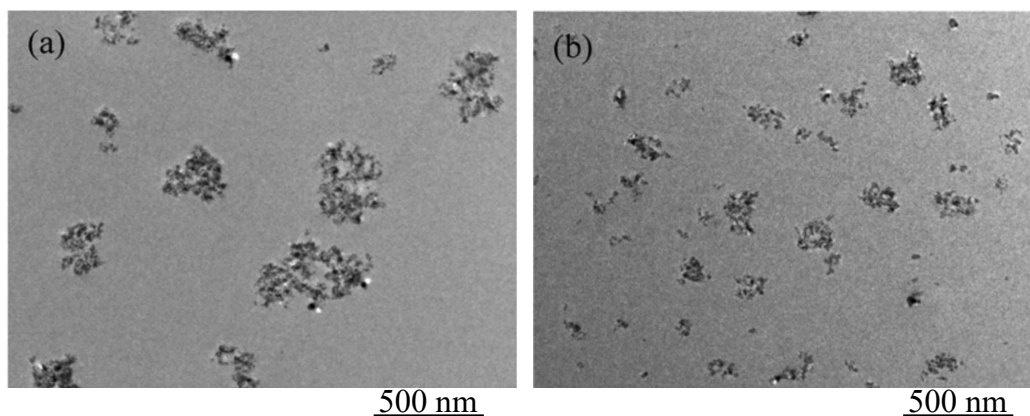
1.2.3 NANOSTRUKTURNÍ ADITIVA

Užití nanometrických plniv společně s epoxidovými pryskyřicemi nevyhnutelně souvisí s pojmem nanokompozit resp. nanokompozit na epoxidové bázi. U těchto materiálů je matrice (pojivo) tvořena EP; funkci plniva zde zastávají nanočástice. [8, 13]

U nanočástic je předpokladem vlastnost, která bude vhodně ovlivňovat výsledné parametry kompozice (elektrické, magnetické, mechanické, tepelné). Zároveň je obecnou snahou dosáhnout rovnoměrného rozložení částic po celém objemu matrice, což lze dosáhnout např. vhodným výrobním postupem nebo povrchovou úpravou nanočástic. Cílem tedy je zamezit shlukování a sedimentaci nanoplňiva. Matrice slouží k samotnému nesení částic a zároveň k bránění jejich fyzickému kontaktu. [4, 8, 13]

Nanoplňiva bývají charakterizována pomocí těchto parametrů [4, 8, 10, 13, 37, 38]:

- velikost - na trhu se pohybují částice v rozmezí jednotek až stovek nm. Podle některých definic je max. ≤ 100 nm;
- materiál - používají se např. oxidy kovů, nanosilikáty, nanojíly, uhlíkové nanotrubičky a nanovlákna atd.;
- čistota - obvykle dosahuje hodnoty ≥ 97 %;



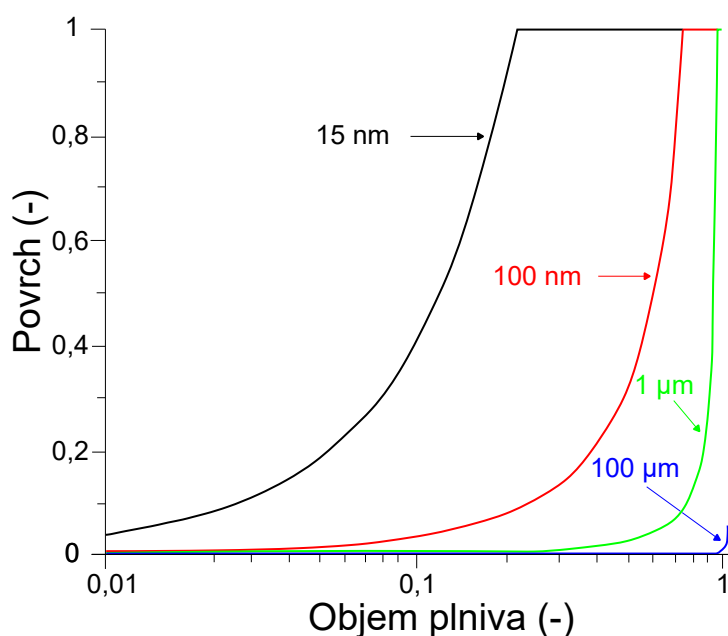
Obr. 21: TEM snímek povrchově neupravených (a) a silanem upravených (b) Al_2O_3 částic o velikosti 30 nm dispergovaných v EP; převzato z [11]

- povrchová úprava - např. hydrofóbní, hydrofilní, lipofilní, či UV odolné;
- morfologie - bývá sférická či eliptická;

- specifický povrch - udává se v jednotkách m^2/g ; jeho hodnota se pohybuje řádově v rozsahu jednotek až stovek m^2/g .

Nanokompozity vynikají, oproti pryskyřicím bez nanoplniv, např. lepší tepelnou odolností a vodivostí, pevností, tuhostí, odolností proti hoření, dielektrickými vlastnostmi atp. [9, 10, 12, 13, 16]

Fyzikální podstata lepších parametrů u nanokompozitů není zcela objasněna. Nejčastěji se přijímá názor související se specifickým povrchem částic. Nanočástice dokáží oproti konvenčním, mnohonásobně větším, mikročásticím reagovat s podstatně větší částí EP při stejném objemu plnění. [4, 13] Snazší pochopení poskytuje obr. 22.



Obr. 22: Poměr povrchu rozhraní částic k objemu plniva; zdroj [39]

Jak již bylo naznačeno, užitím povrchové úpravy lze dosáhnout lepší disperze částic v objemu kompozice. Obdobně jako při úpravě křemenného plniva (str. 26), lze i zde použít silanových materiálů. Použitelným silanem může být např. γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan nebo γ -Aminopropyltriethoxysilan. Technologické postupy při užívání povrchových úprav v současné době podléhají vývoji, neboť nejsou plně rozvinuty. [4, 16]

O vlivu povrchových úprav na materiálové vlastnosti je pojednáno v části iv.

Část II

PROVEDENÍ A DIAGNOSTIKA EXPERIMENTÁLNÍ
ČÁSTI

ii.1

REALIZACE TESTOVACÍCH VZORKŮ

Tato část práce se zaměřuje na zkoumání parametrů EP po modifikaci nanometrickým plnivem. Z toho důvodu bylo připraveno deset testovacích sérií, přičemž každá série obsahovala osm vzorků, jejichž velikost a tvar byl zvolen s ohledem na plánované zkoušky. V jedné sérii jsou tři vzorky čtvercového tvaru a pět zkušebních lopatek; tzv. dog bone. První série byla vyrobena bez nanoplňiva. Ostatní série byly vyrobeny s plněním 1; 3 a 5 hm.% pro tři různé materiály. Ukázky vyrobených vzorků jsou na str. 34 a 37.

II.1.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

Jako základní materiál testovacích tělísek byla zvolena komerčně dostupná epoxidová zalévací hmota EC 141 společně s aminovým tvrdidlem W 241, jejichž distributorem je ELCHEMCo spol. s.r.o. [30]. Vybraná EP je nízkoviskózní, nejužívanějšího typu: bisfenol A + epichlorhydrin. Vhodný poměr mísení je výrobcem udáván základní složka : tvrdidlo, hmotnostně 2 : 1. Tato směs se vytvrzuje při pokojové teplotě po dobu cca 48 až 72 hodin. Po vytvrzení je směs bez dalších aditiv bezbarvá a transparentní. Vybrané vlastnosti lící směsi zobrazuje tab. 1.

Tab. 1: *Vlastnosti použité epoxidové zalévací hmoty; zdroj [30]*

parametr	norma	hodnota	jednotky
Viskozita EP při 25 °C	IO-10-50	800 - 1 000	mPas
Hustota EP při 25 °C	IO-10-51	1,10 - 1,14	g/ml
Epoxidový ekvivalent (EEW)	IO-10-56	190 - 200	g/ekviv.
Viskozita tvrdidla při 25 °C	IO-10-50	180 - 300	mPas
Hustota tvrdidla při 25 °C	IO-10-51	0,99 - 1,01	g/ml
Doba zgelovatění	IO-10-73	10 - 12 ^{a)}	h
Doba do odstranění formy	IO-10-73	36 - 48 ^{a)}	h
Dodatečné tvrzení (při 60 °C)	-	15 ^{b)}	h

ii.1.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

- a) pro větší množství je doba zpracovatelnosti kratší, vrchol exotermického průběhu je umístěn výš;
 b) tato doba je volitelná dle potřeby;
 IO-00-00 ... jsou testovací metody italského výrobce ELANTAS Europe S.r.l.

Typické vlastnosti vytvrzeného systému, určené na standardním vzorku vytvrzeném 24 h při pokojové teplotě a dotvrzeném 15 h při 60 °C, uvádí tab. 2.

Tab. 2: *Typické vlastnosti vytvrzeného systému; zdroj [30]*

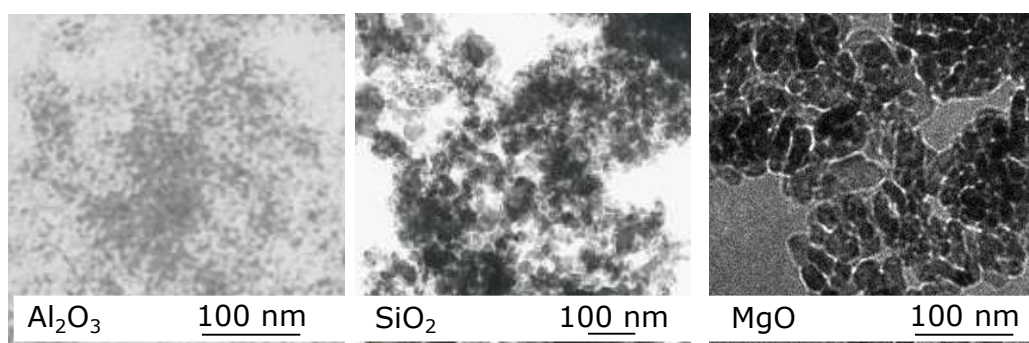
parametr	norma	hodnota	jednotky
Tvrdost	IO-10-58	68 - 72	Shore D/15
Teplota skelného přechodu	IO-10-69	45 - 50	°C

Pro nanoplňivo byli vybrány materiály zobrazené v tab. 3, které poskytuje Nanostructured & Amorphous Materials Inc. [37].

Tab. 3: *Vlastnosti použitých nanoplňiv; zdroj [37]*

materiál	velikost částic (nm)	čistota (%)	specifický povrch (m ² /g)	morfologie
Al ₂ O ₃	20 - 30	99,97	180	téměř sférická
MgO	20	99+	≥ 60	sférická, eliptická
SiO ₂	20	99+	–	sférická

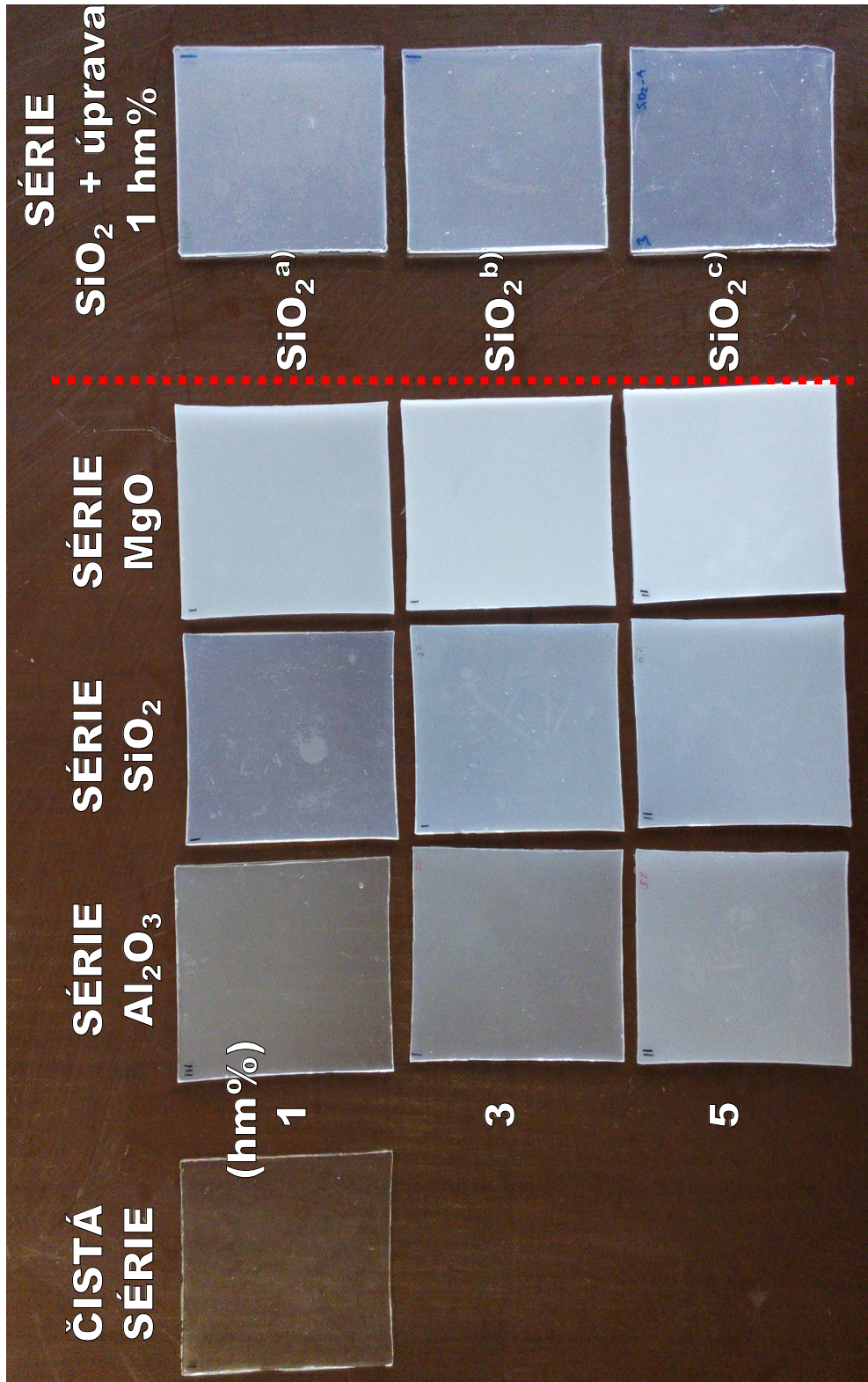
Srovnání jednotlivých struktur nanoplňiv ukazuje obr. 23.



Obr. 23: *Struktury použitých nanometrických částic; převzato z [37]*

Za účelem zkoumání vlivu povrchových úprav nanočástic na vlastnosti epoxidových nanokompozic byly dále vytvořeny vzorky s povrchově upraveným SiO₂. Popis těchto vzorků a výsledky jejich diagnostiky jsou prezentovány v části IV.

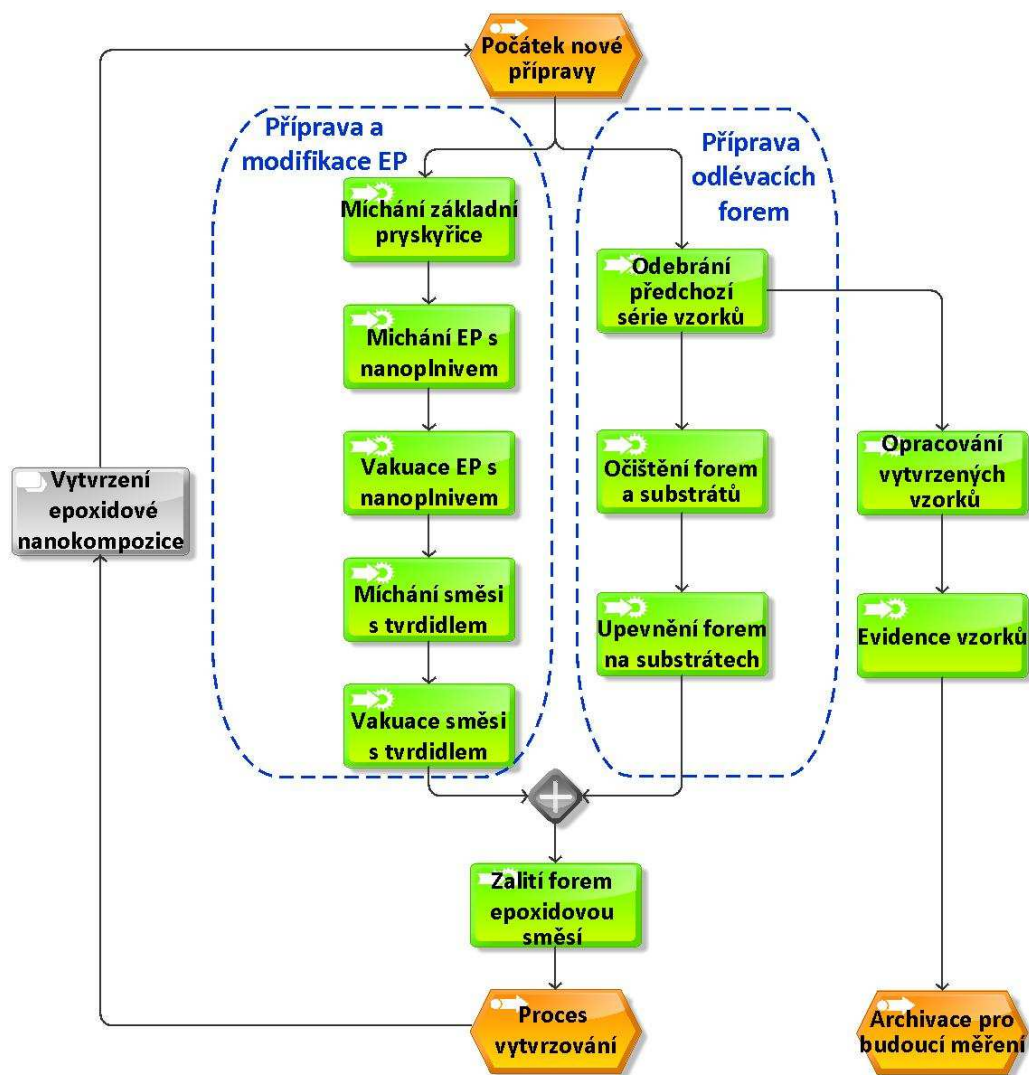
ii.1.1 POUŽITÉ MATERIÁLY



Obr. 24: Ukázka vybraných vzorků ze všech vyrobených testovacích sérií

II.1.2 VÝROBNÍ PROCES

Výroba experimentálních vzorků byla z časového hlediska náročná. Důvodem byla poměrně dlouhá, za studena probíhající, vytvrzovací doba epoxidové nanokompozice a malý počet dostupných odlévacích forem. Z toho důvodu byl proces výroby optimalizován podle metodiky, kterou reprezentuje obr. 25.



Obr. 25: Proces přípravy experimentálních vzorků

Detailnější popis jednotlivých výrobních činností, včetně použitého vybavení, je uveden v následujícím textu.

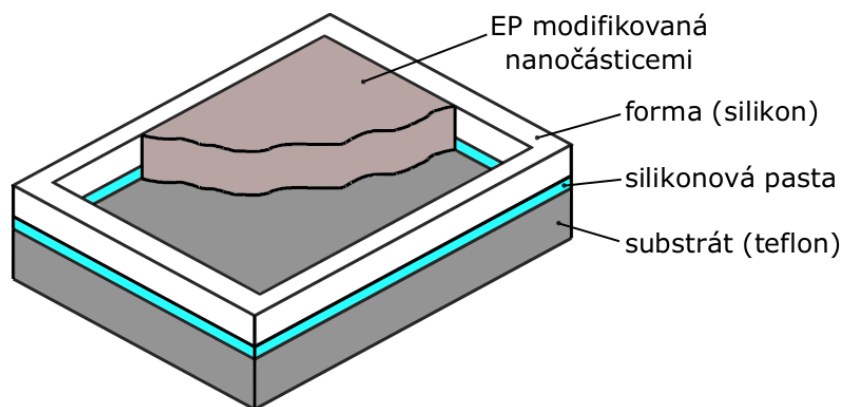
Příprava a modifikace EP

Pro míchání a tepelný ohřev byla využita magnetická míchačka RCT Basic od společnosti IKA. Nastavená teplota byla 60 °C. Hmotnost pryskyřice byla empiricky stanovena na 50 g; hmotnost tvrdidla 25 g. Hmotnosti nanočástic odpovídali plnění 1; 3 a 5 hm.% tedy: 0,75; 2,25 a 3,75 g. Nanočástice se před vmísením do EP vysušovali po dobu min. 24 hodin, za teploty 60 °C. Pro vážení pryskyřice a tvrdidla byla použita váha DL-501 od společnosti Denver Instrument. Pro vážení nanočástic byla použita přesnější váha ALJ 120-4 od společnosti KERN & Sohn GmbH. Vakuaci zajistila membránová vývěva LABOPORT N 810.3 FT.18 od společnosti KNF. Popis uvedených činností:

- Míchání základní pryskyřice - doba: 20 až 30 min; otáčky: 160 ot/min;
- Míchání EP s nanoplnivem - doba: 120 min; otáčky: 500 ot/min;
- Vakuace EP s nanoplnivem - doba: 60 min; otáčky: 50 ot/min;
- Míchání směsi s tvrdidlem - doba: 5 až 10 min; otáčky: 900 až 1000 ot/min;
- Vakuace směsi s tvrdidlem - doba: 5 min; otáčky: 60 ot/min.

Příprava odlévacích forem

Formy jsou vyrobeny ze silikonového materiálu, který lze pro tento typ odlévání považovat za vhodný, neboť vytvrzená pryskyřice lze z forem ručně snadno odstranit. Příklad použité odlévací formy znázorňuje obr. 26.



Obr. 26: *Ilustrace použité odlévací formy*

Jednotlivé činnosti:

- Odebrání předchozí série vzorků - vyjmutí vytvrzených vzorků z forem;
- Očištění forem a substrátů - odstranění reziduí epoxidové lící směsi z forem a substrátů; odstranění staré silikonové pasty z teflonových substrátů;
- Upevnění forem na substrátech - z důvodu mírných změn objemu nanokompozitů při vytvrzování, je třeba formy vhodně upevnit na substráty, aby nedošlo k nechtěnému posunutí či podlití forem, což by se projevilo na kvalitě odlitků (obr. 27). Za tímto účelem byla pod formy ručně nanesena malá vrstva silikonové pasty [40], kterou je možné zakoupit u firmy GM electronic, spol. s.r.o.



Obr. 27: Dobře a špatně odlitý 3 hm% SiO₂ vzorek dogbone

Konečná fáze výroby

- Připravené odlévací formy se zalijí nanoplnivem modifikovanou EP. Následuje proces tvrzení za studena, který může trvat v rozmezí 2 až 3 dnů v závislosti na teplotě;
- Po vytvrzení se vzorky vhodně opracují tak, aby vyhovovali pro měření, tzn. opracování nedokonale odlitých hran a očištění od silikonové pasty;
- Nakonec se hotová série vzorků zaeviduje a uskladní pro budoucí měření.

Celková doba potřebná pro výrobní činnosti (na obr. 25 zeleně; tedy bez doby vytvrzování) je cca 4 až 5 hodin.

ii.2

ZKUŠEBNÍ METODY

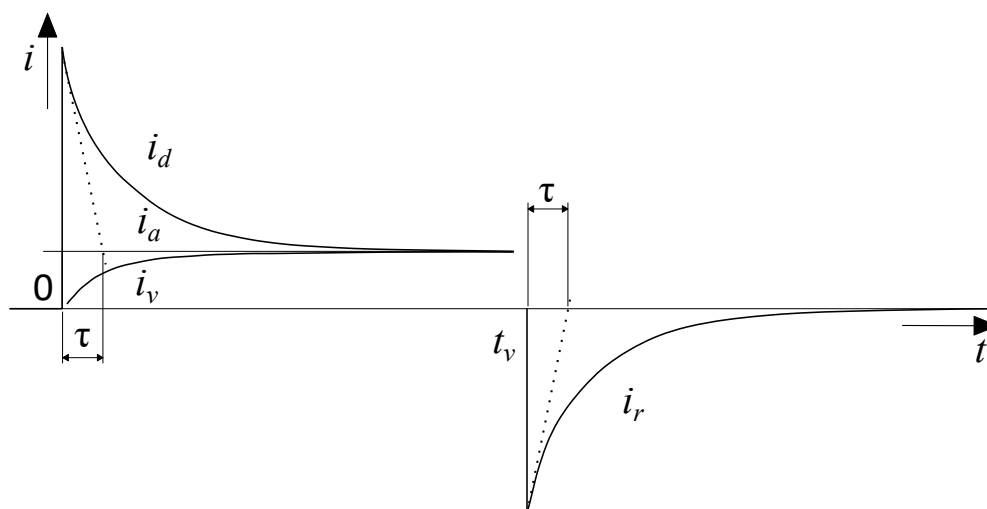
II.2.1 ANALÝZA ABSORPČNÍCH A RESORPČNÍCH PROUDŮ

Teorie měření proudových charakteristik

Základními parametry pro hodnocení kvality dielektrika jsou [7]:

- vnitřní rezistivita ρ_V ($\Omega \cdot m$)
- polarizační indexy - jednodominutový p_{i1} , desetiminutový p_{i10} (-)
- redukované resorpční křivky (RRK) resp. směrnice jejich lineárních náhrad

Tyto parametry vycházejí ze znalosti tzv. absorpčních a resorpčních charakteristik dielektrického materiálu. Využívá se přitom skutečnosti, že proud procházející dielektrikem po přiložení napětí klesá [7]. Toto ilustruje obrázek 28.



Obr. 28: *Průběh absorpčního a resorpčního proudu v dielektriku; převzato z [7]*

Procházející proud se nazývá proud dobíjecí i_d . Ten je složen z proudu absorpčního i_a a vodivostního i_v . Po odpojení napětí dochází ke zmenšení elektrického náboje dielektrika. Tekoucí proud se označuje jako resorpční i_r . [7]

Znalost těchto proudů umožňuje určit polarizační indexy (PI). Jedná se o bezrozměrná čísla, jejichž hodnota poskytuje informaci o kvalitě dielektrika. Používá se jednominutový p_{i1} a desetiminutový p_{i10} polarizační index. [7, 41] Jednominutový PI je definován:

$$p_{i1} = \frac{i_{15}}{i_{60}} = \frac{R_{60}}{R_{15}} \quad (-) \quad (1)$$

kde: $i_{15}, i_{60} \dots$ dobíjecí proudy v 15 a 60 sekundě po přiložení napětí (A),
 $R_{15}, R_{60} \dots$ izolační odpory v odpovídajících časech (Ω).

Obdobným způsobem lze vypočítat desetiminutový PI, kdy se užijí hodnoty proudů v první a desáté minutě. Vyšší hodnota PI značí lepší izolační systém. Kvalitní izolanty dosahují hodnot 3 až 6. [7, 41] Autor v [41] definuje stav izolace v závislosti na hodnotě PI podle tab. 4:

Tab. 4: Stav izolace podle velikosti polarizačního indexu; zdroj [41]

PI	$\leq 1,0$	1,0 až 2,0	2,0 až 4,0	$\geq 4,0$
kritérium stavu izolace	špatná	nebezpečí	dobrá	výborná

Zmíněný izolační odpor se využívá ke stanovení rezistivity materiálu, což je jeho odpor přepočítaný na jednotku objemu. Vnitřní rezistivita tak narozdíl od izolačního odporu umožňuje porovnávat jednotlivé materiály bez znalosti rozměrů jejich vzorků. Obvykle se pro přepočet používá R_{60} , přičemž metod jeho stanovení je mnoho, např. Voltampérová metoda, Wheatstonův můstek atp. Samotná rezistivita je pro plochý vzorek v homogenním poli definována [7]:

$$\rho_V = R \frac{S}{h} \quad (\Omega \cdot \text{m}) \quad (2)$$

kde: $R \dots$ izolační odpor (Ω),
 $S \dots$ plocha elektrod (m^2),
 $h \dots$ tloušťka vzorku (m).

Rezistivitu rozlišujeme vnitřní a povrchovou. Uvedená rov. 2 vyjadřuje vztah pro rezistivitu vnitřní. Povrchová rezistivita není v této práci hodnocena.

Z normativního hlediska se izolačním odporem a rezistivitou zabývají normy ČSN IEC 93 [7] a ČSN EN 62631.

Pro stanovení PI a rezistivity se využívá proud absorpční. Resorpční proud se užívá k určení tzv. redukovaných resorpčních křivek (RRK). Metoda RRR je založena na matematické transformaci průběhu resorpčního proudu způsobem, kdy se hodnota okamžitého proudu v čase t vyjadřuje jako jeho poměr k proudu v 15 sekundě. Souřadnice se transformují podle rovnic [7]:

$$x = \ln(t) - \ln(15) \quad (3)$$

$$y = ABS[\ln(i_t) - \ln(i_{15})] \quad (4)$$

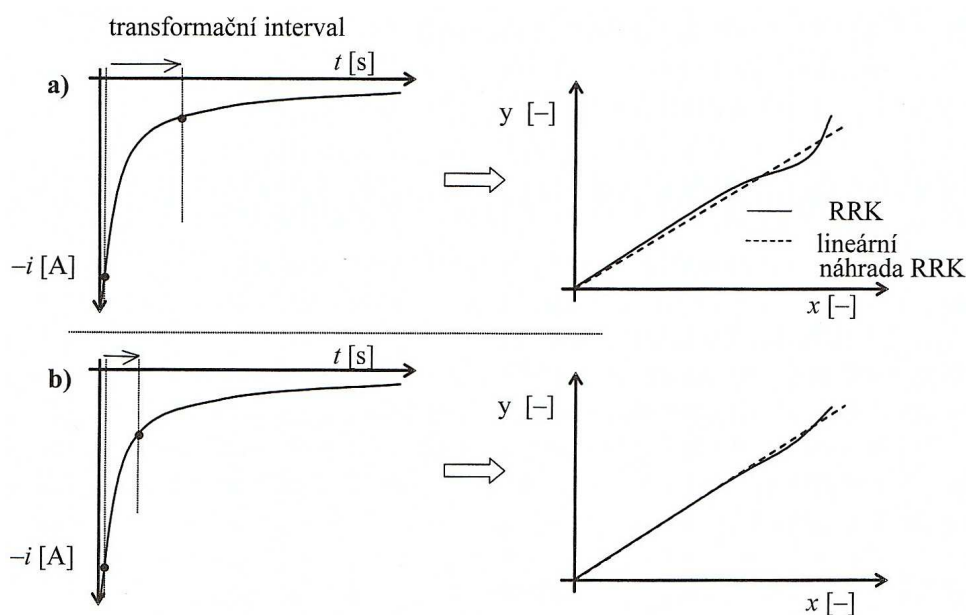
kde: x, y ... transformované souřadnice,

t ... čas (s),

i_t ... okamžitý proud v čase t (A),

i_{15} ... proud v 15 sekundě (A).

Podle směrnice získaných lineárních náhrad (obr. 29) je pak možné posuzovat kvalitu dielektrika. Větší směrnice znamená lepší elektroizolační vlastnosti. [7]



Obr. 29: Transformace resorpčního proudu metodou RRR; převzato z [7]

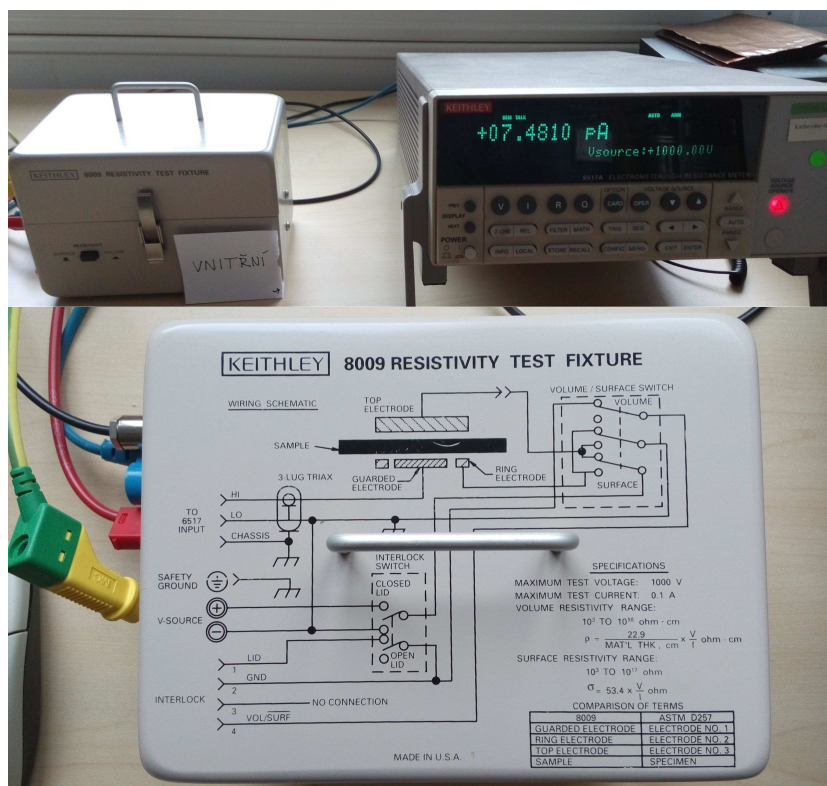
Lineární náhrada se obvykle provádí v intervalu 15 až 300 sekund. Jak vyplývá z obr. 29, důležitá je volba transformačních mezí, aby se předešlo zkreslení průběhu RRR. [7]

Měření proudových charakteristik

Před samotným měřením absorpčních a resorpčních char. byly vzorky umístěny do tzv. zkratovacích knížek na dobu 24 hodin. Tyto knížky zajistí u vzorku minimalizaci el. náboje, který by mohl ovlivnit výsledné hodnoty.

Při měření byl použit elektrodový systém 8009 a měřicí přístroj 6517A od společnosti Keithley Instruments. Měřicí přístroje ukazuje obr. 30. Podmínky měření uvádí tab. 5.

Pro výpočet hodnot vnitřní rezistivity je užitá rov. 2 (str. 39). Plocha elektrod je na systému 8009 udána jako $S = 2,29 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. Potřebné tloušťky vzorků byly změřeny mikrometrem a jsou uvedeny v příloze na str. 97.



Obr. 30: Měřicí stanoviště absorpčních a resorpčních proudů

Tab. 5: Parametry měření absorpčních a resorpčních proudů

měřicí napětí (V)	doba měření jednoho vz. (min)	interval měření (s)	max. měřitelný proud (A)
1000	75	3	0,1

II.2.2 ZTRÁTOVÝ ČINITEĽ A PERMITIVITA

Teorie měření dielektrických vlastností

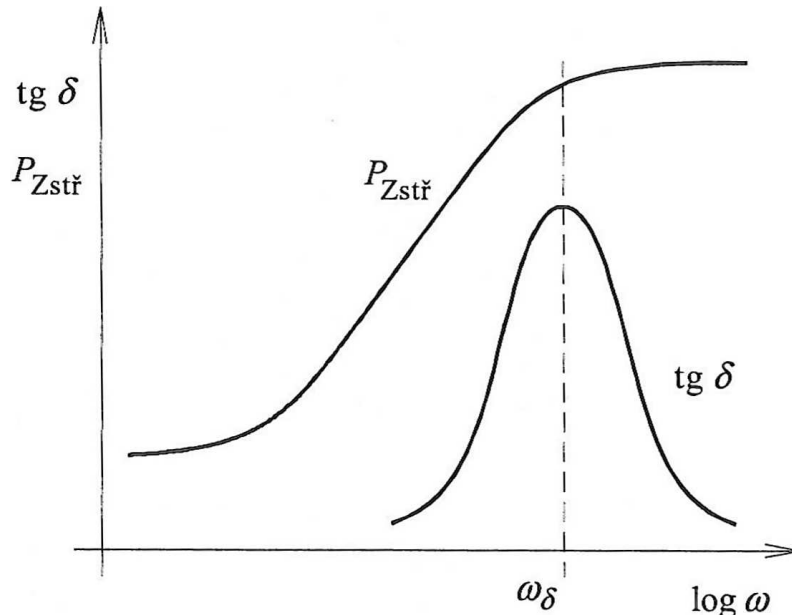
Ztrátový činitel $\operatorname{tg}\delta$ (-) je společně s permitivitou ϵ_r (-) považován za významné ukazatele kvality dielektrického materiálu. Tyto parametry je, z praktických důvodů, vhodné zkoumat v závislosti na napětí, frekvenci a teplotě. [7]

Pro rychlé posouzení materiálu lze u $\operatorname{tg}\delta$ zavést zobecněné kritérium kdy [7]:

- dobrý izolant má $\operatorname{tg}\delta < 10^{-3}$
- špatný izolant má $\operatorname{tg}\delta > 10^{-2}$

K objektivnímu posouzení je však stěžejní znát související materiálové charakteristiky, jenž mají dobrou výpovědišopnost. Jedná se o charakteristiky [7]:

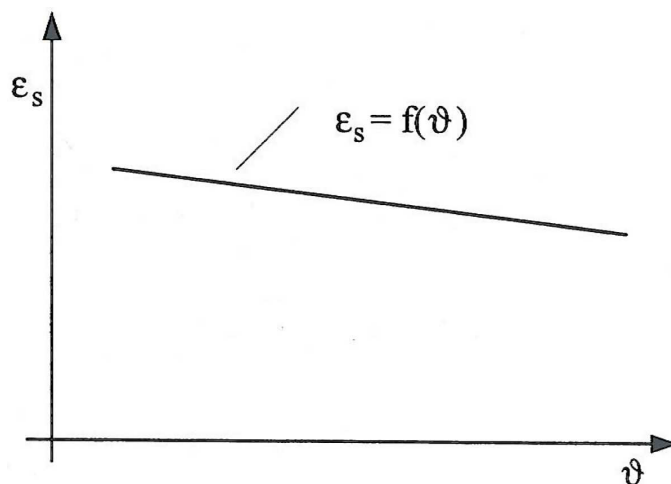
- napěťová char.: $\operatorname{tg}\delta = f(U)$ - závislost na střídavém napětí při stále frekvenci a teplotě. Má podobu vodorovné, či mírně stoupající křivky. Vyšší hodnoty jsou, od určitého napětí, způsobené částečnými výboji na nehomogenitách.
- frekvenční char.: $\operatorname{tg}\delta = f(f)$ - závislost na frekvenci při určitém střídavém napětí a teplotě. Příklad průběhu ilustruje obr. 31.



Obr. 31: Frekvenční závislost $\operatorname{tg}\delta$ a ztrátového výkonu P_Z ; převzato z [7]

- teplotní char.: $\text{tg}\delta = f(\vartheta)$ - závislost na teplotě při určitém střídavém napětí a frekvenci. Teplotní charakteristika není v této práci zkoumána.

Obdobně jako $\text{tg}\delta$ je i permitivita závislá na frekvenci a teplotě. Relativní permitivita je ve statickém poli označována jako statická relativní permitivita ϵ_s . V nepolárních látkách ϵ_s mírně klesá (obr. 32). To je způsobeno vlivem rostoucí teploty, kdy se snižuje hustota látky a zároveň i počet polarizovaných částic. [7]



Obr. 32: Teplotní závislost statické relativní permitivity ϵ_s v nepolárním dielektriku; převzato z [7]

Ve střídavých polích se zavádí frekvenčně závislá komplexní relativní permitivita $\epsilon^*(j\omega)$ pro kterou platí [7]:

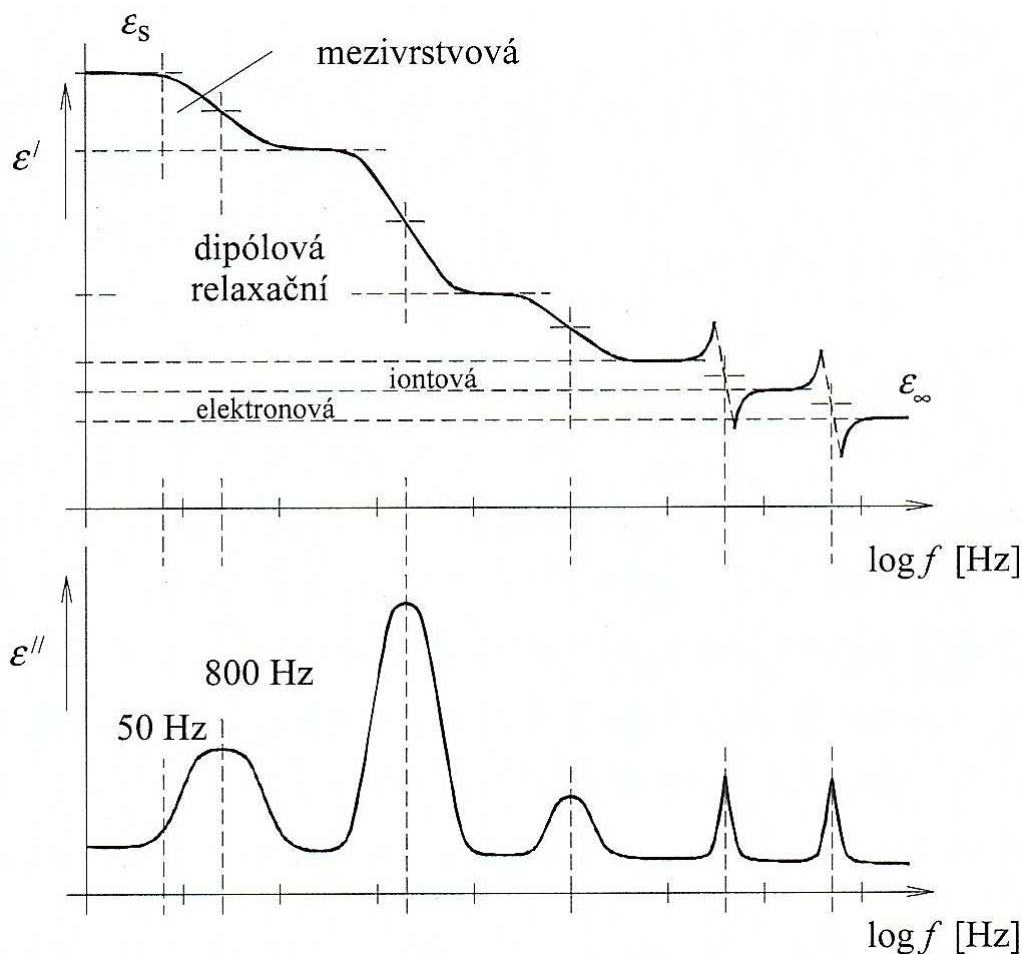
$$\epsilon^*(j\omega) = \epsilon'(\omega) - j \cdot \epsilon''(\omega) \quad (5)$$

kde: $\epsilon'(\omega)$... reálná složka představuje vlastní relativní permitivitu,
 $\epsilon''(\omega)$... imaginární složka (též nazývána ztrátové číslo) vyjadřuje míru ztrát vzniklých v dielektriku.

Vztah mezi $\text{tg}\delta$ a ϵ^* popisuje rov. 6 [7]:

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (6)$$

Frekvenční závislost komplexní relativní permitivity zobrazuje obr. 33. Je patrné, že velikost reálné složky ϵ' je, při stálé teplotě, závislá na působících polarizačních mechanismech. Tyto mechanismy s rostoucí frekvencí postupně ustávají do doby, kdy se uplatňují pouze tzv. optické polarizace, kterým odpovídá optická relativní permitivita ϵ_∞ . Průběh ϵ'' je závislý na jednotlivých relaxačních mechanismech, které různě přispívají ke ztrátám v dielektriku. [7]



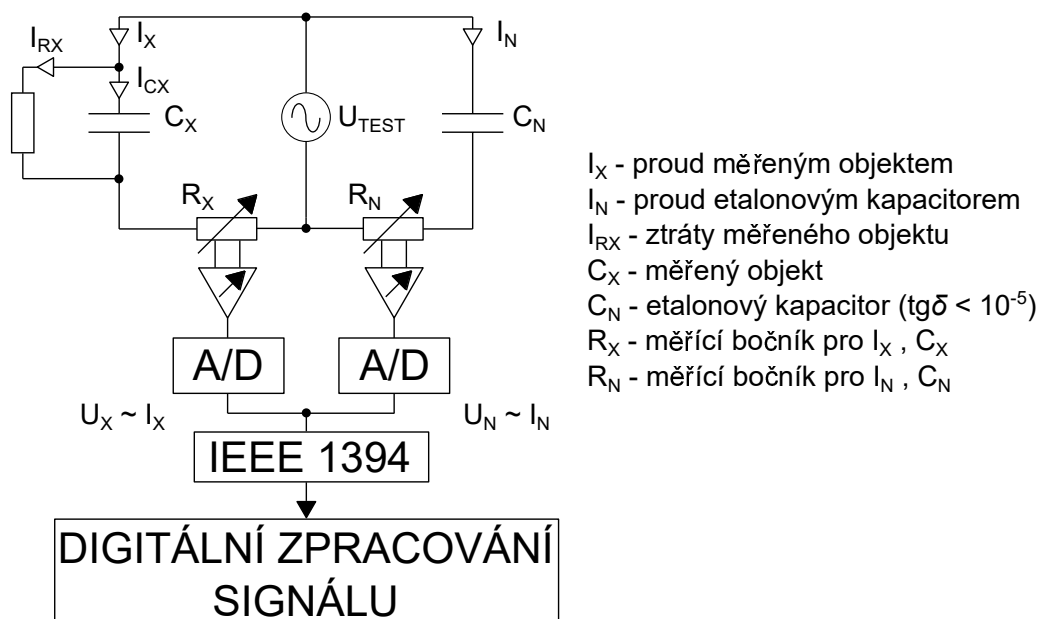
Obr. 33: Disperzní průběh složek ϵ' a ϵ'' komplexní permitivity u dielektrika se třemi relaxačními maximy; převzato z [7]

K určení $\text{tg}\delta$ a ϵ_r se používají můstkové, příp. pro vyšší frekvence rezonanční metody. Způsoby stanovení $\text{tg}\delta$, ϵ_r a odvozených veličin se zabývá norma ČSN IEC 250. [7]

Měření dielektrických vlastností

Jak již naznačuje výše uvedený text, parametry $\text{tg}\delta$ a ϵ_r byly analyzovány z hlediska napěťové a frekvenční závislosti při konstantní teplotě okolí. Použity byly dvě zkušební aparatury.

Pro měření ztrátové charakteristiky byl využit analyzátor olejů a pevných dielektrik 2830/2831 od společnosti Tettex, jenž pracuje na principu kombinovaného vektorového můstku (schéma viz obr. 34). Společně s analyzátozem byl použit elektrodový systém Tettex 2914. Pro získání relevantních dat je nutné zadat do analyzátoru tloušťku měřeného vzorku. Tloušťky jednotlivých vzorků jsou uvedeny v příloze na str. 97.



Obr. 34: Schéma zapojení použitého vektorového můstku; zdroj [42]

Rozsah měřicího napětí a podmínky při měření přehledně ukazuje tab. 6.

Tab. 6: Parametry měření ztrátové charakteristiky $\text{tg}\delta$ a ϵ_r

rozsah napětí (V)	měřicí krok (V)	frekvence (Hz)	teplota vzorků (°C)	teplota měř. elektrod (°C)
500 - 2000	250	50	23 ± 2	$30 \pm 1,5$

Pro měření frekvenčních závislostí byl použit měřicí systém Alpha-A společnosti Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG. Činnost měřicího zařízení je společně s elektrodovým systémem zobrazena na obr. 35. Podmínky měření jsou uvedeny v tab. 7.

ii.2.2 ZTRÁTOVÝ ČINITEĽ A PERMITIVITA

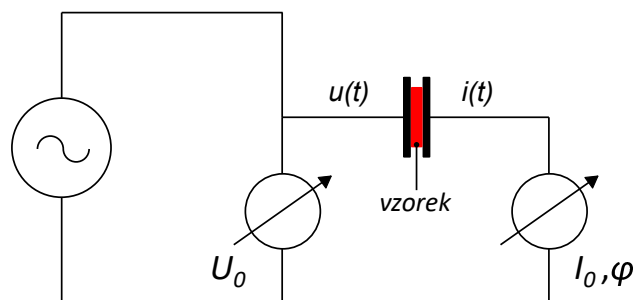


Obr. 35: Měření frekv. char. pomocí Novocontrol Alpha-A; převzato z [15]

Tab. 7: Parametry měření frekvenční charakteristiky $\text{tg}\delta$ a ϵ_r

rozsah frekvence (Hz)	měřicí napětí (V)	teplota měř. elektrod (°C)
$10^{-2} - 10^7$	1	$30 \pm 1,5$

Měřicí systém Alpha-A umožňuje analyzovat $\text{tg}\delta$ a ϵ_r v poměrně širokém frekvenčním spektru. Z toho důvodu lze metodu měření označit jako tzv. širokopásmovou dielektrickou spektroskopii. Ke stanovení parametrů $\text{tg}\delta$ a ϵ_r je, zjednodušeně řečeno, využito amplitud přiloženého zkušební napětí a proudu, pomocí kterých se stanoví komplexní impedance vzorku. Tato impedance je pak využita k určení komplexní relativní permitivity $\epsilon^*(j\omega)$ z níž se stanovují požadované parametry. [15, 43] Schéma zapojení ilustruje obr. 36.



Obr. 36: Schéma zapojení Novocontrol Alpha-A; zdroj [15, 43]

II.2.3 ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

V provozním prostředí na elektroizolační materiály působí nejrůznější mechanická namáhání. Z toho důvodu je vhodné zkoumat jejich odolnost vůči těmto mechanickým vlivům. Provádí se široké spektrum testovacích zkoušek, jež vyhodnocují např. tahové, ohybové a rázové vlastnosti. [7]

V této práci jsou vyhodnoceny pouze vlastnosti tahové.

Teorie tahových zkoušek

Tahové vlastnosti zkoumané v této práci jsou [7]:

- mez pevnosti v tahu σ_M (MPa) - maximální napětí v tahu působící na zkušební těleso. Tahové napětí při zkoušce:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{MPa}) \quad (7)$$

kde: σ ... tahové napětí (MPa),

F ... působící tahová síla (N),

A ... plocha počátečního příčného řezu testovacího tělesa (mm^2).

- poměrné prodloužení ε (-,%) - zvětšení délky vůči původní délce zkušební tělesa. Výpočet se provádí dle rov. 7:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_0}{l_0} \quad (-), \quad \varepsilon = \frac{\Delta l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (8)$$

kde: ε ... poměrné prodloužení (-,%),

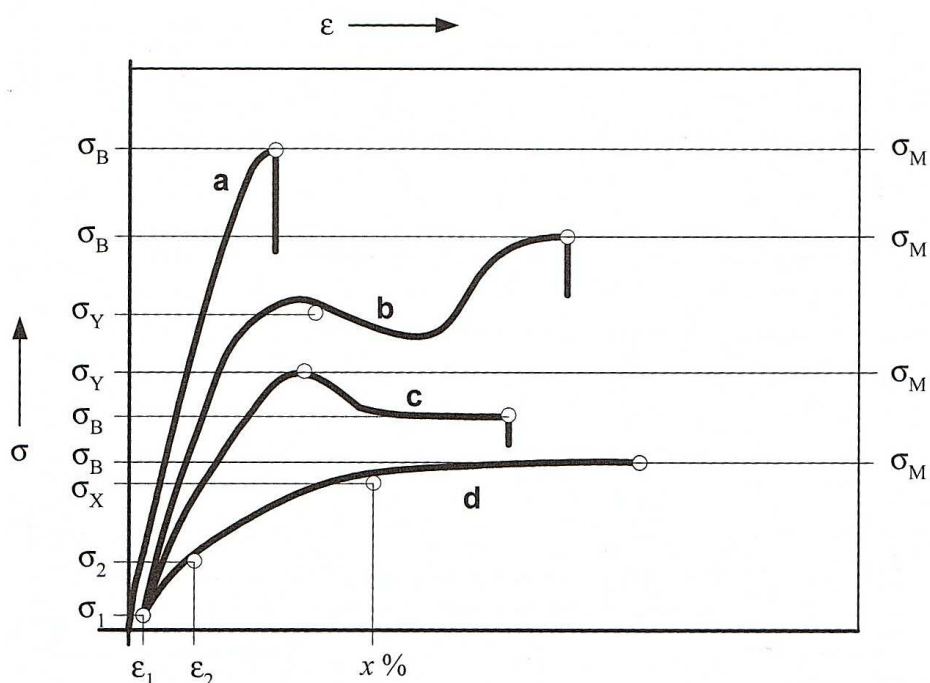
l_0 ... počáteční délka testovacího tělesa (mm),

Δl_0 ... délka testovacího tělesa po prodloužení (mm).

Významné hodnoty poměrného prodloužení:

- jmenovité poměrné prodloužení na mezi pevnosti v tahu ε_{tM} (-,%),
- jmenovité poměrné prodloužení při přetržení ε_{tB} (-,%).

Příklad získaných charakteristik ilustruje obr. 37. Křivka (a) znázorňuje křehký materiál, křivky (b) a (c) pro houževnaté materiály s mezí skluzu a křivka (d) pro houževnaté materiály bez meze skluzu. [7]



Obr. 37: Typické křivky tahové napětí/poměrné prodloužení; převzato z [7]

Tahovými vlastnostmi se zabývá norma ČSN EN ISO 527.

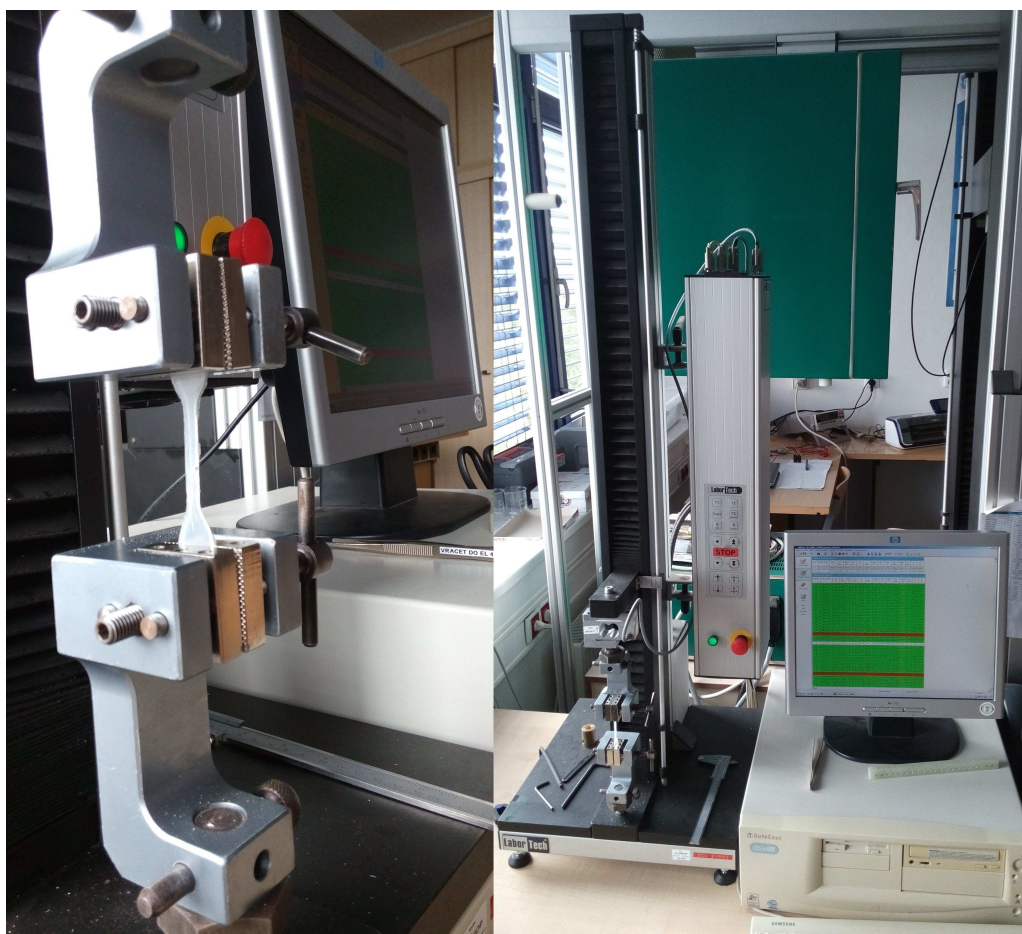
Provedení tahových zkoušek

K vyšetření tahových vlastností byla použita trhačka Labtest 3.030 od společnosti LABORTECH s.r.o. Trhačku společně s detailem upínacích čelistí ukazuje obr. 38. Rychlost oddalování čelistí byla nastavena na 5 mm/min.

Jelikož u malého množství testovacích vzorků došlo při výrobě k nedokonalému odlití (viz str. 37), či ke vzniku jiných nehomogenit, bylo nutné příslušná měření ignorovat. Jednalo se o vzorky:

Tab. 8: Přehled vyřazených testovacích vzorků dogbone

1 hm% Al_2O_3	vz. č. 5	3 hm% SiO_2	vz. č. 5	ČISTÁ SÉRIE	vz. č. 4
5 hm% Al_2O_3	vz. č. 5	5 hm% SiO_2	vz. č. 4		



Obr. 38: Ukázka použitého elektromechanického zkušebního stroje Labtest 3.030

Pro určení tahového napětí σ_M dle rov. 7 (str. 47) bylo nezbytné stanovit pro každý testovaný vzorek plochu počátečního příčného řezu A . Tyto plochy byly určeny pomocí posuvného měřítka a jsou uvedeny v příloze na str. 98.

Dle rov. 8 je nutné pro vyhodnocení poměrného prodloužení ε určit počáteční délku testovacího tělesa l_0 . Tato délka byla stanovena jako počáteční vzdálenost upínacích čelistí a byla rovna 50 mm, což je v souladu s již zmíněnou technickou normou.

Část III

DOSAŽENÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

ANALÝZA ABSORPČNÍCH A RESORPČNÍCH PROUDŮ

III.1.1 VNITŘNÍ REZISTIVITA A POLARIZAČNÍ INDEXY

Pomocí dat získaných měření absorpčního proudu bylo možné, dle metodiky na str. 39 a 41, stanovit velikost vnitřní rezistivity a polarizačních indexů. Vypočtené hodnoty jsou zobrazeny v tab. 9 a odpovídají aritmetickému průměru hodnot tří vzorků daného materiálu a plnění. Průměrovány byly i hodnoty u RRK, $\text{tg}\delta$ atd. Grafické znázornění vypočtených hodnot poskytují obr. 39 a 40 (str. 52 a 53).

Tab. 9: Přehled hodnot vnitřní rezistivity a polarizačních indexů

materiál	plnění (hm%)	$\rho_V \times 10^{13}$ ($\Omega \cdot \text{m}$)	p_{i1} (-)	p_{i10} (-)
ČISTÁ SÉRIE	-	8,98	1,85	1,8
Al_2O_3	1	4,53	2,2	2,09
	3	3,12	2,46	2,98
	5	2,73	2,75	4,55
SiO_2	1	9,34	2,52	2,69
	3	3,92	2,65	2,81
	5	3,91	3,25	4,45
MgO	1	14,4	2,36	2,94
	3	8,39	2,31	3,21
	5	6,78	2,35	3,56

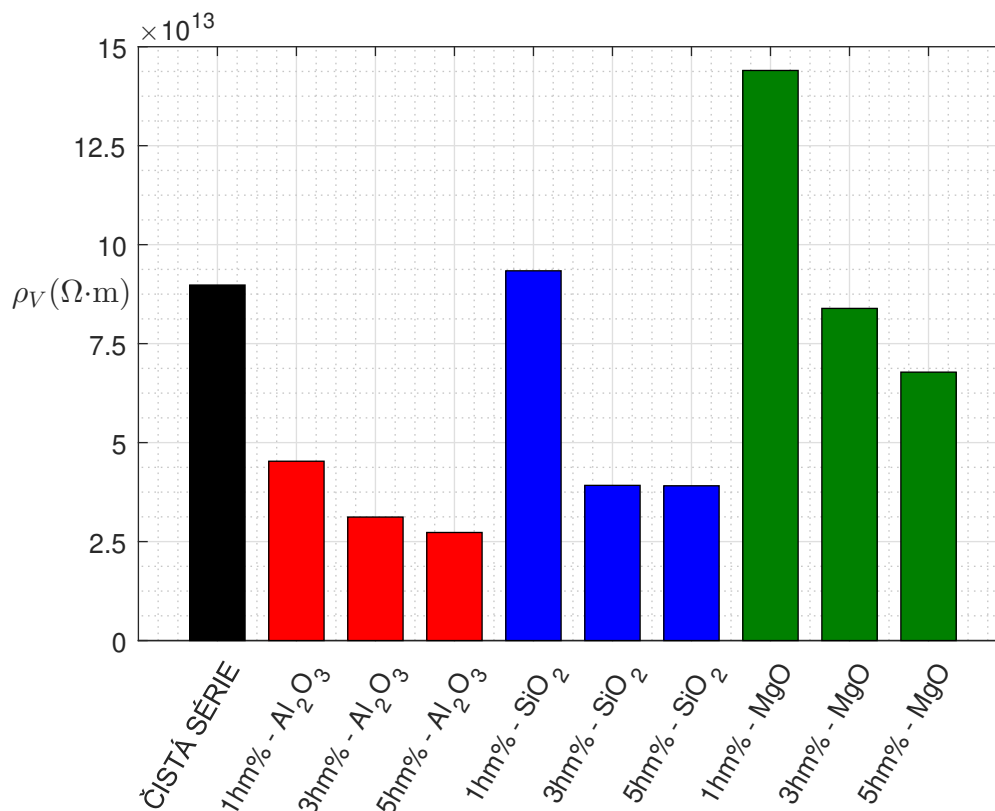
Z uvedených hodnot a grafů lze pozorovat několik trendů:

a) vnitřní rezistivita ρ_V

- při plnění materiálem Al_2O_3 je ρ_V nepříznivě ovlivněna a s rostoucím podílem Al_2O_3 se dále neúměrně snižuje,
- nízké plnění materiálem SiO_2 může mírně zvýšit ρ_V , nicméně vyšší plnění degradují ρ_V zhruba na poloviční velikost,

iii.1.1 VNITŘNÍ REZISTIVITA A POLARIZAČNÍ INDEXY

- nejvyšší hodnoty ρ_V dosahuje EP plněná 1 hm% materiálu **MgO**. V tomto případě se zvýšila ρ_V o 60 % vůči hodnotě čisté série. Plnění 3 hm% MgO vykazuje mírně nižší hodnotu ρ_V oproti EP bez nanopl-
niv. Nejvyšší plnění MgO již projevuje významnější snížení ρ_V .

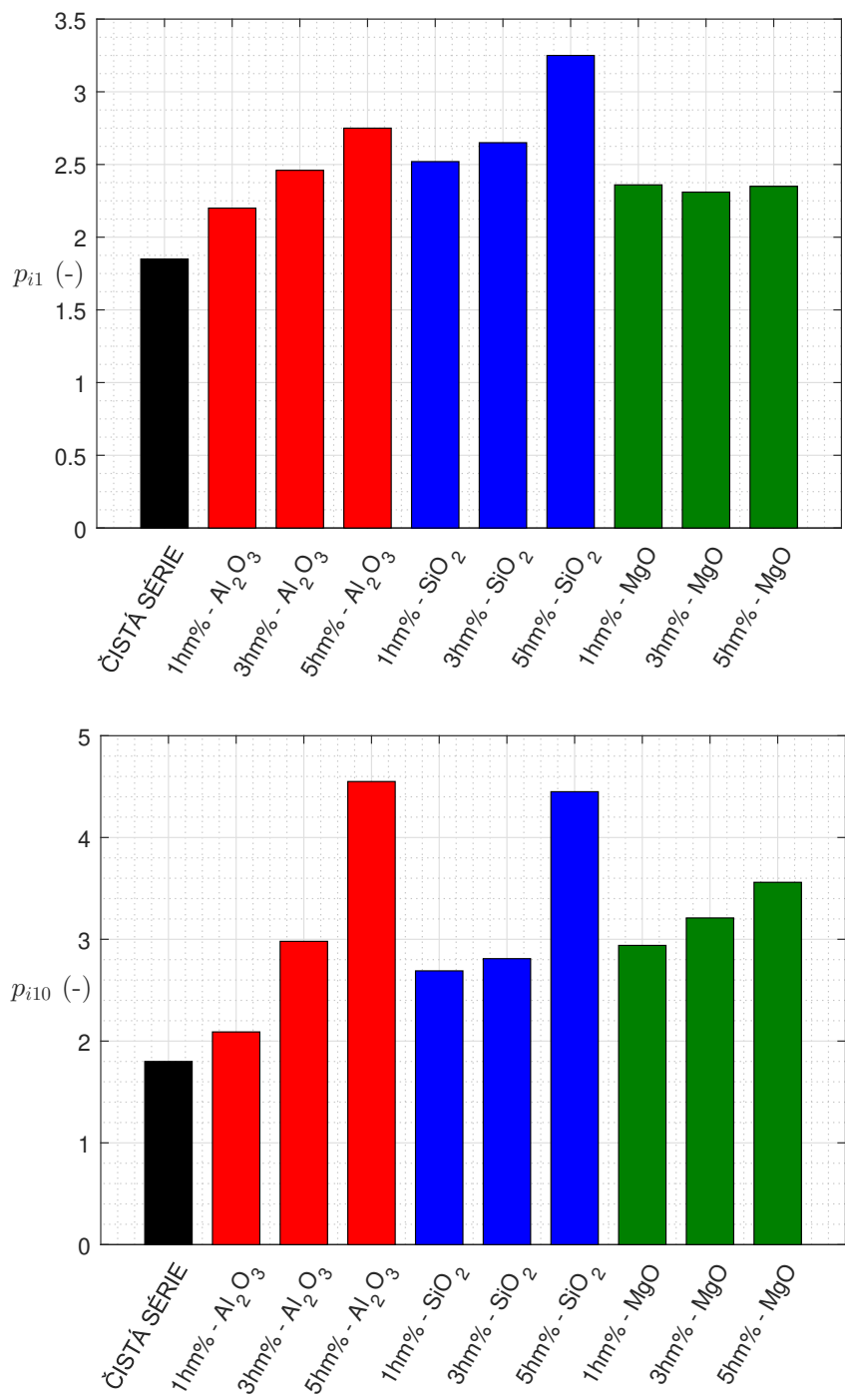


Obr. 39: Porovnání vnitřní rezistivity ρ_V všech testovaných sérií

b) polarizační indexy p_{i1} a p_{i10}

- s vyšší koncentrací **Al₂O₃** se téměř lineárně zvyšuje p_{i1} . U p_{i10} je zvýšení nelineární. Plnění 5 hm% vykazuje nejvyšší hodnoty p_{i10} ze všech testovaných sérií,
- materiál **SiO₂** v 1 a 3 hm% plnění dosahuje u p_{i1} hodnot 2,52 a 2,65. Tyto hodnoty jsou pro p_{i10} jen mírně vyšší. Nejvyšší testované plnění SiO₂ projevuje nejvyšší p_{i1} a zároveň p_{i10} srovnatelný s 5 hm% Al₂O₃,
- všechna plnění materiálu **MgO** vykazují téměř stejnou velikost p_{i1} . Ta se v průměru pohybuje kolem hodnoty 2,34. Zvyšování koncentrace MgO vede k mírnému zvětšování p_{i10} .

iii.1.1 VNITŘNÍ REZISTIVITA A POLARIZAČNÍ INDEXY



Obr. 40: Zobrazení hodnot jednodominutového a desetiminutového PI

III.1.2 REDUKOVANÉ RESORPČNÍ KŘIVKY

Na základě naměřených hodnot resorpčního proudu byly pomocí rov. 3 a rov. 4 (str. 40) stanoveny průběhy RRK daných testovaných sérií. Pro vytvoření RRK byl zvolen interval transformačních mezí v rozsahu 15 až 300 sekund. Díky tomuto intervalu a stanovenému časovému kroku měření je každá RRK tvořena 95 body. Určení koeficientů směrnicového tvaru lineárních náhrad bylo provedeno pomocí SW prostředí MATLAB. Vypočtené koeficienty jsou uvedeny v tab. 10.

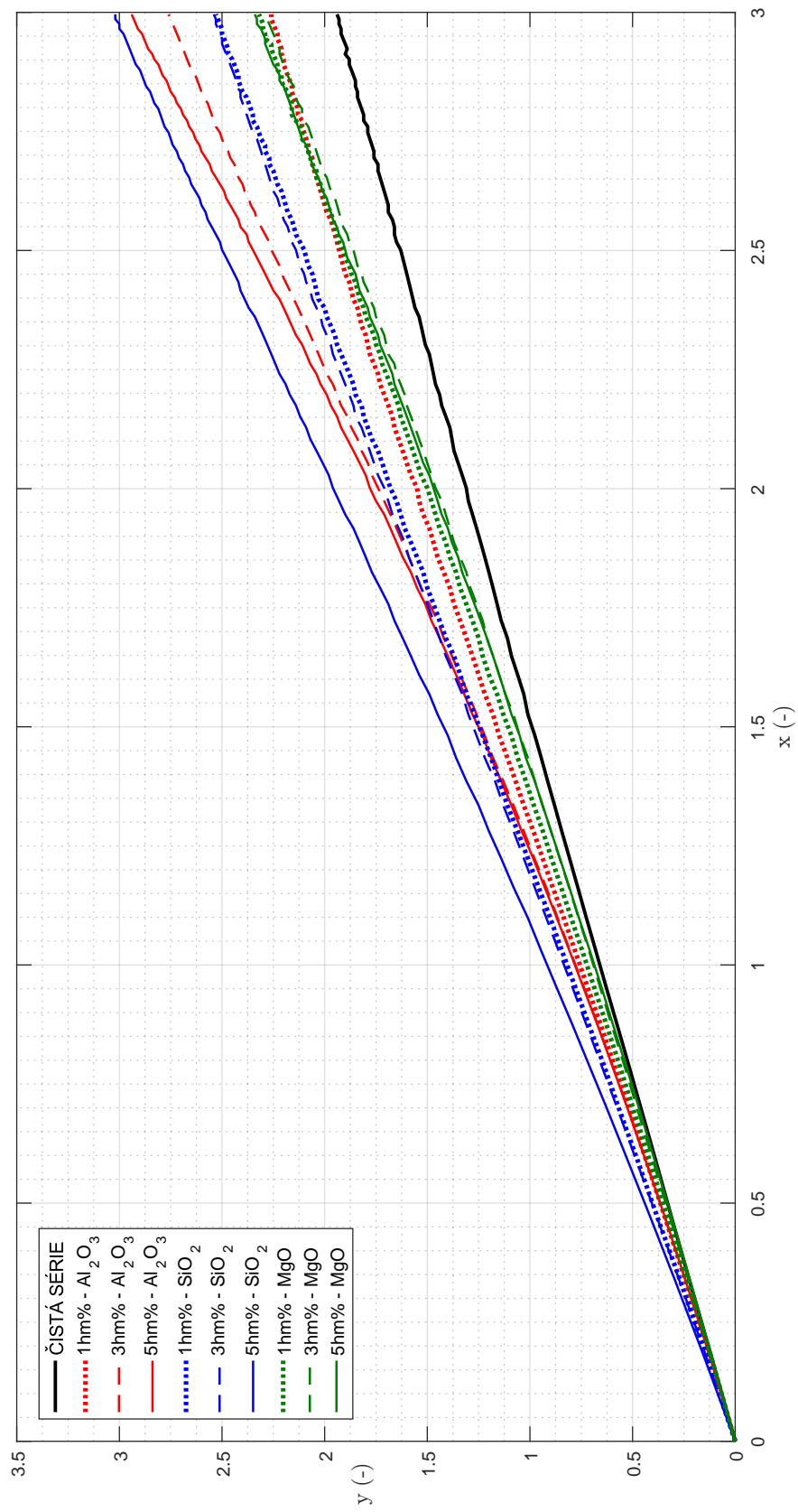
Tab. 10: Výčet směrnicových tvarů lineárních náhrad jednotlivých RRK

materiál	plnění (hm%)	směrnicový tvar lineární náhrady
ČISTÁ SÉRIE	-	$y = 0.65x + 0.015$
Al ₂ O ₃	1	$y = 0.76x + 0.011$
	3	$y = 0.97x - 0.18$
	5	$y = 1.04x - 0.25$
SiO ₂	1	$y = 0.85x - 0.03$
	3	$y = 0.86x - 0.014$
	5	$y = 1.04x - 0.113$
MgO	1	$y = 0.79x - 0.064$
	3	$y = 0.78x - 0.09$
	5	$y = 0.81x - 0.12$

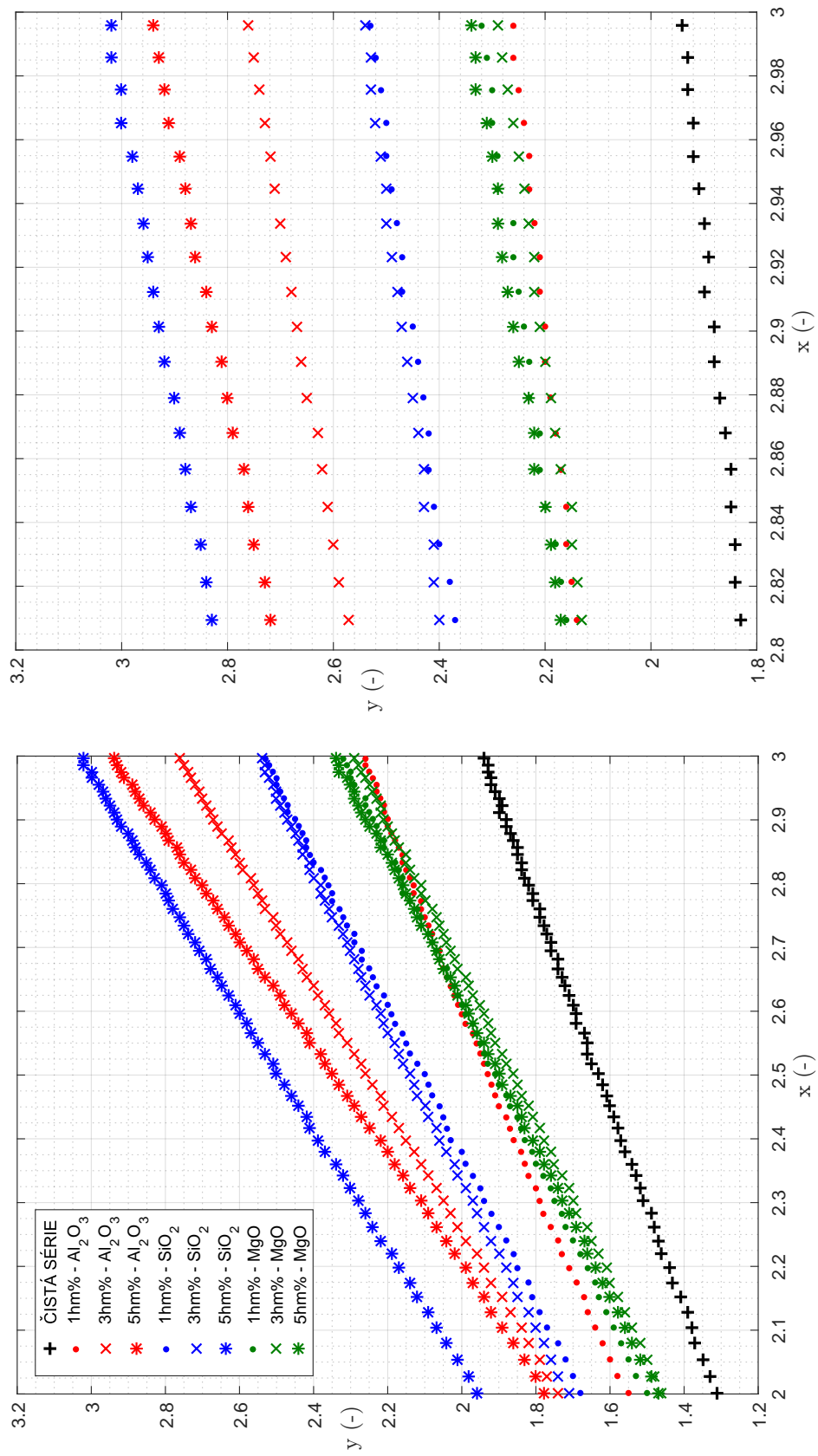
Grafické znázornění RRK a samotných lineárních náhrad je uvedeno na str. 55 až 58. Pro snazší přehlednost jsou RRK na str. 55 zobrazeny spojitým trendem.

Na základě uvedených směrnicových tvarů a grafů je možné vyvodit:

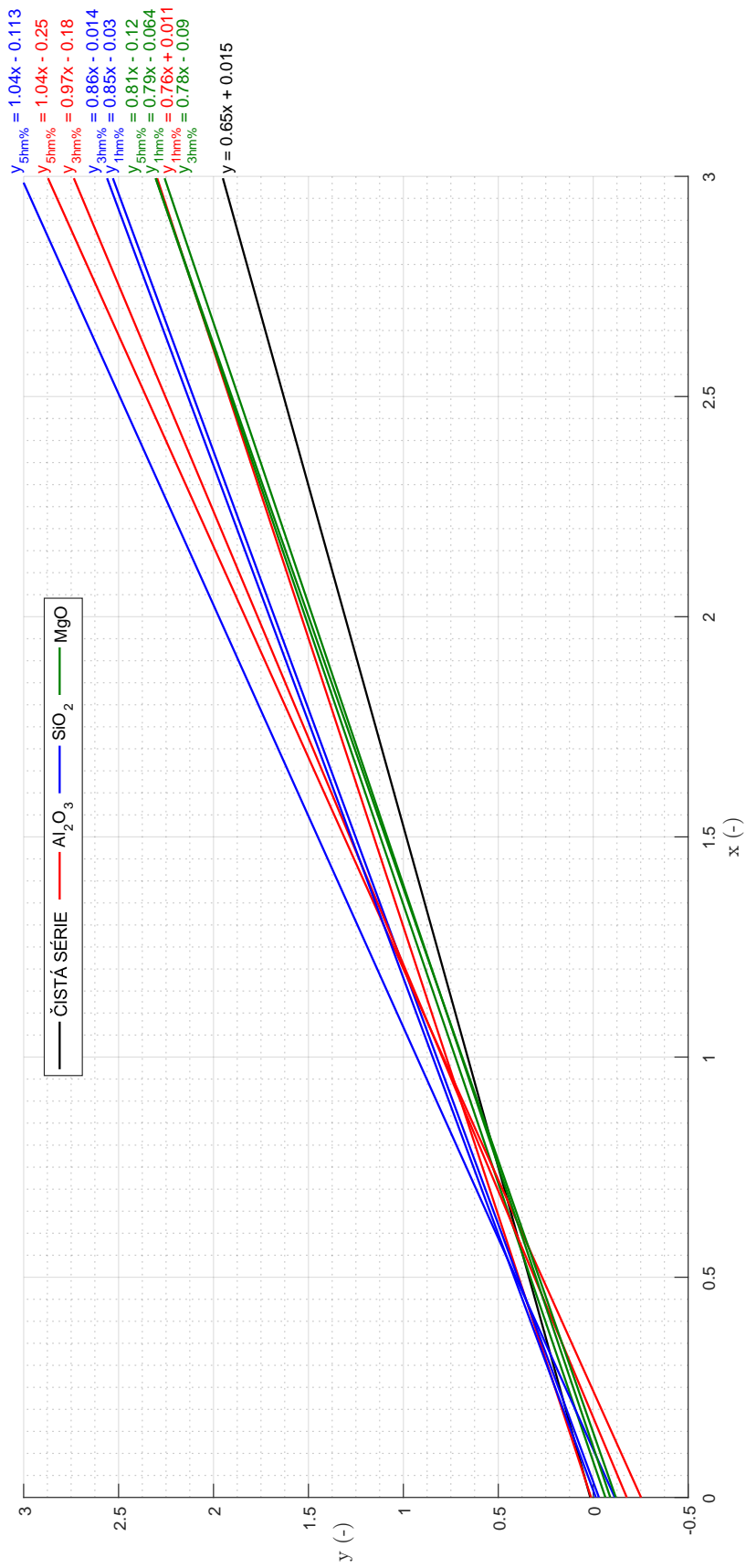
- nejlepších vlastností dosahují nejvyšší plnění materiálů Al₂O₃ a SiO₂ a dále 3 hm% plnění Al₂O₃,
- následující lineární náhrady 1 a 3 hm% plnění SiO₂ dosahují velmi podobných hodnot směrnicových koeficientů,
- nejmenší vliv na strmost lineárních náhrad je pozorovatelný u 1 hm% plnění Al₂O₃ a zároveň u všech plnění materiálu MgO.



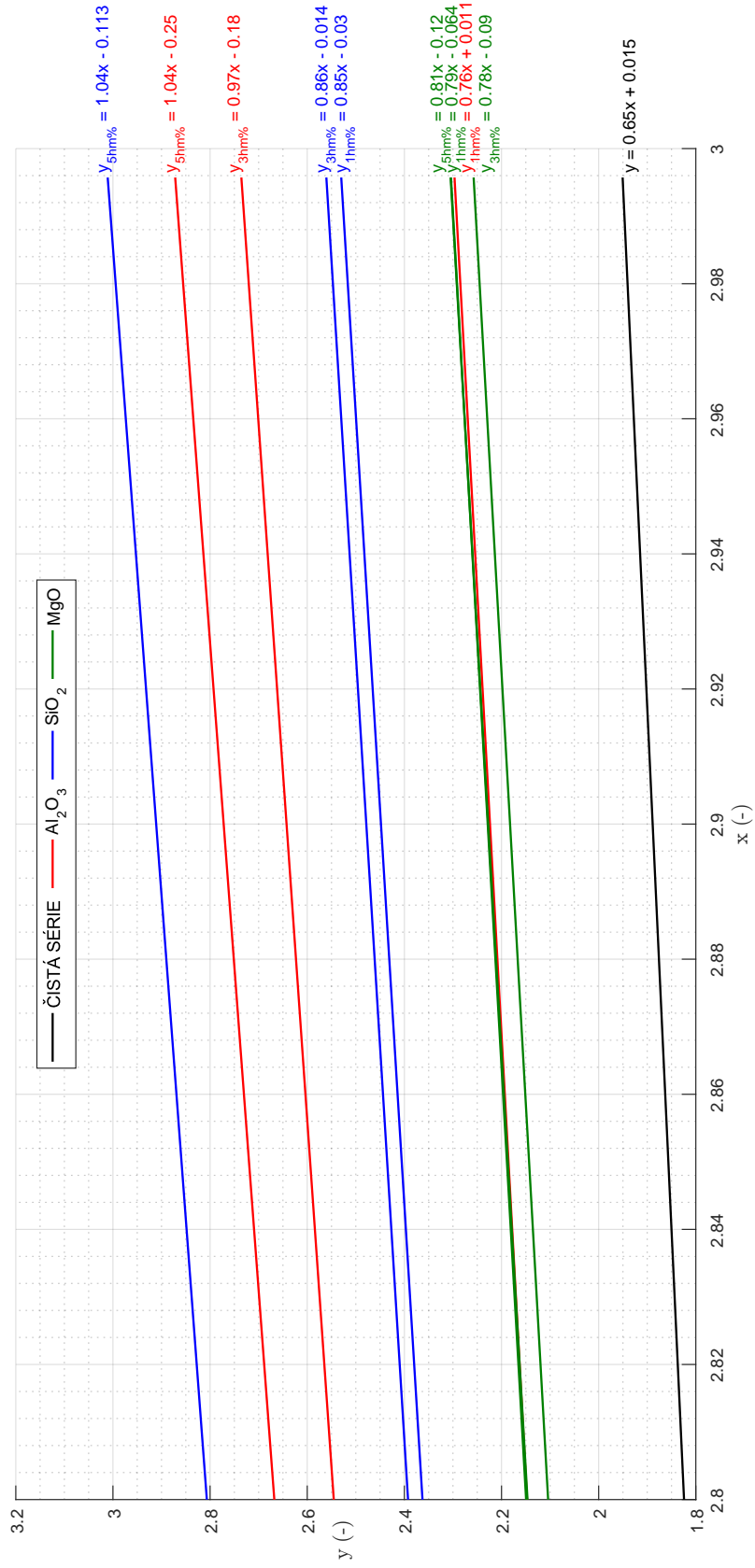
Obr. 41: Ukázka redukovaných resorpčních křivek RRK



Obr. 42: Detailní ukázka redukovaných resorpčních křivek RRRK



Obr. 43: Ukázka lineárních náhrad RRR včetně příslušných směrnicových tvarů přímek



Obr. 44: Detailní ukázka lineárních náhrad RRK včetně příslušných směrníkových tvarů průmek

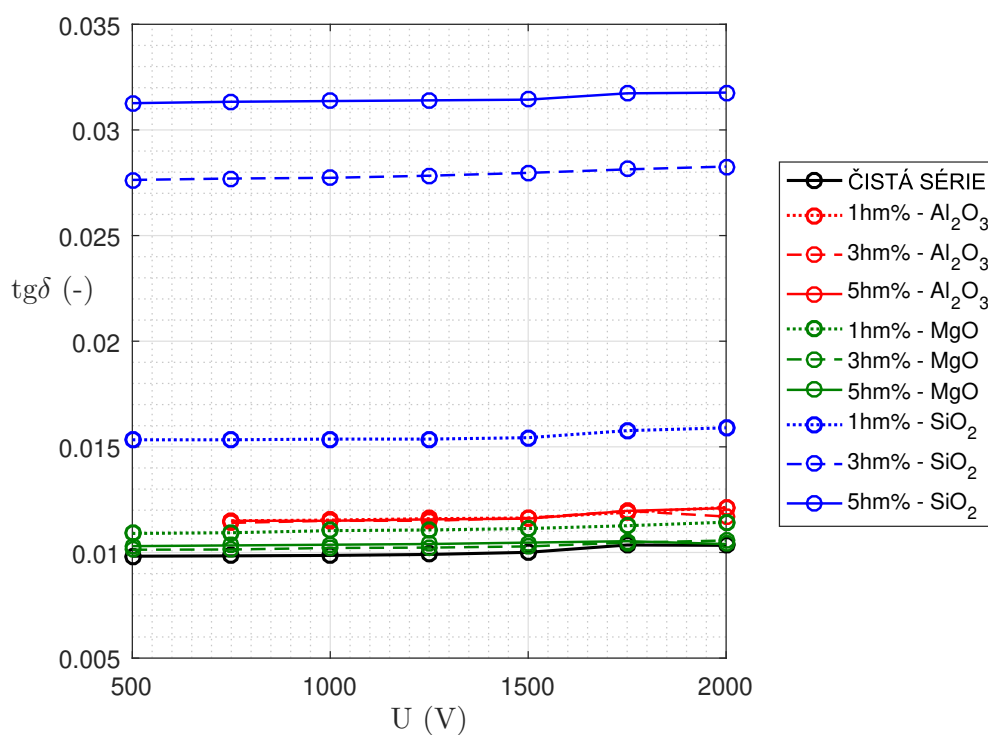
iii.2

ZTRÁTOVÝ ČINITEL A PERMITIVITA

Uvedený obr. 45 poskytuje informaci o průběhu napěťové závislosti $\text{tg}\delta$ všech testovaných sérií. Tvar těchto průběhů odpovídá teorii na str. 42. Uvedené hodnoty odpovídají aritmetickému průměru hodnot tří vzorků daného materiálu a plnění.

Je patrné, že nejvyšších hodnot $\text{tg}\delta$ nabývají vzorky s přidavkem nanoplňniva SiO_2 , přičemž $\text{tg}\delta$ se u tohoto materiálu zvyšuje s vyšším obsahem plniva.

Zkušební můstek se nepodařilo vyvážit u vzorků s Al_2O_3 při napětí 500 V.



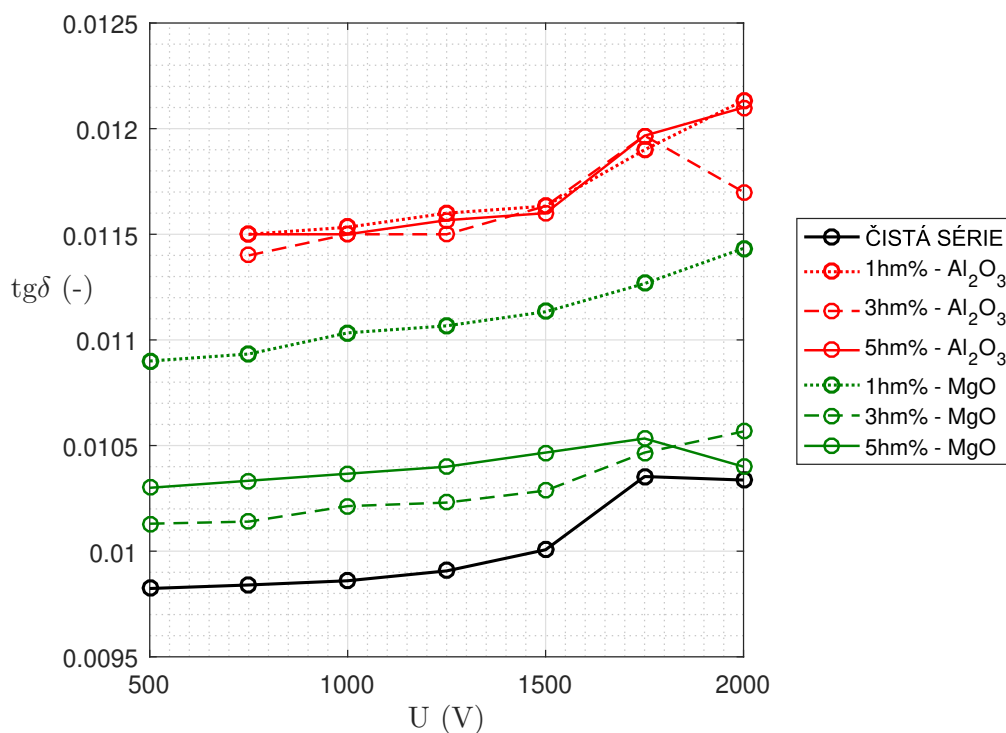
Obr. 45: Napěťová závislost $\text{tg}\delta$ všech testovaných sérií

Pro posouzení výsledků čisté série a ostatních materiálů je vhodnější obr. 46, který poskytuje detailní pohled na tyto série.

Zde lze u materiálu Al_2O_3 pozorovat zajímavý průběh $\text{tg}\delta$, který je navzdory různému obsahu plnění téměř stejný v rozsahu 750 až 1750 V. Odlišné chování vykazuje 3 % plnění při napětí 2000 V.

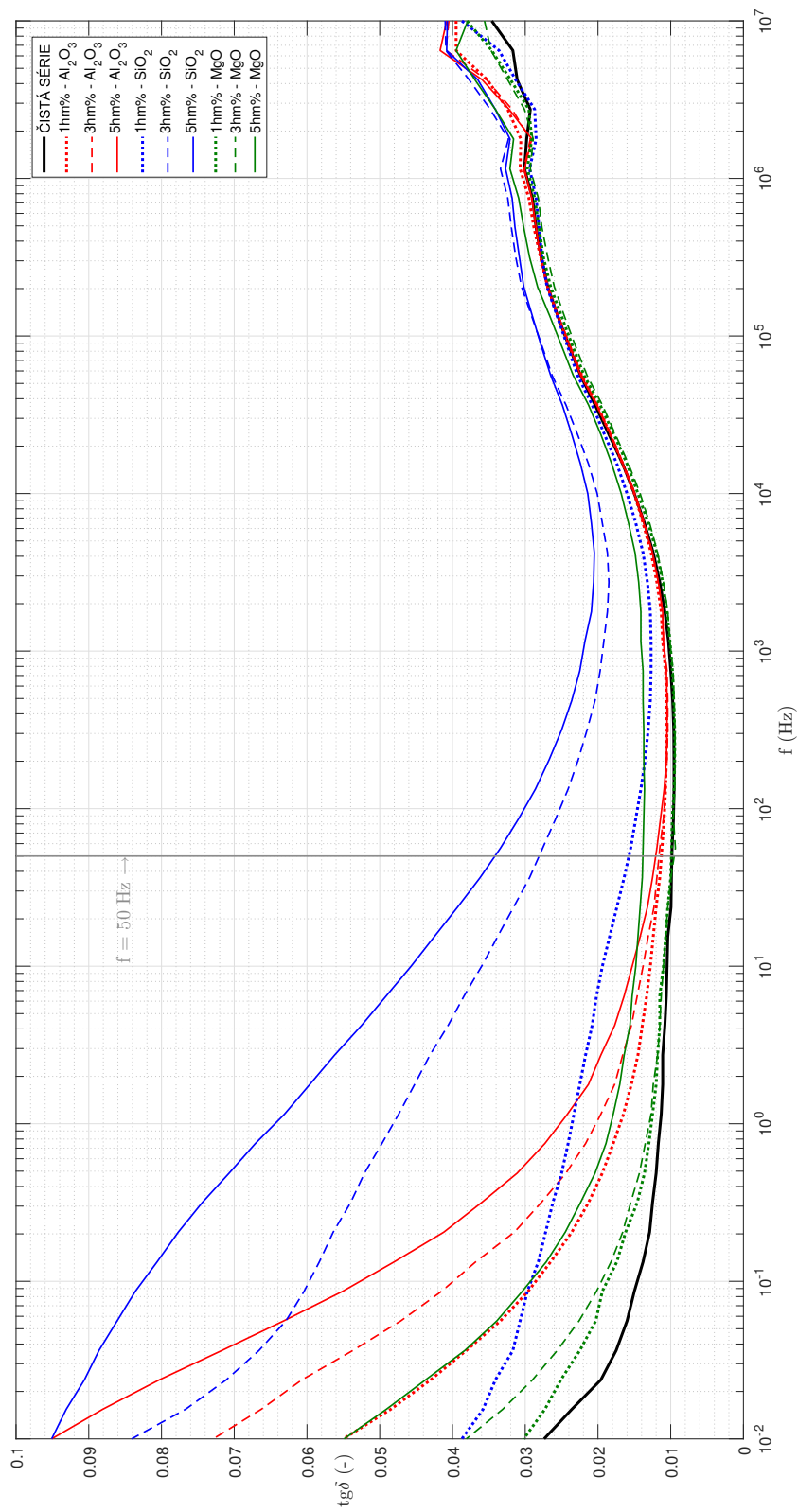
Za poměrně překvapivé lze označit vyšší hodnoty $\text{tg}\delta$ pro 1 % plnění materiálu MgO, oproti plněním 3 a 5 %. Plnění 1 a 3 % jsou si tvarem průběhu značně podobná. Lze tedy předpokládat, že v rozsahu 1 až 3 % plnění s vyšším přídatkem MgO $\text{tg}\delta$ klesá, a od určité hodnoty ≥ 3 % opět roste. Zajímavé je i neočekávané chování 5 % MgO při napětí 2000 V. Ze všech zkoumaných materiálů se ke zjištěným hodnotám $\text{tg}\delta$ čisté série nejvíce přibližují 3 a 5 % plnění částicemi MgO.

Čistá série se v rozmezí od 500 až do 1500 V hodnotami $\text{tg}\delta$ téměř lineárně přibližuje na hodnotu 0,01 a poté vzroste na hodnotu 0,01035.

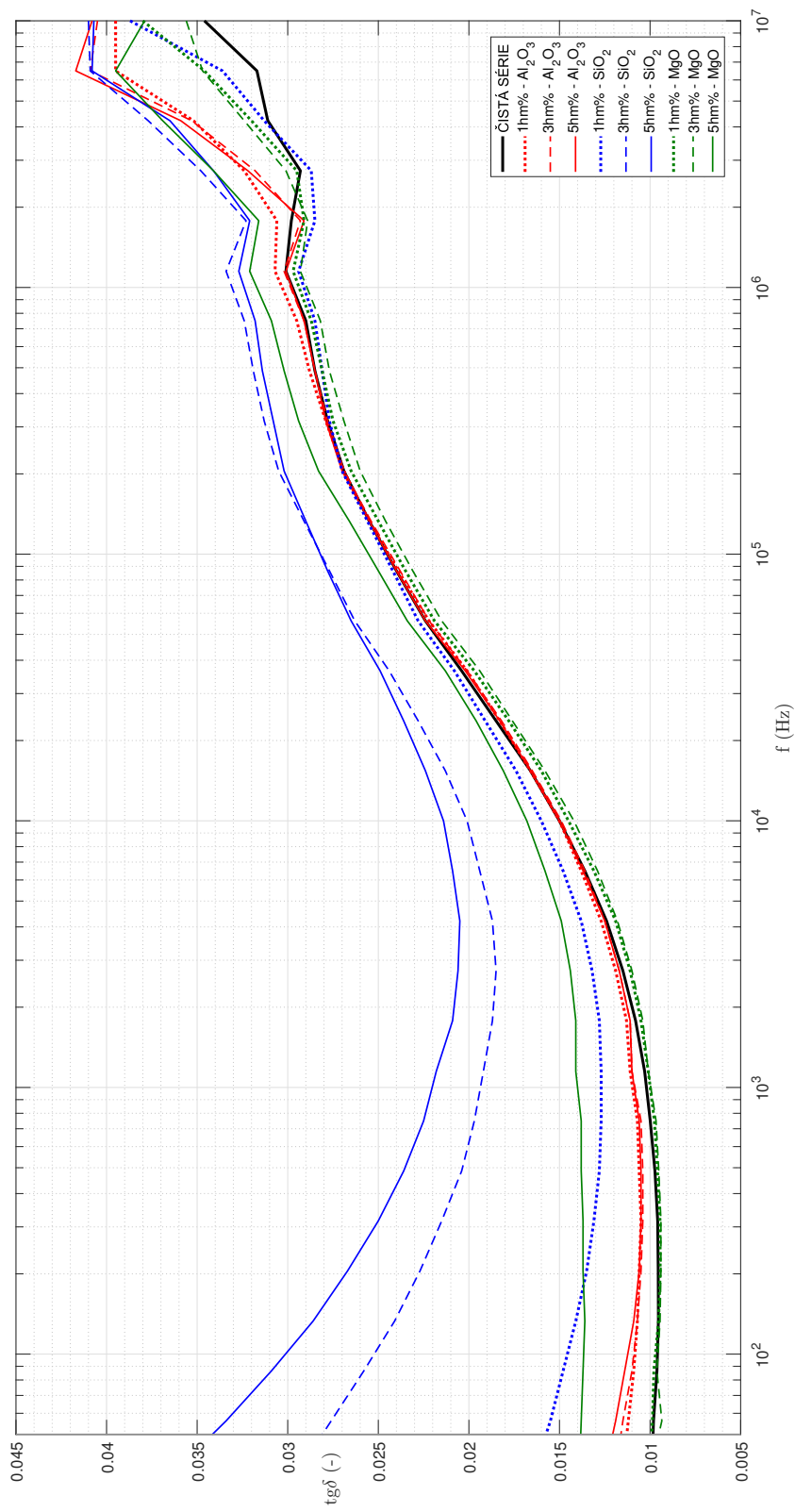


Obr. 46: Detailní napěťová závislost $\text{tg}\delta$ (bez SiO_2)

Frekvenční charakteristiky jsou zobrazeny v plném rozsahu měření na str. 61. Pro přehlednost jsou frekv. char. znázorněny spojitým trendem (ten vždy prochází 49 body měření). Detailní pohled na frekv. záv. $\text{tg}\delta$ je uveden na str. 62.



Obr. 47: Frekvenční charakteristika ztrátového činitele



Obr. 48: Detailní frekvenční charakteristika ztrátového činitele (od 50 Hz)

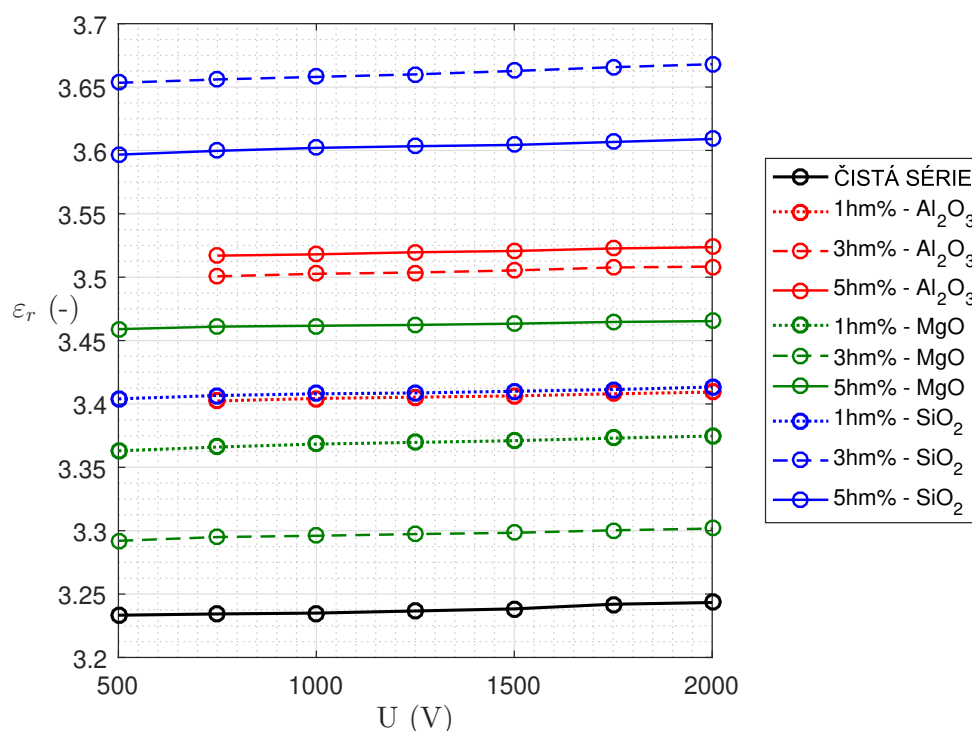
Z obr. 47 a 48 lze vyvodit několik faktů.

Především je možné spatřit oblast lokálního minima, která se různě pohybuje dle materiálového plnění. Lze tvrdit, že čím vyšší je v EP koncentrace nanočástic některého z pozorovaných materiálů, tím užší je oblast lokálního minima. Pro čistou sérii je tedy tato oblast nejširší a pohybuje se v rozsahu frekvencí cca 1 Hz až 1 kHz. Ztrátový činitel čisté série je v této oblasti roven přibližně $\text{tg}\delta = 0,012$. Při použití nanoplniv dochází, především v oblastech nízkých frekvencí, ke zvýšení $\text{tg}\delta$ a zúžení oblasti lokálního minima. Maximální hodnota ztrátového činitele byla u čisté série naměřena při frekvenci 10 MHz a je rovna $\text{tg}\delta = 0,0346$.

Hodnocení frekv. char. $\text{tg}\delta$ jednotlivých materiálů je následující:

- a) U materiálu Al_2O_3 lze pozorovat trend, kdy s rostoucím koncentrací nanočástic v EP dochází v oblasti NF k růstu $\text{tg}\delta$ a zmenšování oblasti lokálního minima. Zajímavé je i zvýšení $\text{tg}\delta$ za oblastí 2 MHz, kdy se vůči čisté sérii zvýší o cca 0,005 až 0,006 při $f = 10$ MHz;
- b) Nejnepříznivěji byl $\text{tg}\delta$ ovlivněn plněním 3 a 5 hm% materiálu SiO_2 , neboť u těchto byl zjištěn nejvyšší $\text{tg}\delta$ společně s nejužší oblastí lokálního minima. Nejnižší plnění SiO_2 vykazuje relativně výrazné zlepšení (především v rozsahu cca 10 kHz až 5 MHz), avšak stále dosahuje poměrně vyšší hodnoty $\text{tg}\delta$. Použití nižších plnění SiO_2 se tak stává diskutabilním, avšak jistou možností zlepšení nabízí povrchová úprava nanočástic SiO_2 , která je předmětem zkoumání v části IV (str. 72);
- c) Na frekv. char. $\text{tg}\delta$ nanokompozitů s plněním MgO lze pozorovat nejmenší zúžování oblasti lokálního minima. Nejvyšší hodnoty $\text{tg}\delta$ vykazuje nejvyšší testované plnění, které se k hodnotám čisté série blíží jen v úzkém spektru frekvencí. Nejlépe lze hodnotit 1 a 3 hm% plnění, která od cca 1 Hz do 3 MHz poměrně věrně kopírují frekvenční charakteristiku čisté série. Zároveň tyto testovací série projevují od cca 1 kHz do 2 MHz nepatrné snížení $\text{tg}\delta$.

Závislost relativní permitivity na napětí ukazuje obr. 49. Všechny materiály, mimo Al_2O_3 v oblasti 500 V, projevují v daném napěťovém rozsahu mírný lineární růst. Nejvyšších hodnot dosahují 3 a 5 % plnění SiO_2 a poté Al_2O_3 ve stejných plněních. Dalo by se očekávat, že obdobným způsobem se tato plnění budou chovat i u materiálu MgO , nicméně 3 % plnění je na mnohem nižší úrovni, pod relativně zajímavou oblastí $\varepsilon_r \approx 3,36$ až $3,41$, v níž se vyskytují 1 % plnění všech testovaných materiálů.

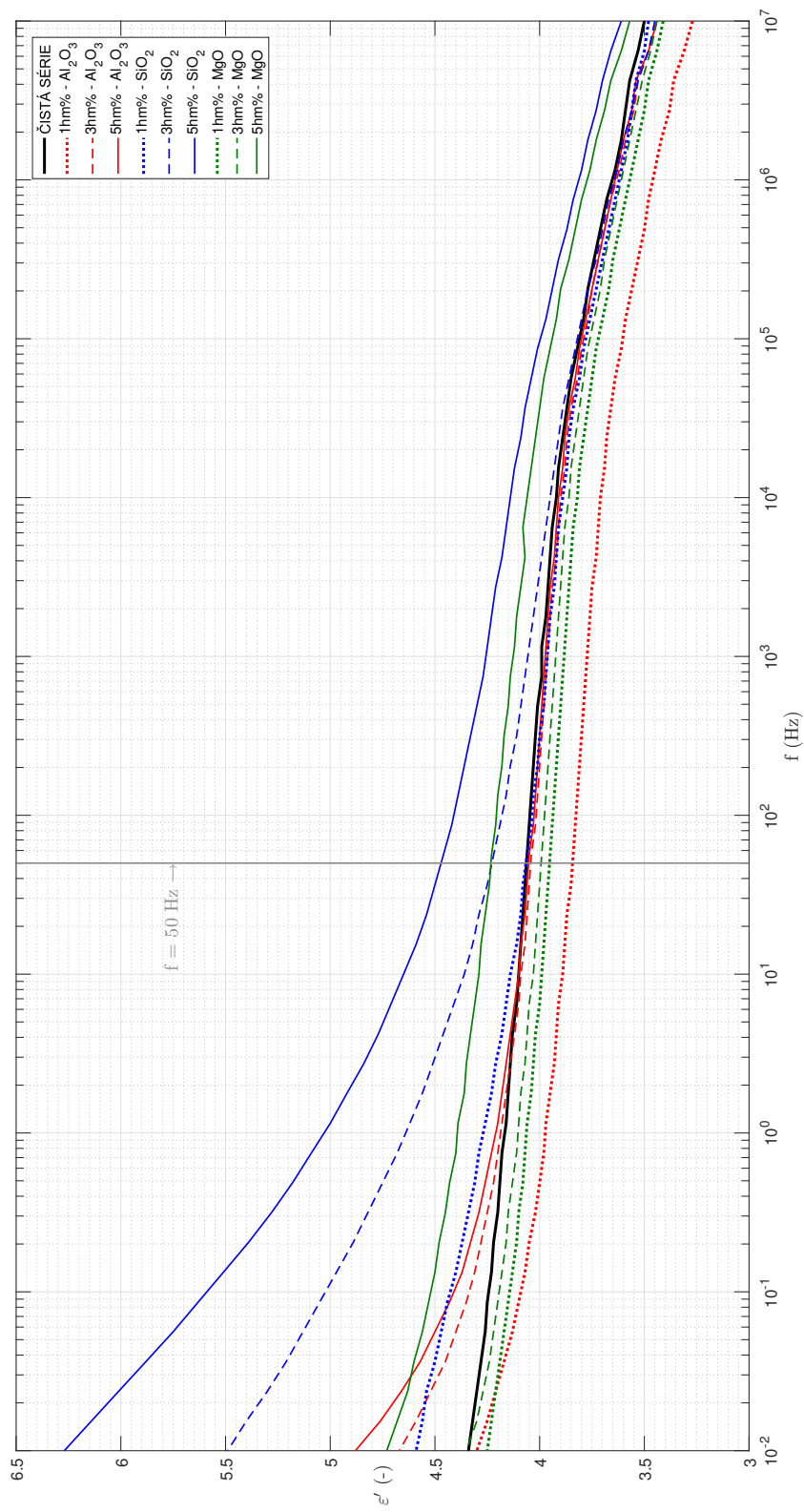


Obr. 49: Napěťová závislost relativní permitivity

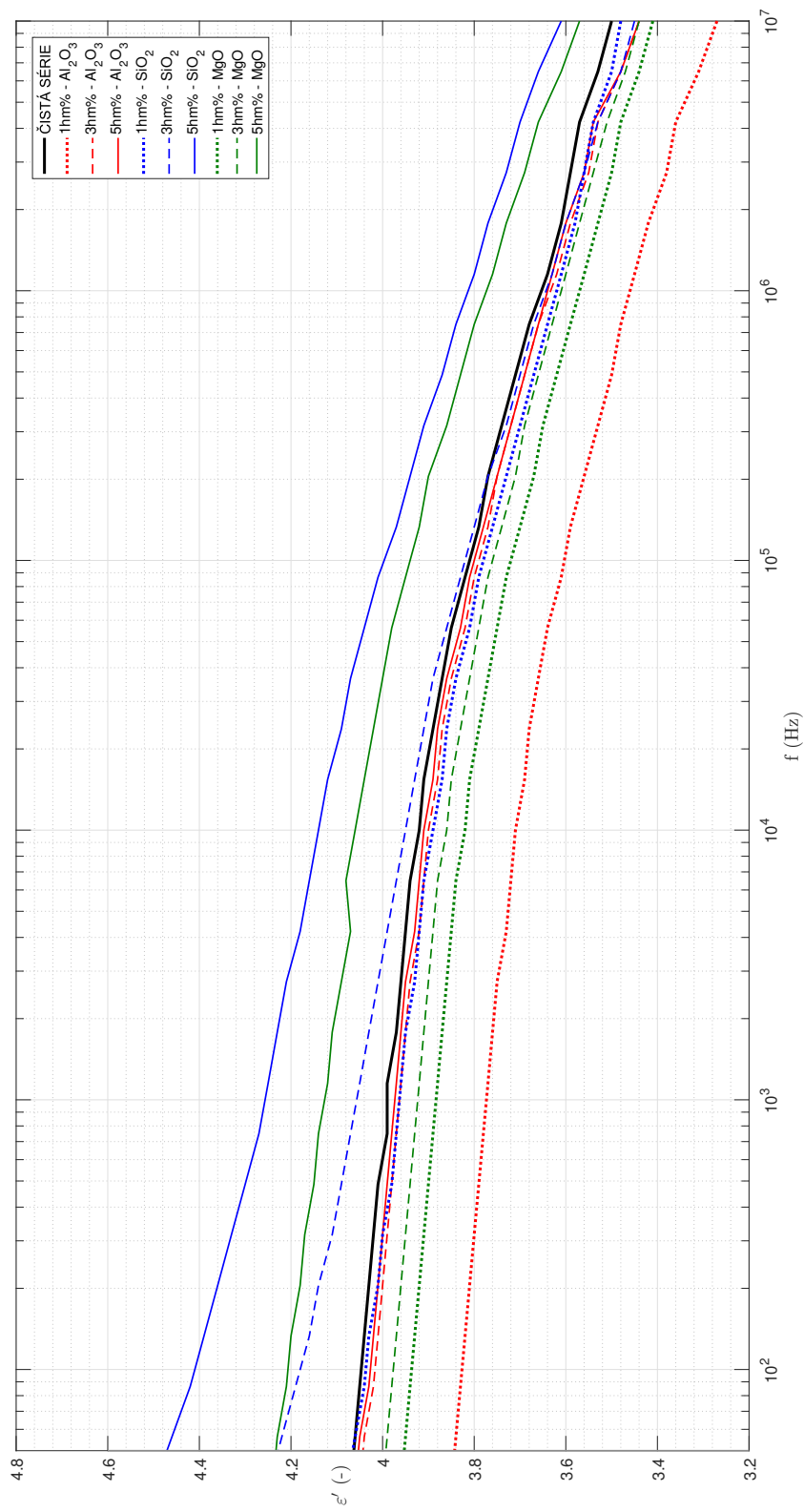
Celá frekvenční závislost relativní permitivity je zobrazena obr. 50. Z grafu je patrné, že relativní permitivita má v celém měřeném frekvenčním spektru klesající charakter.

Nejvyšších hodnot ε' dosahují vyšší plnění materiálu SiO_2 , které v oblasti nízkých frekvencí vykazují poměrně strmý pokles ε' až do frekvence 50 Hz, následovaný již mírnějším poklesem až do frekvence 10 MHz. Obdobný strmý pokles je v NF pozorovatelný u vyšších plnění materiálu Al_2O_3 . Detailní pohled na frekvenční charakteristiku poskytuje obr. 51.

Další komentář k hodnocení relativní permitivity je na str. 67.



Obr. 50: Frekvenční charakteristika relativní permitivity všech testovacích sérií



Obr. 51: Detail frekvenční charakteristiky relativní permitivity (od 50 Hz)

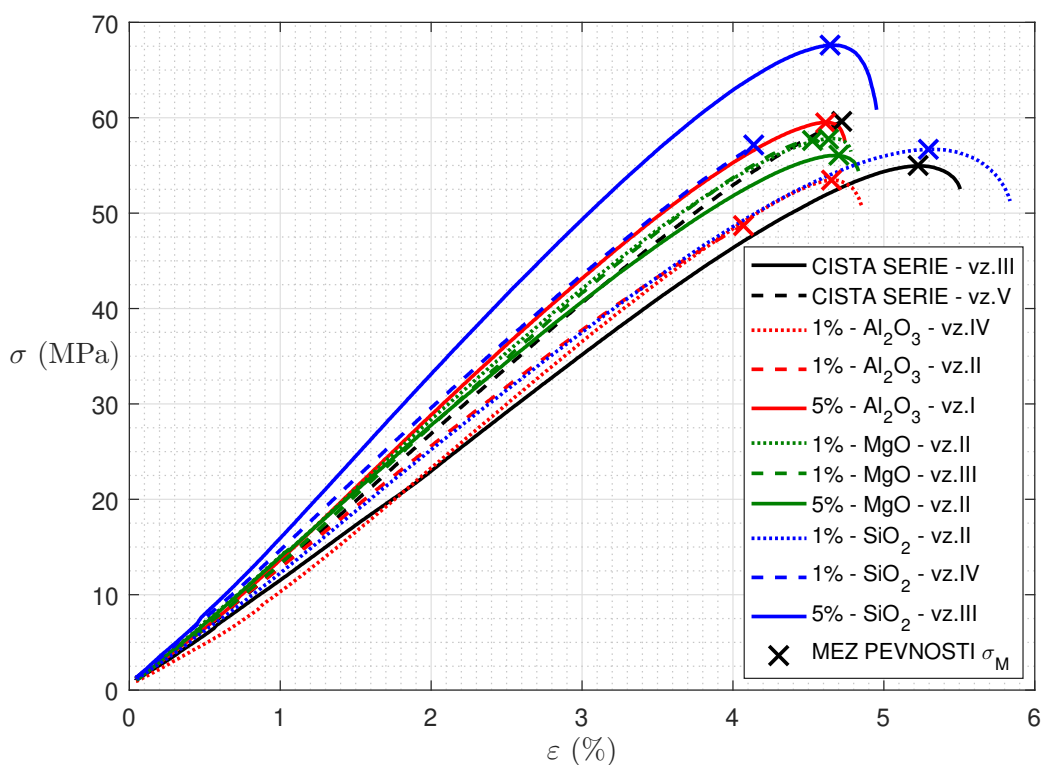
Z výše uvedených obr. 50 a 51 lze pro jednotlivé materiály vyvodit následující:

- a) Nízká plnění materiálem Al_2O_3 mohou mírně snížit relativní permitivitu. Toto snížení je poměrně rovnoměrné od frekvence 1 Hz do 10 MHz. Zároveň se jedná o nejméně významné snížení ze všech zkoumaných materiálů. Vyšší plnění od frekvence 1 Hz nevykazují žádné výrazné změny oproti vzorkům bez nanoplňiv;
- b) Zanedbatelný vliv je od cca 10 Hz pozorovatelný i u nejnižšího plnění materiálu SiO_2 . Kromě výše popsaného strmého poklesu v NF oblasti u plnění 3 a 5 hm% lze u tohoto materiálu předpokládat jistý trend. Z grafů je patrné, že 3 % plnění má od jisté frekvence (cca 10 kHz) již zanedbatelný vliv. Zároveň se s rostoucí frekvencí snižuje i vliv nejvyššího plnění SiO_2 . Z toho lze vyvodit domněnku, že při vysoké frekvenci (jednotky až desítky GHz) bude i nejvyšší plnění projevovat zanedbatelný vliv vůči ϵ' , případně bude mít tendenci ji snižovat;
- c) Nízké a střední plnění materiálu MgO vykazuje v celém měřeném spektru frekvencí jen zanedbatelný, mírně degradující, vliv na ϵ' . Naopak nejvyšší 5 % plnění projevuje mírné zvýšení ϵ' , které však s rostoucí frekvencí postupně klesá, a blíží se tak hodnotám čisté série.

iii.3

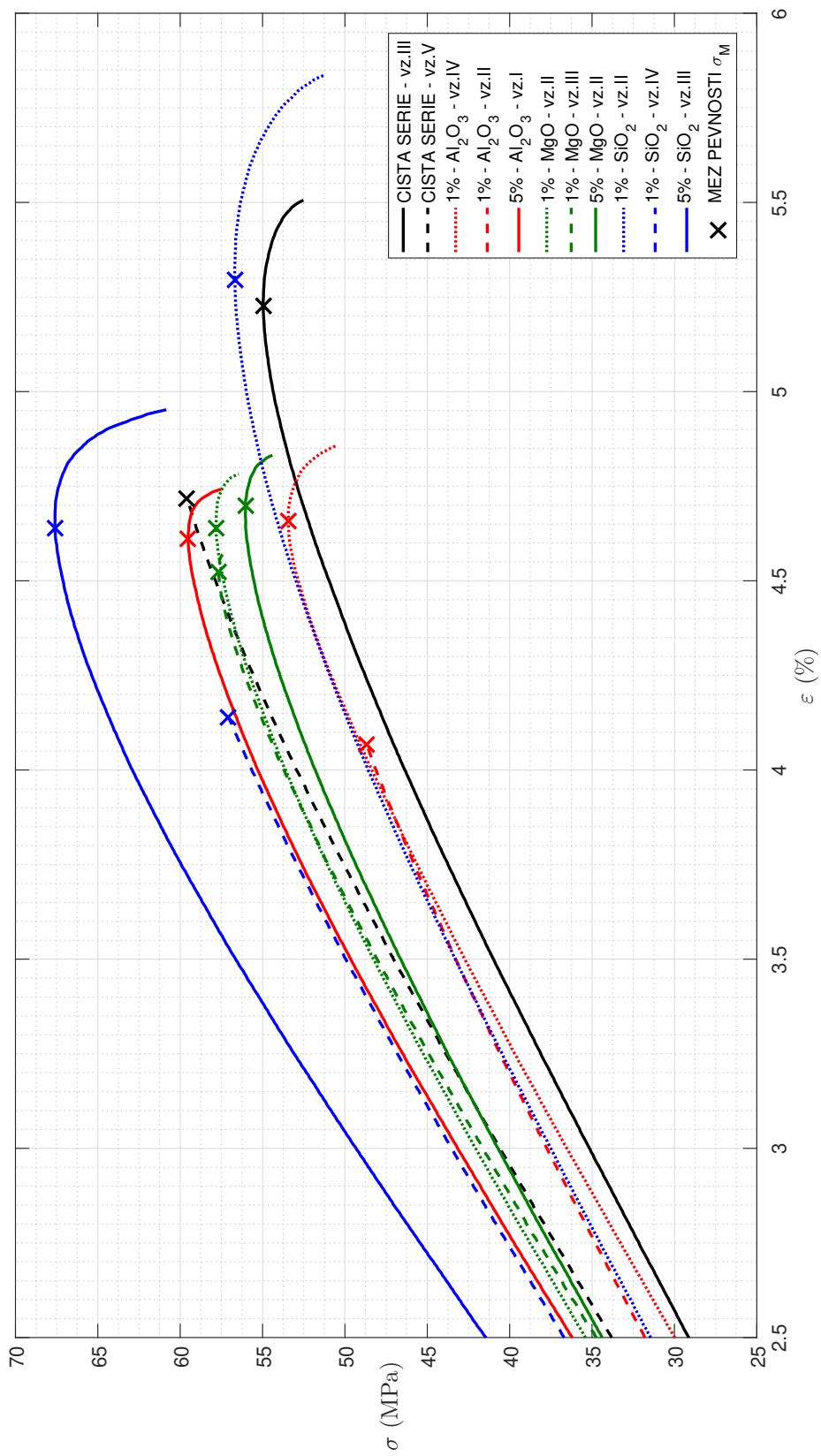
ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Přehled tahových vlastností některých vybraných vzorků je uveden na obr. 52. Je patrné, že zobrazené průběhy, dle teorie (str. 48), odpovídají křehkému materiálu.



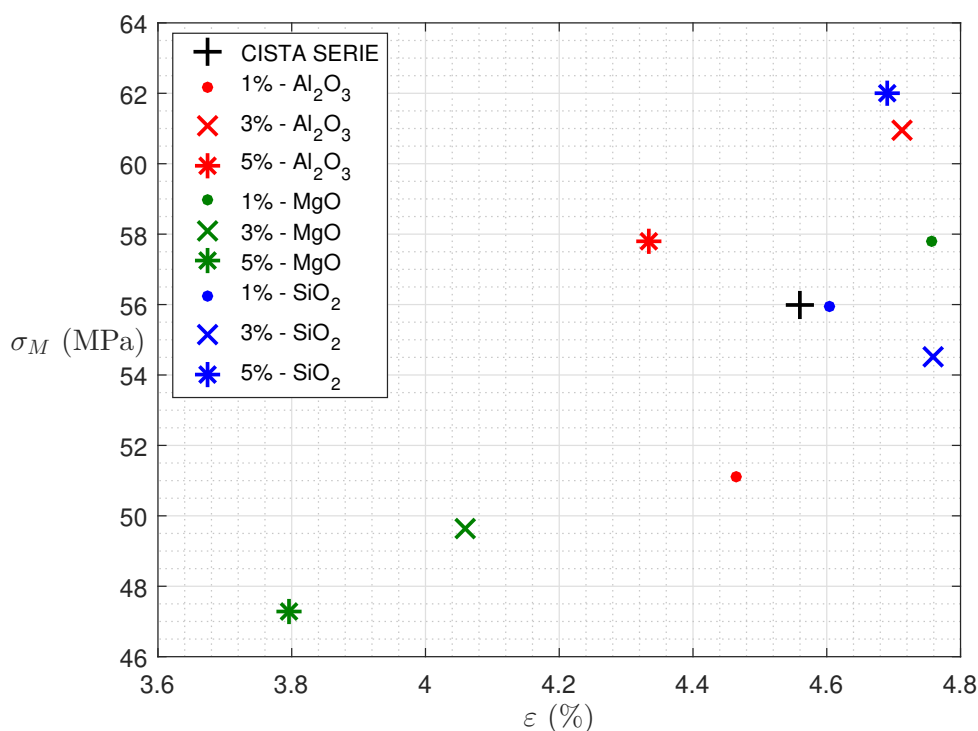
Obr. 52: Ukázka tahových vlastností vybraných vzorků

Detailnější pohled na jednotlivé charakteristiky poskytuje obr. 53. Zde si lze lépe povšimnout, že některé průběhy mají mez pevnosti σ_M shodnou s mezí přetržení σ_B . Tato shodnost se vyskytuje přibližně u poloviny vzorků.



Obr. 53: Detailní ukázka tahových vlastností vybraných vzorků

Vhodnější informační hodnotu poskytuje obr. 54, který zobrazuje porovnání průměrných mezí pevnosti σ_M pro jednotlivá materiálová plnění. Lze si povšimnout, že poměrné prodloužení ε se pohybuje v rozmezí od 3,8 do 4,8 %.



Obr. 54: Zobrazení průměrných mezí pevnosti σ_M testovaných materiálů

Z uvedeného obr. je patrné, že zhoršení tahových vlastností se vyskytuje u vyšších plnění MgO, 1 % Al₂O₃ a mírně u 3 % SiO₂. Tyto série nedosahují hodnot σ_M jako čistá série. Obdobných hodnot σ_M dosahuje 1 % SiO₂, které zároveň vykazuje minimální zvýšení ε . Jistého zvýšení σ_M dosahují plnění 5 % Al₂O₃ a 1 % MgO, jenž se však poměrně výrazně liší v hodnotách prodloužení. Nejlépe lze hodnotit nejvyšší 5 % plnění SiO₂ a 3 % Al₂O₃.

Také si lze povšimnout dvou zajímavých trendů:

- materiál SiO₂ ve všech testovaných plněních zvyšuje hodnoty poměrného prodloužení ε ,
- vyšší plnění materiálu MgO degraduje tahové napětí σ i poměrné prodloužení ε .

Část IV

NANOKOMPOZITY S POVRCHOVĚ UPRAVENÝM
PLNIVEM

iv.1

TESTOVACÍ VZORKY

Dle teorie lze vhodnou povrchovou úpravou nanočástic dosáhnout jejich homogennější disperze, a tedy lepšího využití objemu matrice, což by se mělo projevit změnou vybraných parametrů. Následující text popisuje tyto změny.

Vyrobena byly tři série vzorků SiO_2 s plněním 1 hm%, neboť ze všech zkoumaných koncentrací právě toto plnění neupraveného SiO_2 vykazuje nejlepší výsledky pro ρ_V a $\text{tg}\delta$. Všechny série obsahovali stejný počet vzorků.

IV.1.1 APLIKOVANÉ MATERIÁLY A POSTUPY

Obdobně jako v části II, i zde tvořila nosnou složku nanokompozitů epoxidová zalévací hmota EC141 společně s tvrdidlem W241, ve hmotnostním poměru 2 : 1.

Dále byly k výrobě použity již upravené nanočástice, jejichž parametry jsou zobrazené v tab. 11. Volbu nanočástic bylo třeba přizpůsobit podle sortimentu výrobce Nanostructured & Amorphous Materials Inc. [37], který v současné době nenabízí povrchově upravená nanoplňiva materiálů Al_2O_3 a MgO , jenž by měly podobné parametry jako částice v tab. 3 na str. 33. Nanočástice SiO_2 ^{c)} byli na katedře již dostupné díky práci [13]. Tyto poskytuje Evonik Industries AG.

Tab. 11: *Vlastnosti použitých povrchově upravených nanoplňiv; zdroje [13, 37, 44]*

materiál	velikost částic (nm)	čistota (%)	specifický povrch (m^2/g)	morfologie
SiO_2 ^{a)}	20	$\geq 98; \leq 2$ ^{a)}	≥ 120	sférická
SiO_2 ^{b)}	20	$\geq 98; \leq 2$ ^{b)}	≥ 120	sférická
SiO_2 ^{c)}	10	$\geq 99,8$	170 ± 20	-

^{a)} povrch upravuje: 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát;

^{b)} povrch upravuje: (3-Aminopropyl)triethoxysilan;

^{c)} povrch upravuje: Dimethyldichlorsilan.

Povrch částic má v provedeních ^{a)} a ^{b)} hydrofilní a lipofilní charakter.

V provedení ^{c)} má povrch hydrofobní charakter. Tyto částice jsou komerčně dostupné pod názvem AEROSIL® R 974. [13, 44]

U těchto experimentálních nanokompozic byla využita stejná výrobní (str. 35) a zkušební (kap. ii.2) metodika jako u předešlých testovacích vzorků. Výjimkou byla výroba testovací série s materiálem SiO₂ ^{c)} kdy bylo nutné prodloužit dobu vakuace po přidání tvrdidla do EP s nanoplňivem z 5 na 25 minut, neboť směs vybrané EP s těmito nanočásticemi produkuje na svém povrchu pěnu. Při prodloužení doby vakuace tento problém po čase odezní.

Během měření ztrátových charakteristik tgδ a ε_r se u materiálových provedeníh ^{a)} a ^{c)} nepodařilo vyvážit měřicí můstek při hodnotě napětí 500 V.

Při hodnocení tahových vlastností byli vyřazeny vzorky uvedené v tab. 12:

Tab. 12: Druhý přehled vyřazených testovacích vzorků dogbone

1 hm% SiO₂ ^{a)}	vz. č. 1
1 hm% SiO₂ ^{a)}	vz. č. 5
1 hm% SiO₂ ^{c)}	vz. č. 1

iv.2

VÝSLEDKY POVRCHOVĚ UPRAVENÝCH NANOPLNIV

IV.2.1 ANALÝZA ABSORPČNÍCH A RESORPČNÍCH PROUDŮ

Vnitřní rezistivita a polarizační indexy

Vypočtené hodnoty vnitřní rezistivity a PI jsou uvedeny v tab. 13. Grafické znázornění těchto veličin je na str. 75 a 76.

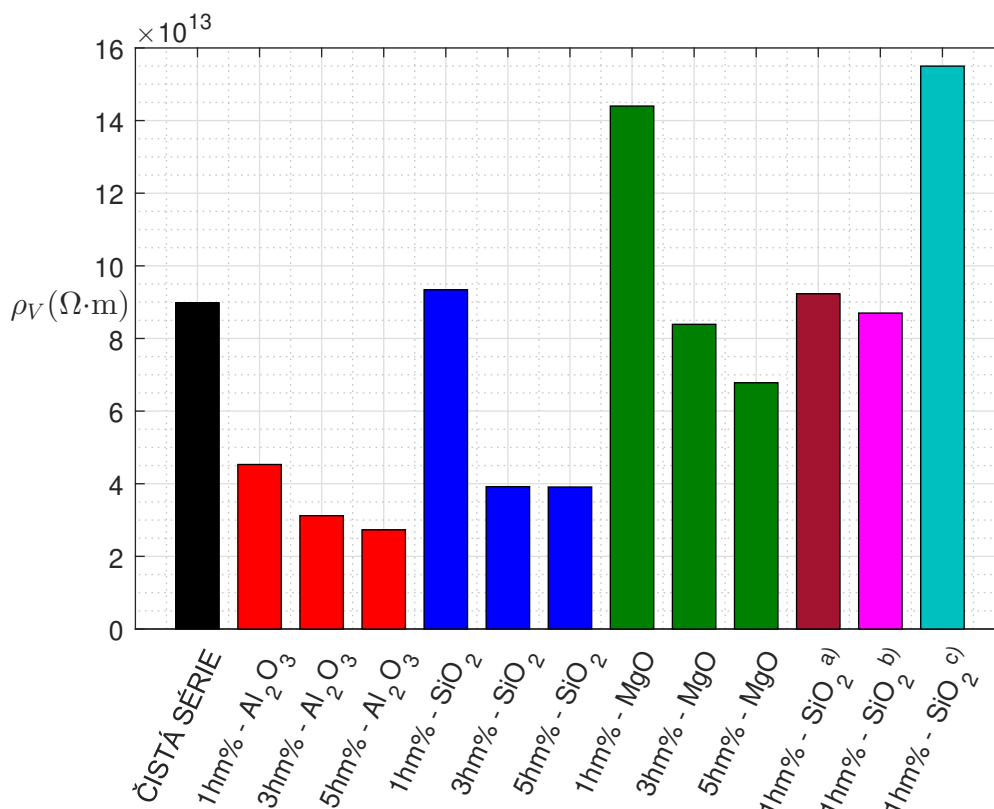
Tab. 13: *Přehled hodnot vnitřní rezistivity a polarizačních indexů*

materiál	plnění (hm%)	$\rho_V \times 10^{13}$ ($\Omega \cdot m$)	p_{i1} (-)	p_{i10} (-)
ČISTÁ SÉRIE	-	8,98	1,85	1,8
Al ₂ O ₃	1	4,53	2,2	2,09
	3	3,12	2,46	2,98
	5	2,73	2,75	4,55
SiO ₂	1	9,34	2,52	2,69
	3	3,92	2,65	2,81
	5	3,91	3,25	4,45
MgO	1	14,4	2,36	2,94
	3	8,39	2,31	3,21
	5	6,78	2,35	3,56
SiO ₂ ^{a)}	1	9,23	2,61	3,64
SiO ₂ ^{b)}	1	8,7	2,53	3,27
SiO ₂ ^{c)}	1	15,5	2,54	4,16

^{a)} povrch upravuje: 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát;

^{b)} povrch upravuje: (3-Aminopropyl)triethoxysilan;

^{b)} povrch upravuje: Dimethyldichlorsilan.



Obr. 55: Porovnání vnitřní rezistivity ρ_V všech testovaných sérií

Z vypočtených hodnot a jejich grafických reprezentací je patrné následující:

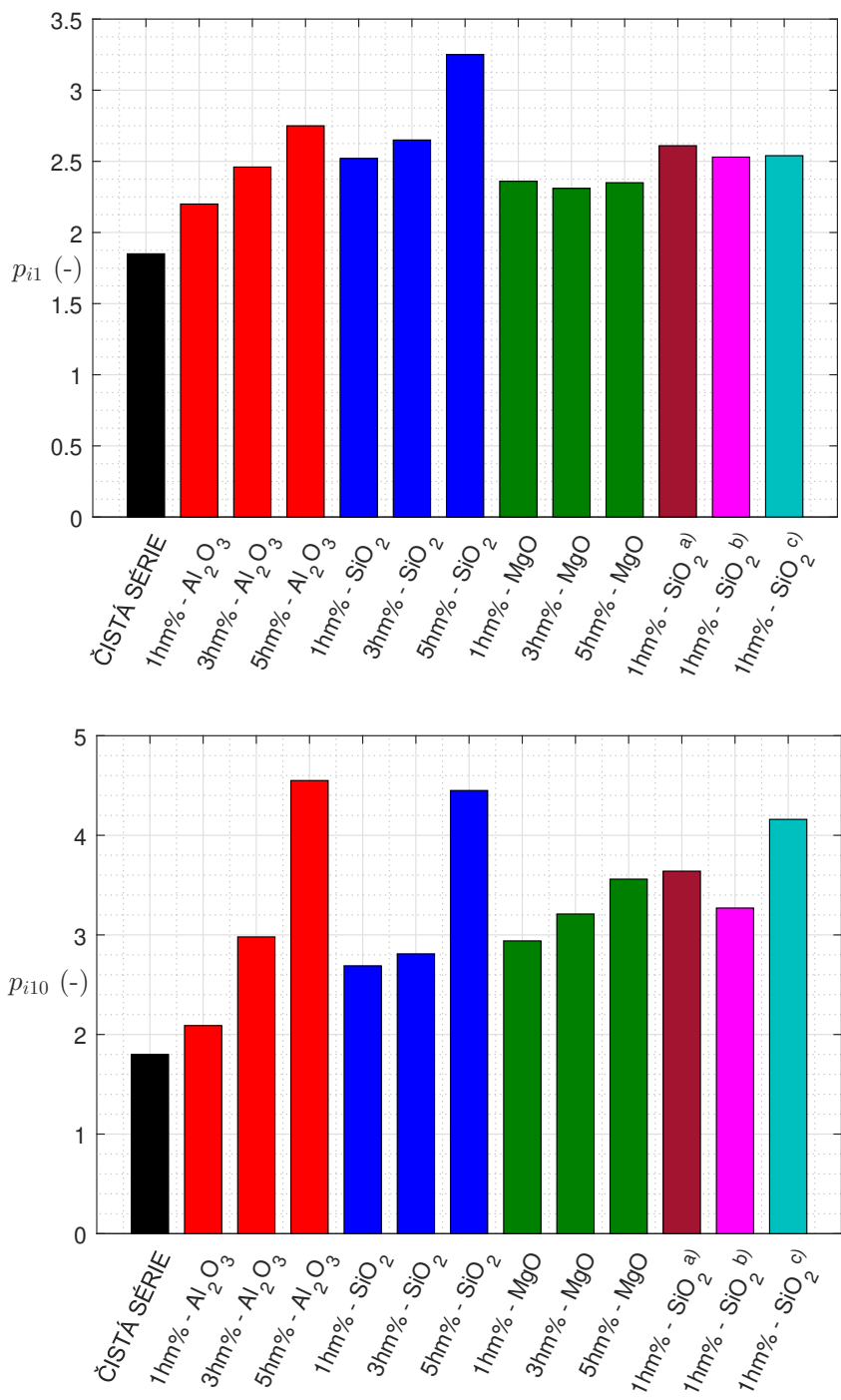
a) vnitřní rezistivita ρ_V

- v provedeních ^{a)} a ^{b)} dosahuje relativně podobných hodnot jako rezistivita čisté série. Naopak provedení ^{c)} projevuje navýšení rezistivity o 72,6 % vůči hodnotě čisté série, čímž se z tohoto hlediska stává nejlepším zkoumaným materiálem.

b) polarizační indexy p_{i1} a p_{i10}

- hodnota jednodominutového PI se u nanokompozic s povrchově upravenými částicemi pohybuje okolo hodnoty 2,56. V případě desetiminutového PI lze hodnoty provedení ^{a)} a ^{b)} srovnat s hodnotami plnění 3 a 5 hm% materiálu MgO. Kompozity s nanočásticemi v provedení ^{c)} dosahují v průměru hodnoty $p_{i10} = 4,16$ a lze je dle tab. 4 (str. 39), s ohledem na další parametry, považovat za kvalitní izolační materiál.

IV.2.1 ANALÝZA ABSORPČNÍCH A RESORPČNÍCH PROUDŮ



Obr. 56: Zobrazení hodnot jednodominutového a desetiminutového PI

Redukované resorpční křivky

Stanovení RRK a příslušných lineárních náhrad bylo provedeno stejným způsobem, jenž je uveden na str. 54. Vypočtené koeficienty jsou uvedeny v tab. 14. Grafické znázornění poskytuje obr. 58 na str. 79.

Tab. 14: Výčet směrnice tvarů lineárních náhrad jednotlivých RRK

materiál	plnění (hm%)	směrnice tvaru lineární náhrady
ČISTÁ SÉRIE	-	$y = 0.65x + 0.015$
Al ₂ O ₃	1	$y = 0.76x + 0.011$
	3	$y = 0.97x - 0.18$
	5	$y = 1.04x - 0.25$
SiO ₂	1	$y = 0.85x - 0.03$
	3	$y = 0.86x - 0.014$
	5	$y = 1.04x - 0.113$
MgO	1	$y = 0.79x - 0.064$
	3	$y = 0.78x - 0.09$
	5	$y = 0.81x - 0.12$
SiO ₂ ^{a)}	1	$y = 0.81x - 0.039$
SiO ₂ ^{b)}	1	$y = 0.8x - 0.034$
SiO ₂ ^{c)}	1	$y = 0.79x - 0.053$

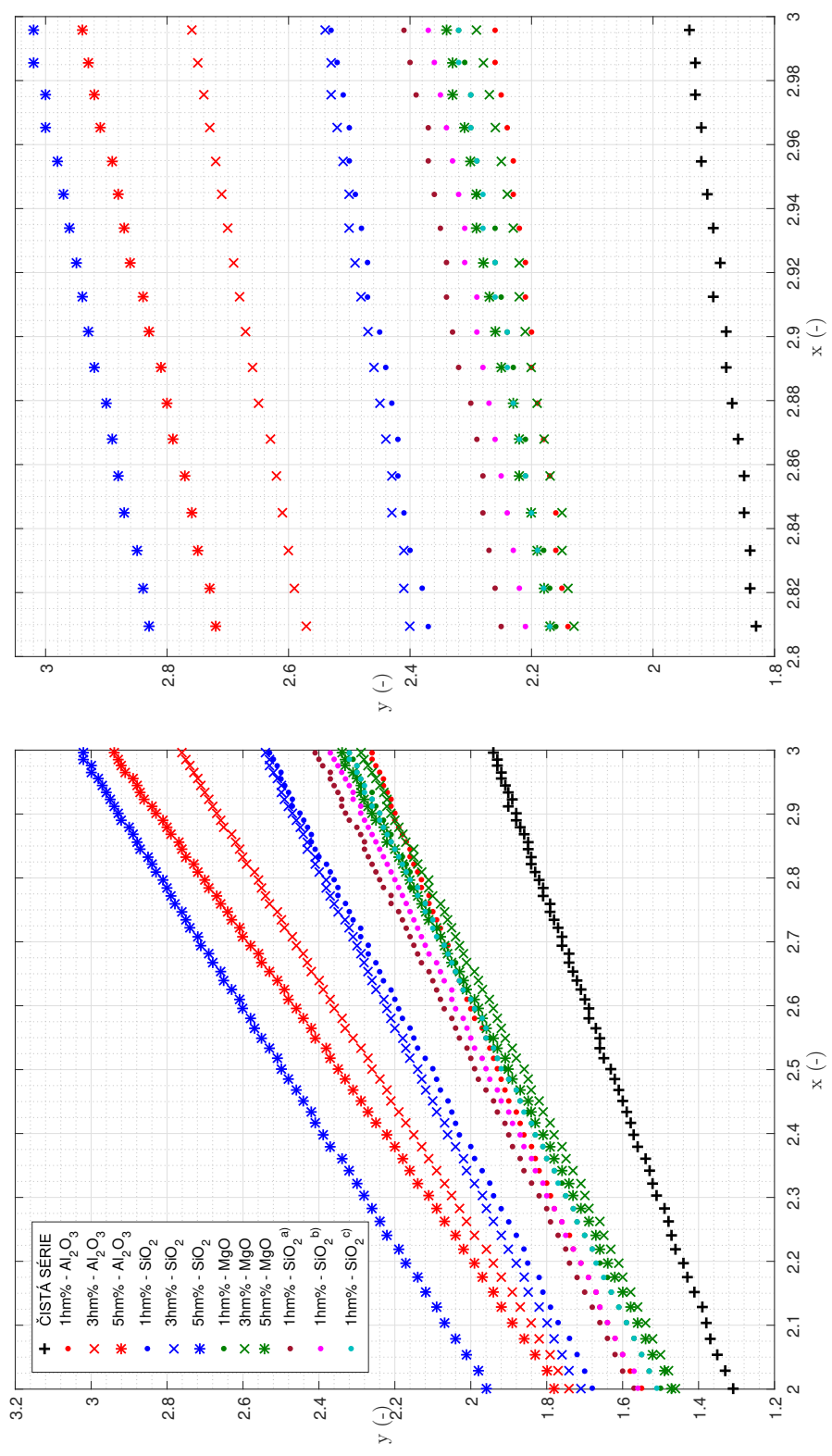
^{a)} povrch upravuje: 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát;

^{b)} povrch upravuje: (3-Aminopropyl)triethoxysilan;

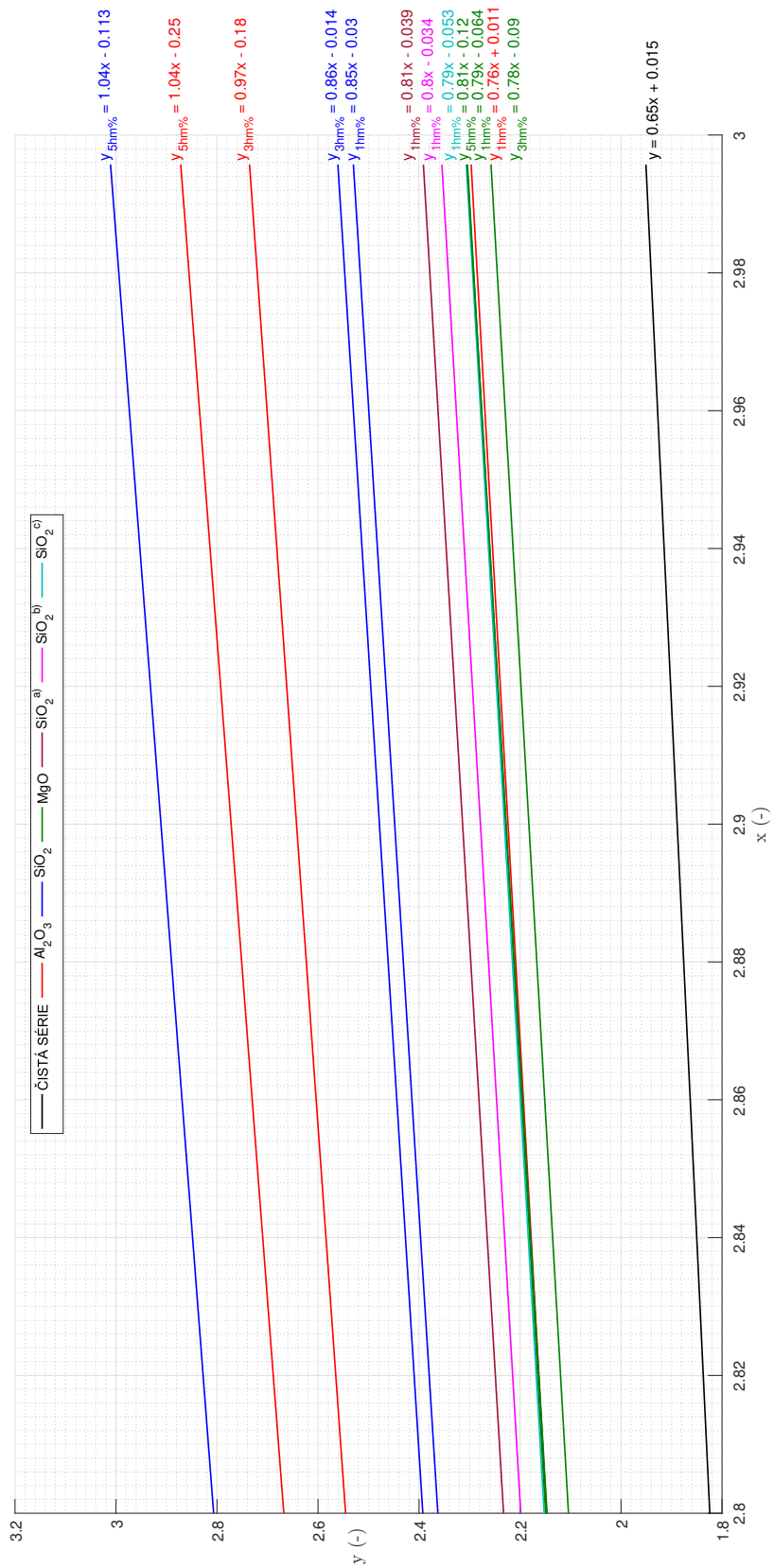
^{c)} povrch upravuje: Dimethyldichlorsilan.

Z grafu lze pozorovat umístění lineárních náhrad nanokompozic s modifikovaným SiO₂ pod lineární náhradou vzorků s neupraveným SiO₂ v plnění 1 hm%. V provedení ^{c)} se lineární náhrada překrývá se vzorky materiálů 1 a 5 hm% MgO a 1 hm% Al₂O₃ (toto je lépe patrné z obr. 58).

Z hlediska RRK je tak možné hodnotit nanokompozice s povrchově upraveným SiO₂ průměrně až mírně podprůměrně, vůči ostatním zkoumaným materiálům.



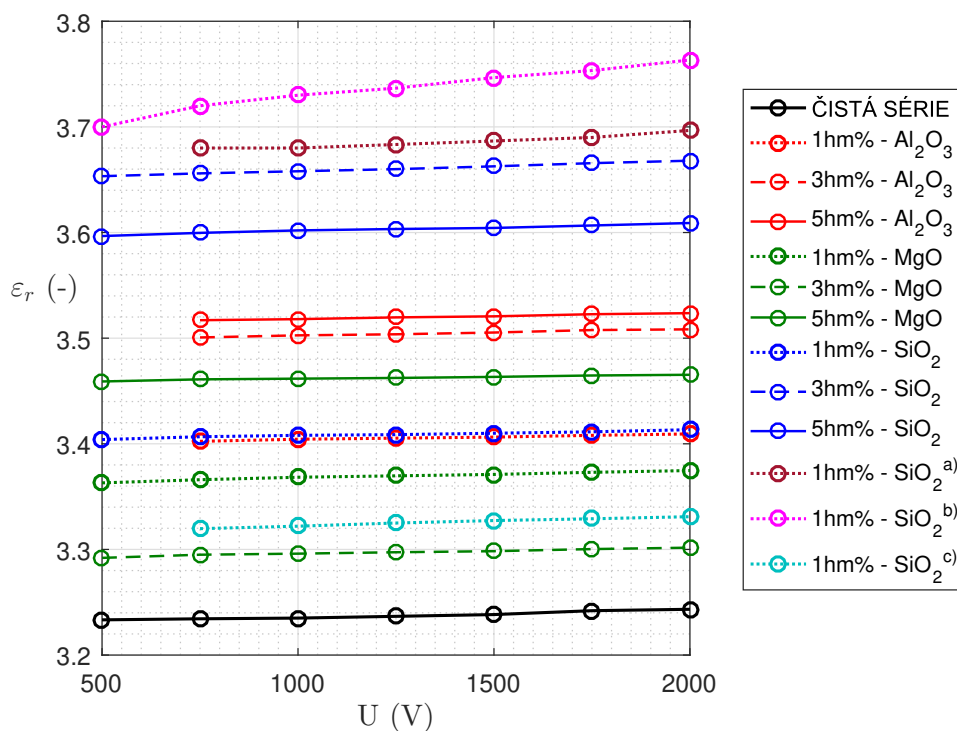
Obr. 57: Detailní ukázka RRK včetně modifikového SiO₂



Obr. 58: Detailní ukázka lineárních náhrad RRR včetně modifikového SiO_2 a příslušných směrnicových tvarů přímek

IV.2.2 ZTRÁTOVÝ ČINITEL A PERMITIVITA

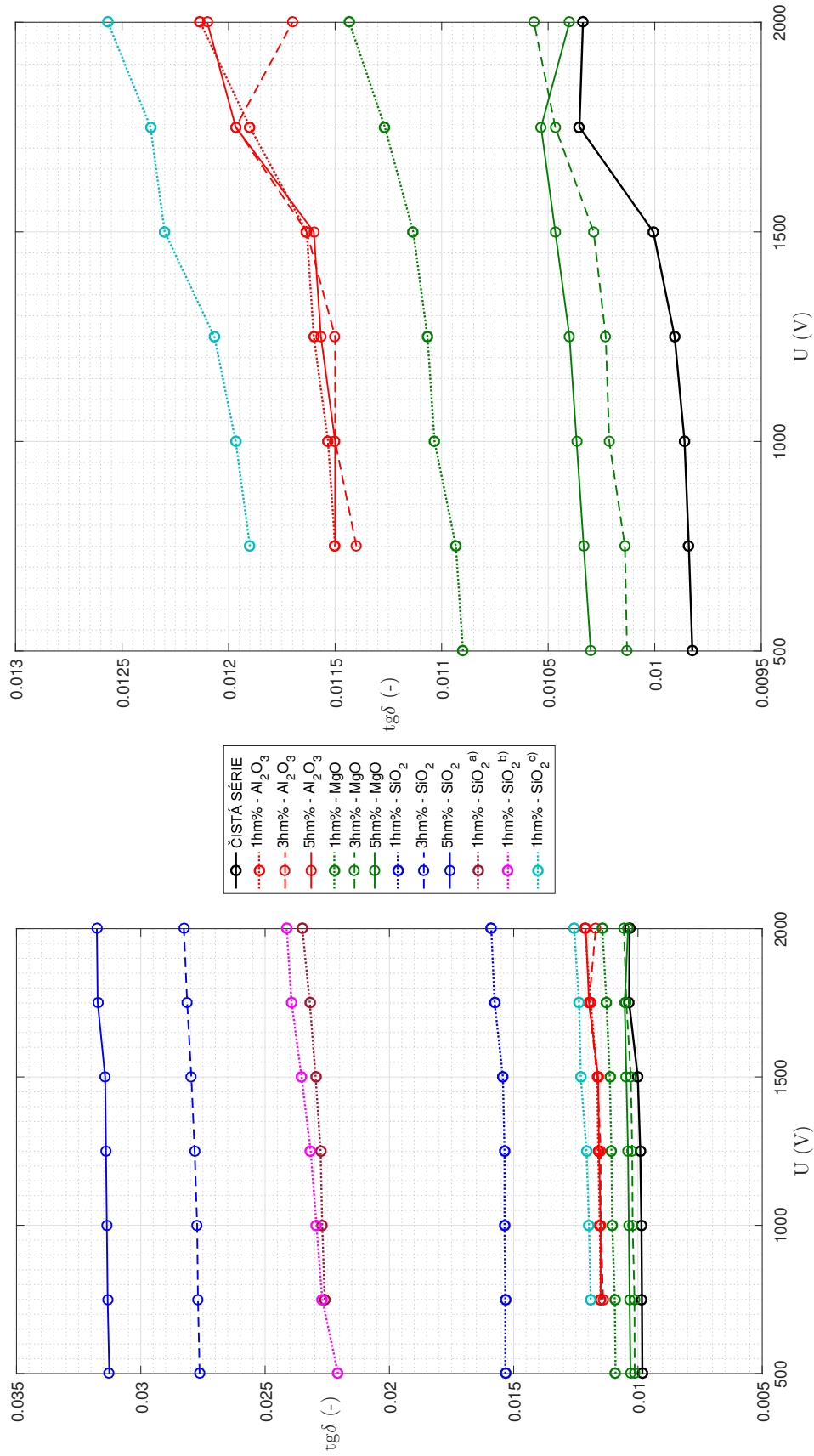
Závislost relativní permitivity a ztrátového činitele na napětí je zobrazena na obr. 59 a obr. 60.



Obr. 59: Napěťová závislost ϵ_r všech testovaných sérií

Z grafu permitivity je možné pozorovat vysoké hodnoty ϵ_r u provedení ^{a)} a ^{b)}. Naopak provedení ^{c)} se přibližuje k charakteristice plnění 3 hm% MgO. Tento rozdíl by mohl být způsoben hydrofobností provedení ^{c)}, což by korespondovalo s obdobným rozdílem v grafu $\text{tg}\delta$ ze str. 81.

Zde je patrné, že použití hydrofobního surfaktantu významně pomohlo snížit hodnoty $\text{tg}\delta$ v celém rozsahu měřeného napětí. Nanočástice v provedení ^{a)} a ^{b)} hodnoty ztrátového činitele velmi negativně ovlivnily.



Obr. 60: Napěťová závislost $tg\delta$ všech testovaných sérií včetně detailního zobrazení

Frekvenční závislosti ztrátového činitele $\text{tg}\delta$ jsou uvedeny na str. 83, 84 a 85. Frekvenční závislosti relativní permitivity ϵ' jsou na str. 86 a 87.

Z uvedených grafů je možné pro materiály s modifikovanými nanočásticemi SiO_2 vyvodit následující:

a) ztrátový činitel $\text{tg}\delta$

- nanokompozity s plnivem v provedeních ^{a)} a ^{b)} projevují jisté snížení $\text{tg}\delta$ v rozsahu frekvencí 0,01 až 1 Hz, přičemž dále kopírují tvar charakteristiky neupraveného 1 hm% SiO_2 až do frekvence 2 MHz. Při vyšší frekvenci nastává strmější růst $\text{tg}\delta$.

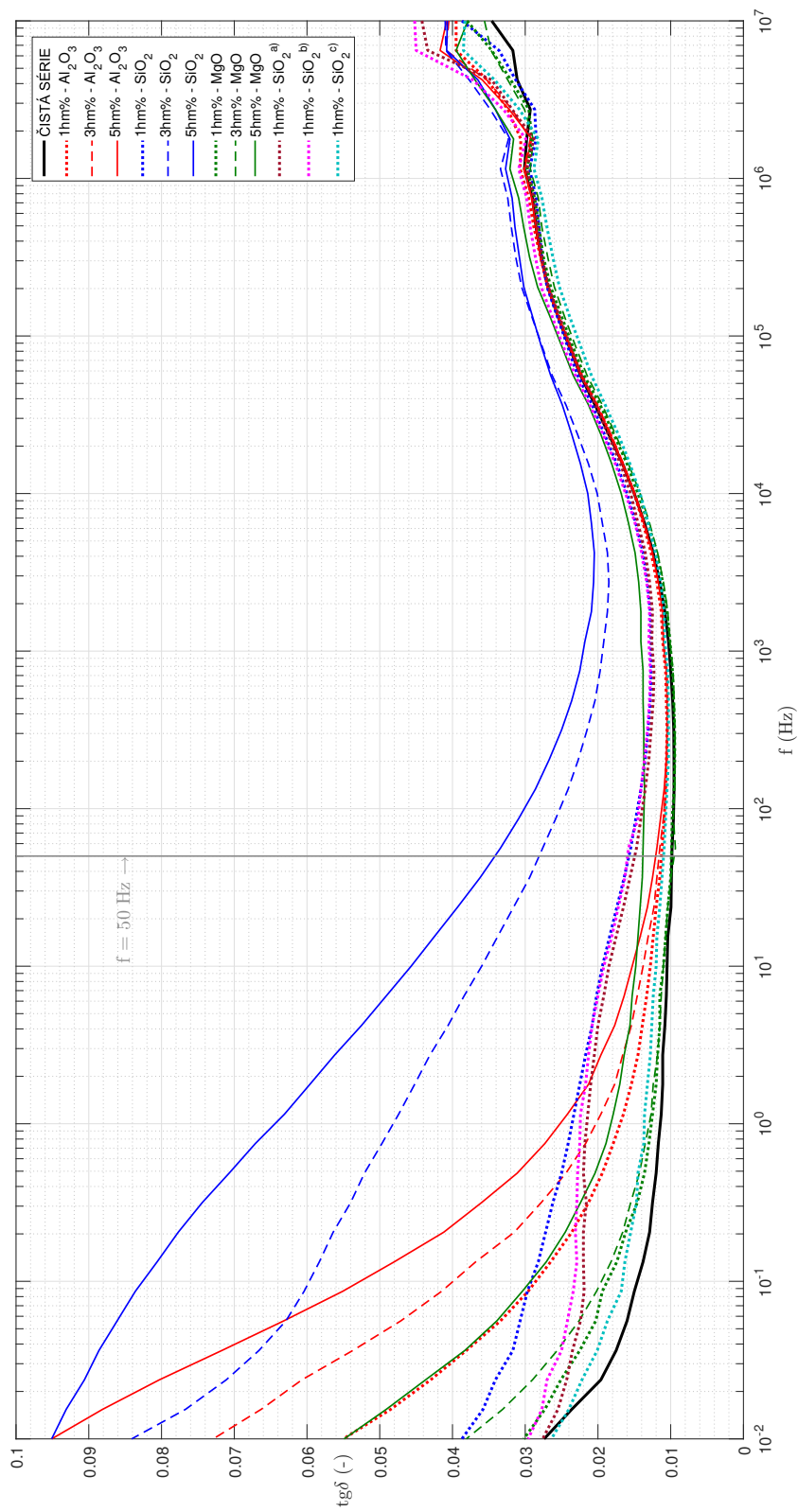
Nejlépe lze hodnotit nanočástice SiO_2 ^{c)}, které lze kvalitativně srovnat s plněním 1 hm% MgO. Výjimkou je opět oblast nad frekvencí 2 MHz, kdy i toto plnění vykazuje strmější vzrůst $\text{tg}\delta$.

b) relativní permitivita ϵ'

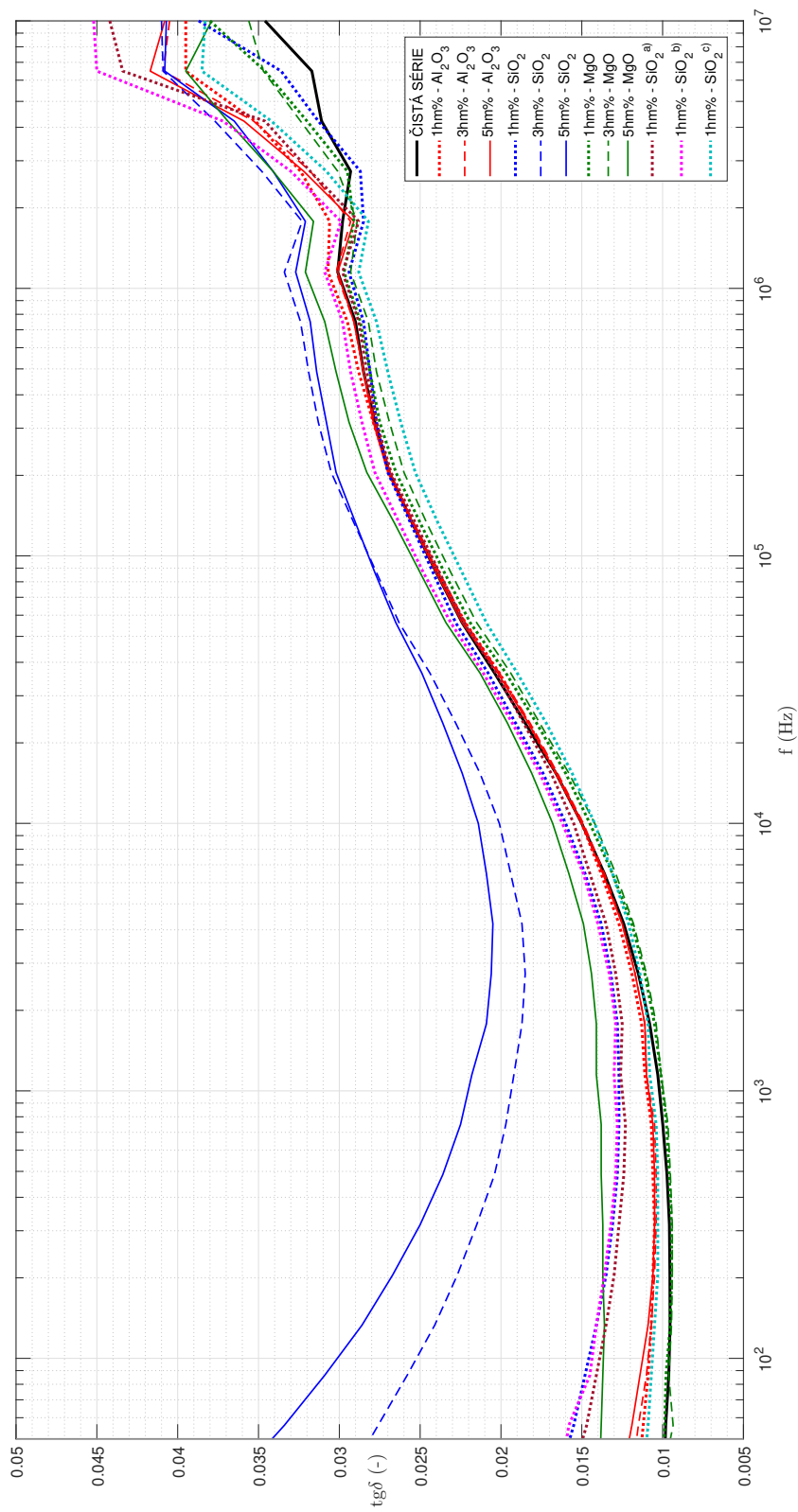
- Ovlivnění relativní permitivity je ve všech provedeních povrchově upravených nanočástic poměrně zanedbatelné.

V provedeních ^{b)} a ^{c)} je ϵ' při nižších frekvencích zanedbatelně vyšší oproti hodnotám čisté série. Provedení ^{c)} od frekvence cca 1 Hz věrně sleduje charakteristiku čisté série. Nanokompozity s částicemi v provedení ^{a)} a ^{b)} dosahují v majoritní části měřeného spektra mírně nižších hodnot oproti čisté sérii.

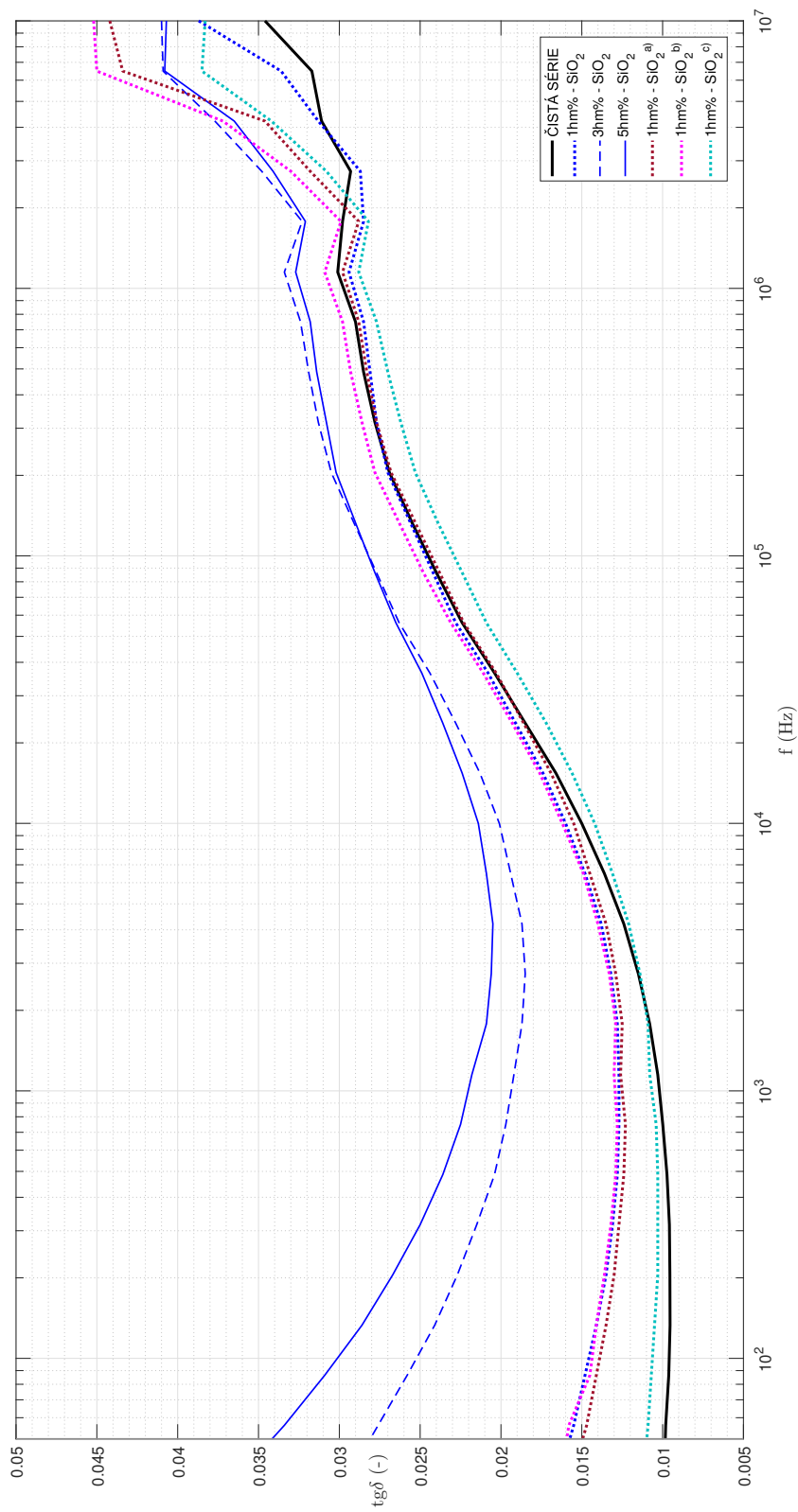
Rozdíl vůči hodnotám obyčejného SiO_2 v 1 hm% je především v NF oblasti, neboť toto plnění má od 10 Hz charakteristiku podobnou čisté sérii.



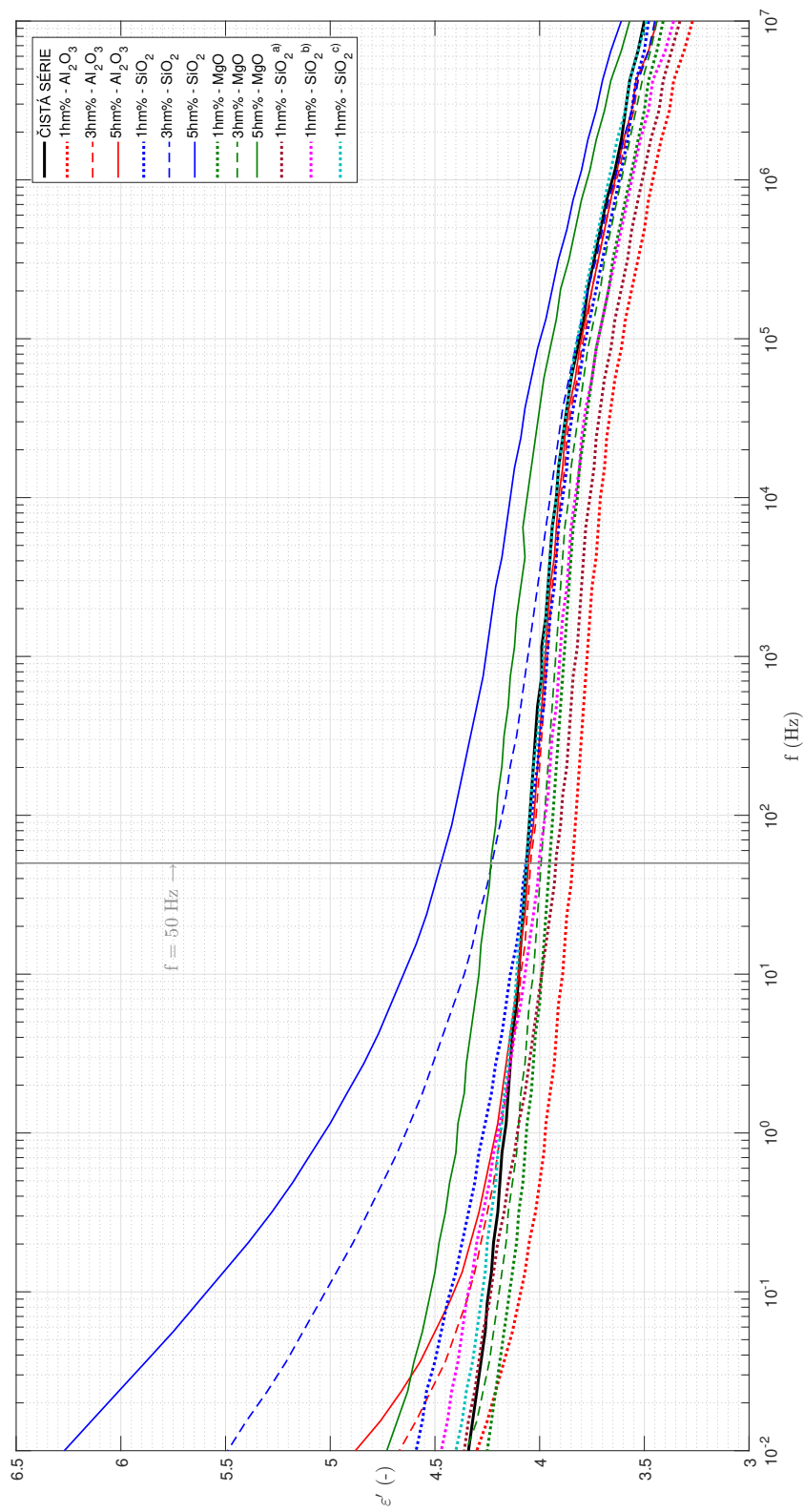
Obr. 61: Frekvenční char. $\text{tg}\delta$ všech testovaných sérií



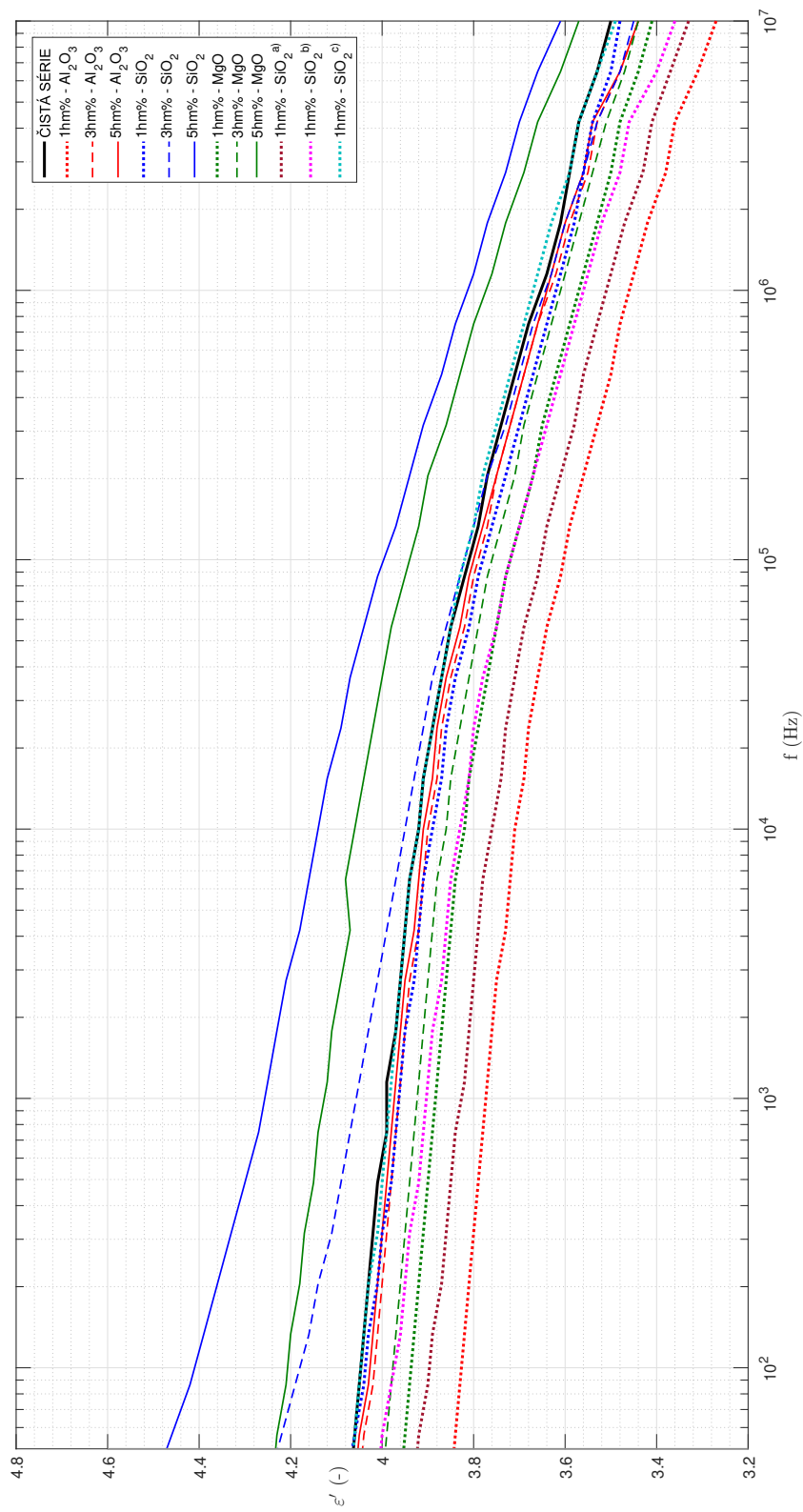
Obr. 62: Detail frekvenční char. $\text{tg}\delta$ všech testovaných sérií (od 50 Hz)



Obr. 63: Detail frekvenční char. $tg\delta$ materiálu SiO₂ včetně povrchových úprav (od 50 Hz)



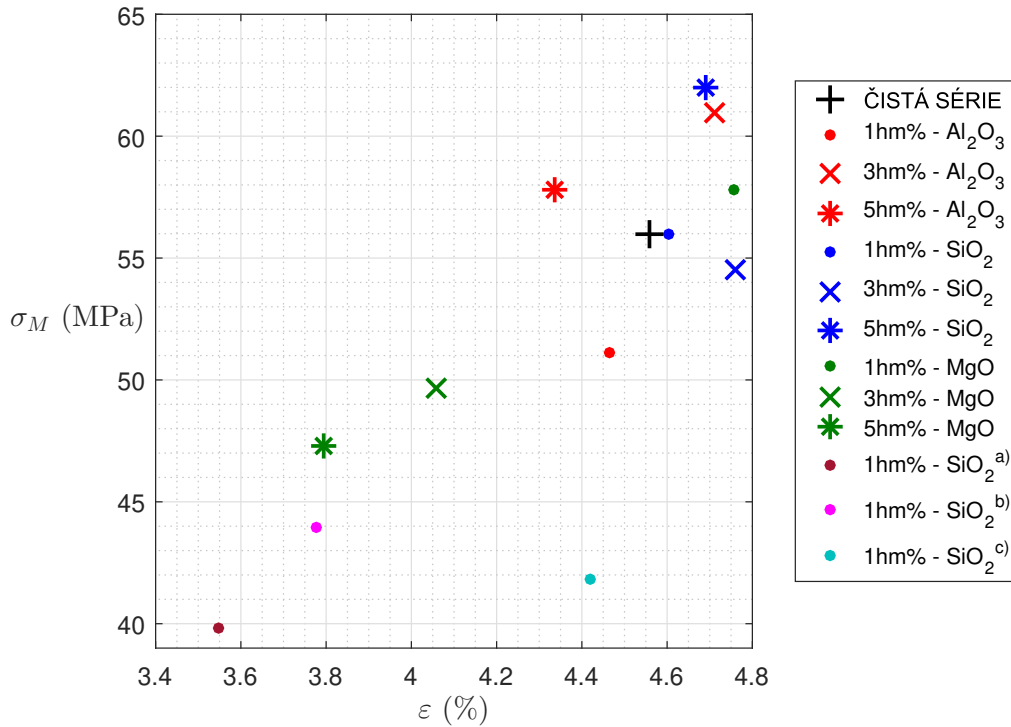
Obr. 64: Frekvenční char. ϵ' všech testovaných sérií



Obr. 65: Detail frekvenční char. ϵ' všech testovaných sérií (od 50 Hz)

IV.2.3 ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Výsledky z měření tahových vlastností zobrazuje obr. 66. Z grafu lze přehledně pozorovat vliv povrchové úpravy nanočástic SiO_2 na mez pevnosti a poměrné prodloužení.



Obr. 66: Zobrazení průměrných mezí pevnosti σ_M testovaných materiálů

Je patrné, že použité povrchové úpravy mají významný degradující účinek na tahové vlastnosti daných nanokompozitů. Ve všech provedeních došlo k výraznému snížení mezí pevnosti σ_M i poměrného prodloužení ε . Výjimkou je poměrné prodloužení u provedení SiO_2 c), které bylo sníženo jen o 0,2 %. To může být způsobeno díky menším rozměrům nanočástic, většímu specifickému povrchu, či díky hydrofobnímu charakteru surfaktantu.

ZÁVĚR

SHRNUTÍ

V této diplomové práci je v relativně úzké míře pojednáno o tematice epoxidových pryskyřic, jejich klasifikaci, výrobě a oblastech použití s přihlédnutím k některým možnostem modifikace jejich parametrů vlivem odlišných aditiv. Právě specifický způsob modifikace pomocí nanometrických částic byl předmětem zkoumání v této práci, neboť se mj. jedná o aktuální a aktivně se rozvíjející problematiku nejen u epoxidových pryskyřic.

Z toho důvodu byl součástí práce experiment, jehož cílem bylo pozorování změn vybraných parametrů referenční EP po adici nanočástic jednoduchých oxidů kovů (konkrétně Al_2O_3 , MgO , SiO_2) ve třech hmotnostních zastoupeních. Dále bylo použito nanočástic SiO_2 tří odlišných povrchových úprav v přídatku 1 hm% (o těchto je pojednáno na str. 72 až 73). Jako zástupce EP byla vybrána konvenční epoxidová licí směs EC 141 tvrditelná za studena. Tyto materiály posloužily k výrobě 39 čtvercových vzorků pro měření dielektrických vlastností a 65 vzorků pro měření tahových parametrů. Proces výroby testovacích vzorků byl, s přihlédnutím k časové a materiálové náročnosti, optimalizován velkou měrou podle katedrálních zkušeností z obdobných projektů a v práci je popsán na str. 35 až 37.

Pro vyhodnocení vlivu nanočástic na EP byly ke sledování zvoleny tyto následující parametry: vnitřní rezistivita, polarizační indexy, redukované resorpční křivky (RRK), ztrátový činitel, relativní permitivita, tahové napětí a poměrné prodloužení. Použité zkušební metody jednotlivých parametrů jsou, společně s příslušnou teorií, uvedeny na str. 38 až 49. Metodika měření se řídila dle specifikací odpovídajících technických norem.

Data z provedených měření byla ve všech případech zpracována jakožto aritmetický průměr příslušných hodnot z daného počtu vzorků. Tyto výsledky jsou následně ve zbytku práce zhodnoceny a prezentovány grafickou formou. Výsledky z měření absorpčních a resorpčních proudů jsou pro lepší přehlednost navíc uvedeny ve formě tabulky.

Jistý ucelený pohled na hodnocení parametrů lze získat při zpracování výsledků formou jednoduché srovnávací tabulky; viz následující tab. 15. Tato tabulka pak může obecně sloužit k zúžení prvotního výběru vhodné EP směsi pro

požadovanou praktickou aplikaci. Pro hodnocení frekvenčních závislostí $\text{tg}\delta$ a ϵ_r nelze, kvůli povaze samotných charakteristik, tento způsob považovat za optimální, a je tedy lepší řídit se výsledky z hlavní části práce.

Tab. 15: Porovnání stavu parametrů nanokompozitů vůči čisté sérii

materiál plniva	plnění (hm%)	ρ_V ($\Omega \cdot \text{m}$)	p_{i1} (-)	p_{i10} (-)	RRK (-)	$\text{tg}\delta$ (U) (-)	ϵ_r (U) (-)	σ_M (MPa)	ϵ (-,%)
Al ₂ O ₃	1	red	green	green	green	red	green	red	red
	3	red	green	green	green	red	green	green	green
	5	red	green	green	green	red	green	green	red
SiO ₂	1	grey	green	green	green	red	green	grey	grey
	3	red	green	green	green	red	green	red	green
	5	red	green	green	green	red	green	green	green
MgO	1	green	green	green	green	red	green	green	green
	3	red	green	green	green	grey	green	red	red
	5	red	green	green	green	grey	green	red	red
SiO ₂ ^{a)}	1	grey	green	green	green	red	green	red	red
SiO ₂ ^{b)}	1	grey	green	green	green	red	green	red	red
SiO ₂ ^{c)}	1	green	green	green	green	red	green	red	red

	nepatrná změna parametru vůči čisté sérii
	zlepšení parametru vůči čisté sérii
	zhoršení parametru vůči čisté sérii

SMĚRY POKRAČOVÁNÍ PRÁCE

Na základě provedené literární rešerše, nabytých zkušeností a získaných výsledků z experimentální části této práce je možno doporučit několik možností dalšího vhodného postupu:

- z vybraných materiálů nanočástic bez povrchové úpravy se jako perspektivní jeví materiál **MgO**, především pak jeho plnění 1 %hm. Ačkoliv je z hlediska RRK tento materiál nejhorší, dosahuje ve zmíněném plnění velmi dobrých hodnot ρ_V , $\text{tg}\delta$ a mírně zlepšuje tahové vlastnosti. Doporučit lze ověření vlivu nižší koncentrace nanočástic např. 0,5 či 0,75 %hm apod. Další možností je užití takto nízké koncentrace MgO částic s povrchovou úpravou (preferovaně hydrofobní),

- z hlediska povrchových úprav lze nejlépe hodnotit provedení nanočástic SiO_2 ^{c)}, které obdobně dosahuje stejně kvalitních nebo i kvalitnějších výsledků jako výše uvedené MgO. Zde je však značná nevýhoda degradace tahových parametrů, jež je patrná u všech zkoumaných kompozitů s povrchově upravenými nanočásticemi. Doporučením je opět použití nižší koncentrace částic, případně kombinace s částicemi MgO či jiným vhodným materiálem, jež by kompenzoval zmíněnou nevýhodu,
- ověření výše uvedených doporučených nanokompozitů v elektrotechnické praxi. Možnosti pro použití jsou např.:
 - zalévání a zapouzďování součástek a zařízení nízkých výkonů. V tomto případě je nezbytné brát ohled na nízkou teplotu skelného přechodu použité pryskyřice EC 141. Při použití EP s vyšší T_g je možné zvýšit výkon, a tedy i pracovní teplotu zalévaného zařízení.
 - v případě že se jedná o zalévání zařízení, kdy je vyžadována optická interakce s okolím (např. LED diody), je nutné zohledňovat zbarvení pryskyřice nanočásticemi (viz obr. 24 na str. 34),
 - odlitky různých izolačních krytů, průchodek, kabelových koncovek, distančních a podpěrných izolátorů atp.

Je však nutné brát v potaz ekonomičnost použití nanočástic při zavedení do průmyslové výroby, neboť jejich cena je v současné době vysoká. Dalším vhodným směrem pokračování by tedy mohla být i ekonomická úvaha.

- využití většího množství materiálů nanočástic (např. TiO_2 , ZnO , Al_3O_4 apod.) a prověření jiného typu EP,
- provedení doplňujících měření. Za účelem dosažení vyšší informační hodnoty lze doporučit měření: elektrické pevnosti, teploty skelného přechodu, prostorového náboje, dalších mechanických vlastností. Dále také sledování vlivu zrychleného stárnutí.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Stanislav Švastal, Drahoslav Lím, and Miloslav Kolínský. *Úvod do chemie a technologie plastických hmot: Základy makromolekulární chemie : Výroba, vlastnosti a použití plastických hmot*. PRÁCE - Vydavatelstvo ROH, Praha, 1954. Knižnice techniků a zlepšovatelů; svazek 28. Závody V. I. Lenina Plzeň, Národní podnik, Hlavní technická knihovna.
- [2] John A. Gannon. High performance polymers: Their origin and development. In *History and Development of Epoxy Resins*, pages 299–307. Springer, Dordrecht, 1986. DOI: 10.1007/978-94-011-7073-43_29 , ISBN: 978-94-011-7075-8.
- [3] Lidařík Miloslav and kol. *Epoxidové pryskyřice*. SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha, 3rd edition, 1983.
- [4] Geoff Gibson. Chapter 27 - epoxy resins. In Marianne Gilbert, editor, *Brydson's Plastics Materials*, pages 773 – 797. Butterworth-Heinemann, eighth edition, 2017.
- [5] Josef Hassendenteufel, Karel Květ, and kol. *Elektrotechnické materiály: Základní spis České matice technické*. SNTL, Praha, 1967.
- [6] Vladimír Doležal. *Plastické hmoty*. SNTL, Praha, 3 edition, 1977. ISBN: 04-605-77.
- [7] Václav Mentlík. *Dielektrické prvky a systémy*. BEN - Technická literatura, Praha, 1st edition, 2006. ISBN: 80-7300-189-6.
- [8] H. Polsterová. Teplotní změny elektrických vlastností nanokompozitu na bázi epoxidové pryskyřice. *ElectroScope: online časopis pro elektrotechniku*, (č.1), 2011. ISSN: 1802-4564.
- [9] L. Rajkonwar, R. T. A. Ram Prasath, J. D, and N. K. Roy. Studies on epoxy based TiO_2 nano-filler for high voltage application. In *2018 International Conference on Power, Energy, Control and Transmission Systems (ICPECTS)*, pages 128–132, 2018. DOI: 10.1109/ICPECTS.2018.8521635.

Použitá literatura

- [10] Ondřej Veselý. Nanokompozitní materiály pro výrobu kabelových izolací. *Elektro: časopis pro elektrotechniku*, (č.7):str.6–8, červenec 2015.
- [11] Jinhong Yu, Ruimei Huo, Chao Wu, Xinfeng Wu, Genglin Wang, and Pingkai Jiang. Influence of interface structure on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites. *Macromolecular Research*, 20(8):816–826, 2011. DOI: 10.1007/s13233-012-0122-2.
- [12] W. Qi, L. Zhe, W. Jiandong, and Y. Yi. The thermal conductivity and electrical strength of epoxy resin with different filler content of micro and nano alumina. In *2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis*, pages 1110–1113, 2012. DOI: 10.1109/CMD.2012.6416352.
- [13] Lukáš Harvánek. Nanomateriály pro elektrotechniku. Disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření, Plzeň, 2017. Školitel Václav Mentlík.
- [14] Ondřej Michal. Elektroizolační systém s nanopřísadou. Diplomová práce, Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření, Plzeň, 2017. Vedoucí Václav Mentlík.
- [15] Jaroslav Hornak. Interakce nehomogenního dielektrika s elektrickým polem. Disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření, Plzeň, 2018. Školitel Pavel Trnka.
- [16] Jaroslav Hornak, Pavel Trnka, Petr Kadlec, Ondřej Michal, Václav Mentlík, Pavol Šutta, Gergely Márk Csányi, and Zoltán Ádám Tamus. Magnesium oxide nanoparticles: Dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties. *Nanomaterials*, 8(č.6):str.381, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano8060381>.
- [17] J. L. Massingill and R. S. Bauer. Epoxy resins. In Clara D. Craver and Charles E. Carraher, editors, *Applied Polymer Science: 21st Century*, pages 393 – 424. Pergamon, Oxford, 2000.
- [18] Lucie Kvasničková. Polymerní matrice na bázi epoxidizovaných olejů. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, Brno, 2015. Vedoucí práce Radek Přikryl.
- [19] Robert Kultzow and Stephanie Foxhill. Cycloaliphatic epoxy resins [online]. In *Thermoset Resin Formulators Association*, Huntsman Advanced Materials Advanced Technology Center, The Woodlands, Texas, září 2007. TRFA. [cit. 2019-06-14].

Použitá literatura

- [20] Romana Zálešáková. Polymery na bázi epoxidizovaných olejů. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, Brno, 2016. Vedoucí práce Radek Přikryl.
- [21] Šupler Vladimír, Bring Anatol, and Lidařík Miloslav. Způsob výroby kondenzačních produktů dvojmocných fenolů s dichlorhydrinem nebo epichlorhydrinem. Československá republika. Patentní spis č. 85 809, 15.07.1956.
- [22] Lidařík Miloslav and Starý Stanislav. Způsob výroby kondenzačních produktů jednomocných a vícemocných fenolů a bisfenolů s epichlorhydrinem. Československá republika. Patentní spis č. 96 667, 15.09.1960.
- [23] Lidařík Miloslav, Dufek Jan, Starý Stanislav, and Smrčka Jiří. Způsob přípravy epoxydových sloučenin. Československá socialistická republika. Patentní spis č. 100 282, 15.07.1961.
- [24] Wiesner Ivo, Kolínský Josef, and Sieber Jiří. Způsob výroby nízkomolekulárních epoxydových pryskyřic. Československá socialistická republika. Patentní spis č. 106 820, 15.03.1963.
- [25] Jan Dubský. *Elektrotechnické materiály: pro obor technická kybernetika*. VŠSE, Plzeň, 2nd edition, 1972.
- [26] Pavel Kozelka. Zalévací hmoty v elektrotechnice. *Elektro: časopis pro elektrotechniku*, (č.1):str.32, leden 2015.
- [27] Pavel Mach, Jan Urbánek, and Vlastimil Skočil. *Montáž v elektronice: pouzdření aktivních součástek, plošné spoje*. Vydavatelství ČVUT, Praha, 1st edition, 2001. ISBN: 80-01-02392-3.
- [28] Pavel Kozelka. Silikonové kaučuky, polyuretanové a epoxidové pryskyřice a jejich široké použití v elektrotechnické praxi. *Elektro: časopis pro elektrotechniku*, (č.3):str.52, březen 2016.
- [29] Jan Ondráček, Josef Szücs, Martin Šťastný, and Libor Zelénka. Zalévání vinutí – nový trend v navíjení elektromotorů [online], 13.červen 2019. [cit. 28.6.2019]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/clanek/zalvani-vinuti-novy-trend-v-navijeni-elektromotoru--3743>.
- [30] ELCHEMCo spol. s.r.o. Zalévací hmoty pro elektroniku a elektrotechniku podle složení: Epoxidové zalévací hmoty [online]. [cit. 3.7.2019]. Dostupné z: <http://www.elchemco.cz/produkty/6/epoxidove-zalvacni-hmoty/>.

Použitá literatura

- [31] Rostislav Wasyluk. *Elektrotechnologie: pro školu a praxi*. Scientia, Praha, 1st edition, 2004. ISBN: 80-7183-306-1.
- [32] Václav Mentlík, Pavel Trnka, Josef Pihera, and Roman Hamar. Zvýšení provozní spolehlivosti motorů s měniči s rychlými spínacími prvky. *Elektro: časopis pro elektrotechniku*, (č.12):str.5, 2008.
- [33] Lidařík Miloslav a Starý Stanislav. Způsob přípravy latentních katalyzátorů pro vytvrzování epoxidových sloučenin. Československá republika. Patentní spis č. 116 928, 15.12.1965.
- [34] C. Wang, F. Ma, H. Li, J. Wang, and Z. Peng. Dielectric properties of hydroxyl-terminated butadiene nitrile liquid rubber toughened epoxy resin polymer. In *2014 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, pages 836–839, 2014. DOI: 10.1109/CEIDP.2014.6995796 , ISSN: 0084-9162.
- [35] Chuang Wang, He Li, Lilan Liu, Zihao Guo, Haoran Wang, and Zongren Peng. Thermal and dielectric properties of the epoxy resin toughened by different kinds of liquid rubbers. In *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, volume 1, pages 363–366, 2016. DOI: 10.1109/ICD.2016.7547619.
- [36] C. Wang, H. Li, H. Zhang, H. Wang, L. Liu, Z. Xu, P. Liu, and Z. Peng. Influence of addition of hydroxyl-terminated liquid nitrile rubber on dielectric properties and relaxation behavior of epoxy resin. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 23(č.4):str.2258–2269, 2016. DOI: 10.1109/T-DEI.2016.7556502 , ISSN: 1070-9878.
- [37] Nanostructured & Amorphous Materials Inc. Products: Nanoscale elements, oxides, carbides & nitrides [online]. [cit. 17.7.2019]. Dostupné z: <https://www.nanoamor.com/products>.
- [38] Miroslav Svoboda. Polymerní nanokompozity a jejich aplikace v elektrotechnice. Bakalářská práce, Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření, Plzeň, 2015. Vedoucí Lukáš Harvánek.
- [39] J. Nelson. *Dielectric polymer nanocomposites*. Springer, New York, 2010. ISBN: 9781441915917.

Použitá literatura

- [40] GM electronic spol. s.r.o. Chemie, DPS: Chemie pro elektrotechniku: Lepidla, tmely, pasty, pryže: Teplovodivé pasty, fólie: Silikonová pasta EL25 - Transparent - 25ml [online]. [cit. 2.8.2019]. Dostupné z: <https://www.gme.cz/silikonova-pasta-el25-transparent-25ml>.
- [41] Jaroslav Smetana. Měření vybraných parametrů izolace. *Elektro: časopis pro elektrotechniku*, (č.8-9):str.42-43, 2009.
- [42] Haefely Test AG. *Návod k obsluze: 2830/2831 Analyzátor olejů a pevných dielektrik. Verze 1.2.* [cit. 4.10.2019].
- [43] Friedrich Kremer. *High Performance Dielectric, Conductivity and Electrochemical Impedance Analyzers: Concepts, Features, Principles of Operation, Application Examples* [online]. [cit. 31.10.2019]. Dostupné z: https://www.novocontrol.de/pdf_s/alpha.pdf.
- [44] Evonik Resource Efficiency GmbH. *AEROSIL® R 974: Product information* [online]. [cit. 2.11.2019]. Dostupné z: <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-R-974-EN.pdf>.

PŘÍLOHY

HODNOTY Z MĚŘENÍ

Průměrné tloušťky testovacích vzorků

série	vzorek	tloušťka (mm)	série	vzorek	tloušťka (mm)
ČISTÁ	I	1,4614	5% SiO ₂	I	1,6952
	II	1,206		II	1,5948
	III	1,6274		III	1,7276
1% Al ₂ O ₃	I	1,001	1% MgO	I	1,7894
	II	1,6022		II	1,7388
	III	2,1766		III	1,4706
3% Al ₂ O ₃	I	1,446	3% MgO	I	1,6656
	II	1,8502		II	1,4448
	III	1,9854		III	1,3486
5% Al ₂ O ₃	I	1,9292	5% MgO	I	1,545
	II	1,9264		II	1,8196
	III	1,959		III	1,7674
1% SiO ₂	I	1,7174	1% SiO ₂ ^{a)}	I	2,0348
	II	1,6208		II	1,805
	III	1,7954		III	1,947
3% SiO ₂	I	1,6464	1% SiO ₂ ^{b)}	I	1,6828
	II	1,779		II	1,9584
	III	1,8998		III	1,9602
			1% SiO ₂ ^{c)}	I	1,6912
				II	1,8476
				III	2,0284

^{a)} povrch upravuje: 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát;

^{b)} povrch upravuje: (3-Aminopropyl)triethoxysilan;

^{c)} povrch upravuje: Dimethyldichlorsilan.

Plochy počátečních příčných řezů

série	vzorek	plocha (mm²)	série	vzorek	plocha (mm²)
ČISTÁ	I	8,97	5% SiO ₂	I	9,75
	II	8,97		II	9,75
	III	8,97		III	7,8
	IV	-		IV	-
	V	8,97		V	9,75
1% Al ₂ O ₃	I	8,97	1% MgO	I	9,75
	II	8,97		II	8,97
	III	8,97		III	8,97
	IV	8,97		IV	8,97
	V	-		V	8,97
3% Al ₂ O ₃	I	8,97	3% MgO	I	11,31
	II	8,97		II	11,31
	III	8,97		III	11,31
	IV	8,97		IV	11,31
	V	5,85		V	11,31
5% Al ₂ O ₃	I	7,8	5% MgO	I	10,92
	II	7,8		II	10,92
	III	7,8		III	10,92
	IV	7,8		IV	10,92
	V	-		V	10,92
1% SiO ₂	I	11,7	1% SiO ₂ ^{a)}	I	-
	II	11,7		II	10,53
	III	11,7		III	10,53
	IV	8,97		IV	10,53
	V	8,97		V	-
3% SiO ₂	I	9,75	1% SiO ₂ ^{b)}	I	11,31
	II	9,75		II	11,31
	III	9,75		III	11,31
	IV	9,75		IV	11,31
	V	-		V	11,31
			1% SiO ₂ ^{c)}	I	-
				II	11,6
				III	11,6
				IV	11,6
				V	11,6