

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
Ústav Elektrotechnologie

*Vliv koncových skupin kapalných  
oligobutadiénů na dielektrická  
spektra*

Student: Ondřej Vilhelm

Vedoucí práce: Ing. Frk Martin, Ph.D.

Obor: Mikroelektronika a technologie

Brno 2008

## OBSAH

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
2.1 OBECNÉ VLASTNOSTI DIELEKTRIK .....	10
2.1.1 Základní pojmy .....	10
2.1.2 Dielektrická polarizace.....	11
2.1.3 Polarizační mechanismy.....	12
2.1.4 Polarizace ve střídavém elektrickém poli.....	17
2.1.5 Coleův-Coleův diagram .....	20
2.2 METODY MĚŘENÍ.....	23
2.2.1 Základní charakteristika.....	23
2.2.2 Dielektrická relaxační spektroskopie (DRS) .....	24
2.2.3 Analýza dat.....	25
<b>3 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ</b> .....	<b>26</b>
3.1 OLYGOBUTADIENY KRASOL LB .....	26
3.1.1 Základní charakteristika.....	26
3.1.2 Struktura polymeru .....	26
3.1.3 Fyzikální a chemické vlastnosti .....	26
3.1.4 Chemické reakce.....	26
3.1.5 Aplikace.....	27
3.2 OLIGOBUTADIENY KRASOL LBH.....	27
3.2.1 Základní charakteristika.....	27
3.2.2 Struktura polymeru .....	28
3.2.3 Fyzikální a chemické vlastnosti .....	28
3.2.4 Chemické reakce.....	28
3.2.5 Aplikace.....	29
3.3 OLIGOBUTADIENY KRASOL LBD.....	30
3.3.1 Základní charakteristika.....	30
3.3.2 Struktura polymeru .....	30
3.3.3 Fyzikální a chemické vlastnosti .....	30
3.3.4 Aplikace.....	31
3.4 OLIGOBUTADIENY KRASOL NN .....	31
3.5 OLIGOBUTADIENY KRASOL LBM .....	31
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ PŘÍSTROJE</b> .....	<b>32</b>
4.1 TEPLOTNÍ BOX S PELTIEROVÝM ČLÁNKEM .....	32
4.2 MĚŘICÍ PŘÍSTROJ PŘESNÝ LCR METR HP 4284A .....	32
4.2.1 Popis přístroje.....	32
4.2.2 Přesnost měření .....	33
4.3 MĚŘICÍ ELEKTRODOVÝ SYSTÉM AGILENT 16452A.....	35
4.3.1 Popis systému .....	35
4.3.2 Doplnkové parametry .....	37
4.3.3 Výpočet permitivity z naměřených dat.....	37
4.3.4 Kapacitní metoda měření .....	37
4.3.5 Přídavná chyba měření .....	38

4.3.6	Korekční koeficient $\alpha$ .....	40
4.3.7	Postup měření pomocí elektrodového systému Agilent 16452A .....	41
4.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	43
4.5	EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ .....	43
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA.....</b>	<b>53</b>

## Seznam Obrázků

Obr. 1	Časový průběh vektoru polarizace pro polarizace relaxačního typu.....	15
Obr. 2	Vektorový diagram elektrické indukce a permitivity.....	18
Obr. 3	Průběh složek $\epsilon'$ a $\epsilon''$ komplexní permitivity v závislosti na úhlovém kmitočtu [10] ..	20
Obr. 4	Coleův-Coleův diagram klasického Debyeova průběhu .....	21
Obr. 5	Debyeův průběh a rozptyl relaxačních dob [10] .....	22
Obr. 6	Coleův-Coleův diagram při distribuci relaxačních dob .....	23
Obr. 7	Popis elektrodového systému Agilent 16452A [1] .....	36
Obr. 8	Chyba elektrodového systému – chybový příspěvek A [1].....	38
Obr. 9	Chyba elektrodového systému – chybový příspěvek B [1].....	39
Obr. 10	Celková chyba elektrodového systému (A+B) [1].....	39
Obr. 11	Rozptylová kapacita [1].....	40
Obr. 12	Korekční koeficient $\alpha$ [1] .....	41
Obr. 13	Závislost relativní permitivity $\epsilon'$ na frekvenci pro vzorek LB-3000 při různých teplotách.....	44
Obr. 14	Závislost relativní permitivity $\epsilon'$ na frekvenci pro vzorek LBD-2000L při různých teplotách.....	45
Obr. 15	Závislost relativní permitivity $\epsilon'$ na frekvenci pro vzorek LBH-2000 při různých teplotách.....	45
Obr. 16	Závislost relativní permitivity $\epsilon'$ na frekvenci pro vzorek LBM-32 při různých teplotách.....	46
Obr. 17	Závislost relativní permitivity $\epsilon'$ na frekvenci pro vzorek NN-22 při různých teplotách.....	46

Obr. 18 Závislost ztrátového čísla $\epsilon''$ na frekvenci při teplotách $-5^{\circ}\text{C}$ až $+25^{\circ}\text{C}$ vzorku LB - 3000 .....	47
Obr. 19 Závislost ztrátového čísla $\epsilon''$ na frekvenci při teplotách $-5^{\circ}\text{C}$ až $+25^{\circ}\text{C}$ vzorku LBD 2000L.....	47
Obr. 20 Závislost ztrátového čísla $\epsilon''$ na frekvenci při teplotách $-5^{\circ}\text{C}$ až $+25^{\circ}\text{C}$ vzorku LBH – 2000 .....	48
Obr. 21 Závislost ztrátového čísla $\epsilon''$ na frekvenci při teplotách $-5^{\circ}\text{C}$ až $+25^{\circ}\text{C}$ vzorku LBM – 32 .....	48
Obr. 22 Závislost ztrátového čísla $\epsilon''$ na frekvenci při teplotách $-5^{\circ}\text{C}$ až $+25^{\circ}\text{C}$ vzorku NN-22 .....	49
Obr. 23 Závislosti relativní permitivity $\epsilon'$ na frekvenci různých koncových skupin při teplotě $-5^{\circ}\text{C}$ .....	49
Obr. 24 Závislosti relativní permitivity $\epsilon'$ na frekvenci různých koncových skupin při teplotě $5^{\circ}\text{C}$ .....	50
Obr. 25 Závislosti relativní permitivity $\epsilon'$ na frekvenci různých koncových skupin při teplotě $25^{\circ}\text{C}$ .....	50
Obr. 26 Závislosti ztrátového čísla $\epsilon''$ na frekvenci různých koncových skupin při teplotě $-5^{\circ}\text{C}$ .....	51
Obr. 27 Závislosti ztrátového čísla $\epsilon''$ na frekvenci různých koncových skupin při teplotě $5^{\circ}\text{C}$ .....	52
Obr. 28 Závislosti ztrátového čísla $\epsilon''$ na frekvenci různých koncových skupin při teplotě $25^{\circ}\text{C}$ .....	52

## Seznam Tabulek

Tab. 1 Typy polarizací k daným skupinám .....	13
Tab. 2 Vlastnosti oligobutadienů KRASOL LB [6] .....	27
Tab. 3 Vlastnosti oligobutadienů KRASOL LBH [7] .....	29
Tab. 4 Výpočet absolutní přesnosti měření měřicího přístroje HP 4284A [1] .....	33
Tab. 5 Výpočet relativní přesnosti měření měřicího přístroje HP 4284A [1] .....	35
Tab. 6 Doplnkové parametry elektrodového systému Agilent 16452A [2] .....	37

# 1 Úvod

V elektrotechnice a elektronice se používají různé materiály ale ať jsou jakékoliv tak jsou na ně kladeny velmi vysoké nároky na aplikaci. Pro správné použití a aplikaci materiálů je potřebná dobrá jejich znalost a proto je nutné studovat a popisovat jejich vlastnosti pokud možno v co největším rozsahu. Pro jejich zkoumání je nutné zvolit vhodné metody a zařízení.

Pro zkoumání látek byly vyvinuty různě diagnostické metody z důvodu co nejpřesnějšího popsání vlastností zkoumaných látek. Jednou z moderních experimentálních metod je dielektrická relaxační spektroskopie (DRS). Tato metoda zkoumá interakci mezi danou látkou a časově závislým elektrickým polem. DRS má široké použití při charakterizaci iontově vodivých pevných látek, polymerů a kapalných a koloidních systémů.

Dále se budu zabývat použitím přístrojů pro měření vlastností látek, hlavně elektrodoovým systémem pro měření kapalných dielektrik Agilent 16452A. Kvůli nárokům na přesnost měření materiálů je zapotřebí vhodně modifikovat postupy měření v tomto systémem. Při měření jsou sledovány závislost komplexní permitivity na frekvenci u oligobutadienů skupiny LB a jejich podskupin od firmy Kaučuk Kralupy a.s. (Sartomer).

## 2 Teoretická část

### 2.1 Obecné vlastnosti dielektrik

#### 2.1.1 Základní pojmy

Fyzika dielektrik (izolantů) se zabývá fyzikálními jevy, které v látkách probíhají působením elektrického pole. Důsledkem těchto dějů je různé chování látek vyjádřené elektrickými vlastnostmi, které závisí na chemickém složení, struktuře, skupenství a stavu látky. Při vložení látky do elektrického pole dochází v látce k jistým fyzikálním jevům:

- dielektrická polarizace (pohyb vázaných elektrických nábojů)
- elektrická vodivost (pohyb volných elektrických nábojů)
- dielektrické ztráty
- elektrický výboj

Látka se označuje pojmem dielektrikum v souvislosti s polarizovatelností částic a následně se schopností látky akumulovat po přiložení elektrického pole elektrickou energii (jako kondenzátor). Ideálním dielektrikem (izolantem) se rozumí dielektrikum, kde jsou všechny elektrické náboje vázány elektrostatickými silami a jeho elektrická vodivost je nulová a zároveň se vyznačuje velkou elektrickou pevností. U reálného dielektrika je většina elektrických nábojů vázána, zbytek jsou volné elektrické náboje. Fyzikální jevy, které souvisí s pohybem těchto nábojů v elektrickém poli, jsou nazývány dielektrickou polarizací (posun vázaných nábojů) a elektrickou vodivostí (posun volných nábojů).

Dielektrika se skládají z atomů, molekul a iontů. Elektrické vlastnosti dielektrik závisejí na chemickém složení, struktuře, skupenství a stavu. Podle skupenství se dielektrika dělí na plynná, kapalná a tuhá. U dielektrických látek se předpokládá že elektrická vodivost má iontový charakter ale pokud vystavíme dielektrikum vysokému elektrickému poli při zvýšené teplotě tak se může přidružit i elektronová vodivost [10].

Základními elektrickými veličinami, které charakterizují při dané teplotě a dané frekvenci chování dielektrik v elektrickém poli jsou:

- relativní permitivita  $\epsilon'$  [-]
- vnitřní rezistivita  $\rho_v$  [ $\Omega \cdot m$ ]
- povrchová rezistivita  $\rho_p$  [ $\Omega$ ]
- ztrátový činitel  $tg \delta$  [-]
- elektrická pevnost  $E_p$  [ $V \cdot m^{-1}$ ]

### 2.1.2 Dielektrická polarizace

Polarizace dielektrik je fyzikální jev, při němž se působením sil vnějšího i vnitřního elektrického pole přemisťují (posouvají) elektricky vázané náboje dielektrika ze svých rovnovážných poloh do nových rovnovážných poloh na malé omezené vzdálenosti, a obsahuje-li látka dipólové molekuly, natáčí se tyto dipóly do směru pole. Výjimečně jsou i volné náboje v dielektriku příčinou polarizace [8].

Základní fyzikální vlastností dielektrik je schopnost polarizace látky tzv. polarizovatelnost  $\alpha$  [F.m<sup>2</sup>]. Mírou polarizace v látce je vektor polarizace  $\vec{P}$  [C.m<sup>-2</sup>] a relativní permitivita  $\epsilon'$ , která s polarizovatelností souvisí. S polarizovatelností souvisí i ztrátový činitel  $tg \delta$ . S relativní permitivitou  $\epsilon'$  a ztrátovým činitelem  $tg \delta$  pak souvisí dielektrické ztráty a s nimi další jevy, hlavně stárnutí organických izolantů a jejich životnost.

Na dielektrikum vložené do elektrického pole nepůsobí pouze vnější pole ale i pole sousedních polarizovaných částic. Polarizací okolních částic je tak elektrické pole modifikováno. O polarizaci každé částice, tj. o velikosti indukovaného elektrického momentu  $\vec{\mu}$  [C.m], uvnitř dielektrika rozhoduje efektivní pole, tzv. pole lokální působící na částice uvnitř látky. Velikost indukovaného elektrického momentu jedné polarizované částice je úměrná intenzitě lokálního elektrického pole  $\vec{E}_{lok}$  [V.m<sup>-1</sup>]:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}_{lok} . \quad (2.1)$$

Protože počet částic  $n$  v jednotkovém objemu dielektrika nezávisí na intenzitě elektrického pole, bude i vektor polarizace úměrný  $\vec{E}_{lok}$ . Tuto úměru vyjadřuje tzv. Clausiova rovnice:

$$\vec{P} = \frac{\sum_i^n \vec{\mu}_i}{V} = n \cdot \vec{\mu} = n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{lok} , \quad (2.2)$$

kde  $\sum_i^n \vec{\mu}_i$  je součet elektrických momentů všech polarizovaných částic v objemu  $V$  dielektrika.

Hodnocení míry polarizace z hlediska vnějšího pole je odvozeno z modelu kondenzátoru mezi jehož deskami je daný materiál.



Pro elektrickou indukci  $\vec{D}$  [C.m<sup>-2</sup>] v izotropním dielektriku platí

$$\vec{D} = \varepsilon_s \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_0 = \varepsilon_s \cdot \vec{D}_0 = \vec{D}_0 + \vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_0 + \vec{P}, \quad (2.3)$$

kde  $\varepsilon_s$  [-] je statická relativní permitivita dielektrika,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua (8,854\*10<sup>-12</sup> F.m<sup>-1</sup>),  $\vec{E}_0$  je intenzita elektrického pole mezi deskami kondenzátoru ve vakuu,  $\vec{D}_0$  je elektrická indukce ve vakuu.

Pro vektor polarizace dielektrika  $\vec{P}$  pak podle (2.3) platí

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = (\varepsilon_s - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_0 = \kappa \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_0, \quad (2.4)$$

kde  $\kappa = (\varepsilon_s - 1)$  [-] je dielektrická susceptibilita.

Velikost vektoru polarizace  $\vec{P}$  je rovna plošné hustotě  $\sigma_p$  [C.m<sup>-2</sup>] nábojů  $Q_p$ , vázaných následkem polarizace dielektrika na povrchu obou ploch, které dielektrikum omezují. V izotropním dielektriku je směr vektoru  $\vec{P}$  vždy souhlasný se směrem vektorů  $\vec{D}$  a  $\vec{E}$ . V anizotropním dielektriku je však relativní permitivita tenzorem, takže součet v rovnici (2.3) je vektorový [8].

### 2.1.3 Polarizační mechanismy

Různé mechanismy polarizace rozlišujeme na základě chování látek v elektrickém poli. Každý polarizační mechanismus má své rysy. Ve většině případů se v látkách vyskytuje více polarizačních mechanismů slabší polarizace bývají překryty silnějšími. Nejčastěji rozlišujeme tři základní skupiny polarizací:

- pružné polarizace (jev s rychlým průběhem)
- relaxační polarizace (jev s pomalým průběhem)
- zvláštní polarizace

Výše uvedené základní skupiny polarizací zahrnují několik konkrétních typů polarizací viz Tab. 1:

pružné polarizace	- elektronová
	- iontová (pružná)
pomalé polarizace	- dipólová
	- iontová – relaxační
zvláštní polarizace	- mezivrstvová (migrační)
	- samovolná (spontánní)
	- trvalá (permanentní)
	- rezonanční

Tab. 1 Typy polarizací k daným skupinám

Pružné polarizace vyznačují se tím, že vázané elektrické náboje (elektrony, ionty) jsou ve svých rovnovážných polohách vázány pružnými elektrostatickými silami. Proto jejich vychýlení působením vnějšího elektrického pole a následně návrat do rovnovážné polohy po zániku pole se odehrává velmi rychle v porovnání s ostatními druhy polarizací, prakticky okamžitě a bez ztrát energie. Nejsou závislé na frekvenci v celém rozsahu frekvencí používaných v elektrotechnice.

*Elektronová polarizace* vzniká tak, že elektrické náboje vázané v atomech (nebo molekulách a iontech) se působením vnějšího elektrického pole pružně přemístí ze svých rovnovážných poloh do určité vzdálenosti. Kladná jádra atomů se posunou ve směru elektrického pole a stejné množství záporného náboje se posune ve směru opačném. Nejvíce se posunou valenční elektrony, které jsou od jádra nejdále a tudíž i nejslaběji vázané. Nejméně se naopak posunou jádra atomů, která mají ve srovnání s elektrony poměrně velkou hmotnost. Posunem nábojů se tedy deformují dráhy elektronů (odtud jiný název pro tento druh polarizace – polarizace deformační), a tím se těžiště obou nábojů z jednoho bodu posunou na určitou vzdálenost mezi nimi. Polarizovaný atom tak získá určitý indukovaný dipólový moment  $\vec{\mu}_e$ , přímo úměrný intenzitě lokálního pole podle (2.1):

$$\vec{\mu}_e = \alpha_e \cdot \vec{E}_{lok}, \quad (2.5)$$

kde  $\alpha_e$  [F.m<sup>2</sup>] je elektronová polarizovatelnost. Doba ustálení elektronové polarizace je velmi krátká, řádově 10<sup>-16</sup> až 10<sup>-14</sup> s [4]. Proto se tato polarizace vyskytuje při všech technicky používaných frekvencích a v celém frekvenčním rozsahu není spojena se ztrátami energie [10]. Příspěvek této polarizace k permitivitě je konstantní. Elektronová polarizace se vyskytuje u všech dielektrik. Je nezávislá na teplotě, protože probíhá nezávisle na tepelném pohybu atomů. Přesto se vzrůstající teplotou se tato polarizace zmenšuje následkem teplotní roztažnosti látek, kdy se počet částic na jednotkový objem zmenšuje.

*Iontová polarizace* se vyskytuje u pevných látek s iontovou vazbou v iontových krystalech. Vzájemně vázané ionty se působením vnějšího elektrického pole posunou. Kladné ionty se posunou ve směru elektrického pole, záporné se posunou v opačném směru. Následně dojde ke změně velikosti a směru dipólového momentu. Ke stálému dipólovému momentu  $\vec{\mu}_0$  se indukuje přídatný dipólový moment  $\vec{\mu}_{ie}$  úměrný intenzitě lokálního pole:

$$\vec{\mu}_{ie} = q \cdot 2 \cdot \Delta \vec{l}, \quad (2.5)$$

kde  $\Delta \vec{l}$  je posun každého iontu vzhledem k jeho původnímu stavu a  $q$  je náboj iontu. Doba ustálení iontové polarizace je řádově 10<sup>-13</sup> až 10<sup>-12</sup> s. V celém rozsahu technicky používaných kmitočtů nezávisí na kmitočtu a není spojena se ztrátami v dielektriku. Se vzrůstající teplotou se ale tato polarizace mírně zvětšuje. Vlivem teplotní roztažnosti látek vzrůstají vzdálenosti mezi částicemi, a tím se zeslabují elektrostatické přitažlivé síly mezi opačně nabitými ionty [8].

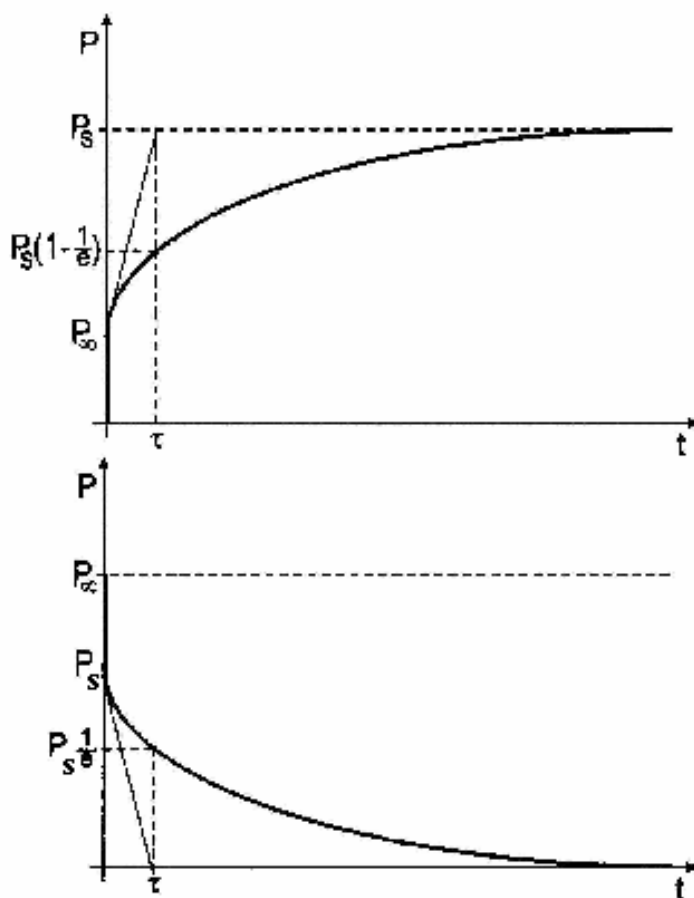
Relaxační polarizace vyznačují se tím, že po přiložení elektrického pole přibývá polarizace pomalu a stejně tak polarizace pomalu ubývá po odpojení pole. K ustálení těchto jevů je potřeba relativně dlouhé doby. Časová změna polarizace má po připojení elektrického pole a po jeho odpojení v prvním případě exponenciální tvar a lze ji vyjádřit rovnicemi:

$$\text{- po připojení elektrického pole:} \quad P = P_n \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (2.6)$$

$$\text{- po odpojení elektrického pole:} \quad P = P_n \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.7)$$

Tyto polarizace jsou velmi závislé na teplotě a na frekvenci a jsou provázeny ztrátami energie v dielektriku, které se tím ohřívá.

Časový průběh vektoru polarizace při připojení a při odpojení elektrického pole znázorňuje pro relaxační polarizace **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Relaxační doba  $\tau$  je definována dobou, za niž po odstranění elektrického pole poklesne úroveň polarizace v látce na  $1/e$  násobek původní hodnoty.



Obr. 1 Časový průběh vektoru polarizace pro polarizace relaxačního typu

*Dipólová polarizace* se liší od elektronové a iontové tím, že je spojena s tepelným pohybem částic. Dipolové molekuly nacházející se v chaotickém tepelném pohybu se částečně orientují pod účinkem elektrického pole, což se navenek jeví jako polarizace dielektrika. Se vzrůstající teplotou síly vázající dipólové molekuly slábnou a tím se zesiluje polarizace. Současně vzroste i energie tepelného pohybu molekul a zmenšuje se vliv elektrického pole.

Otáčivý pohyb dipólových molekul v elektrickém poli se uskutečňuje v prostředí, které mu klade odpor a proto je dipolová polarizace spojená s dielektrickými ztrátami, při kterých se elektrická energie mění v teplo.

*Iontová-relaxační polarizace* se vyskytuje v iontových látkách s netěsným uložením iontů nebo s větší koncentrací poruch krystalické mřížky (anorganická skla, keramika). Opět je provázena ztrátami energie v dielektriku a je závislá na teplotě a frekvenci.

Zvláštní polarizace do této skupiny polarizací patří polarizace, které mají své specifické vlastnosti a nejsou zařazeny do předchozích skupin pružných a pomalých polarizací.

*Mezivrstevová (migrační) polarizace* se vyskytuje v nehomogenních soustavách, které se skládají z dvou nebo více materiálů s rozdílnou konduktivitou (rozdílnou pohyblivostí a koncentrací volných nábojů) a permitivitou. Je-li takový materiál v elektrickém poli, pak na rozhraní těchto různých prostředí se volné náboje hromadí a stávají se nepohyblivými (vázanými). Migrační polarizace se označuje i jako mezivrstevová, resp. polarizace prostorovým nábojem. Tato polarizace je nejpomalejší, podmíněná pohybem volných elektrických nábojů a projevuje se pouze v oblasti velmi nízkých frekvencí.

*Permanентní (trvalá) polarizace* se vyskytuje u některých polárních dielektrik s malou elektrickou vodivostí. Látka se v kapalném stavu nechá zpolarizovat silným stejnosměrným elektrickým polem. Vzniklý přídatný dipólový moment se pak v látce udrží, jestliže se nechá ztuhnout v polarizovaném stavu. Po ztuhnutí zůstane látka trvale elektrována. Látky, u nichž se tato polarizace vyskytuje, se nazývají elektrety – permanentně zpolarizovaná tělesa.

*Spontánní (samovolná) polarizace* je nelineárně závislá na intenzitě elektrického pole a jejím charakteristickým znakem je výrazné maximum v závislosti permitivity na teplotě. Spontánní polarizace je úzce spojena s velkými dielektrickými ztrátami. Látky se spontánní polarizací jsou tvořeny doménami – oblastmi, v kterých jsou indukované elektrické dipóly rovnoběžně orientovány i bez přítomnosti elektrického pole. Směr jednotlivých elektrických momentů jednotlivých domén je různý, takže materiál jako celek se jeví nepolarizovaný. Působení vnějšího elektrického pole zapřičiňuje orientaci elektrických momentů domén ve směru pole, což se navenek jeví jako velmi silná polarizace. Jedná se o jev analogický feromagnetismu a látky, v nichž se tato polarizace uplatňuje, se nazývají feroelektrika.

*Rezonanční polarizace* vzniká následkem rezonance vlastních (tepelných) kmitů některých částic s kmity vnějšího elektrického pole. Vyskytuje se při velmi vysokých (optických) kmitočtech mimo rozsah frekvencí používaných v elektrotechnice.

#### **2.1.4 Polarizace ve střídavém elektrickém poli**

Působením střídavého elektrického pole na dielektrikum, jehož intenzita  $\vec{E}(t)$  se mění v závislosti na čase podle vztahu

$$E(t) = \hat{E} \cdot \cos(\omega t), \quad (2.8)$$

kde  $\hat{E}$  je amplituda,  $t$  čas a  $\omega = 2\pi f$  úhlový kmitočet, projeví se dynamické vlastnosti dielektrika.

Následkem dielektrické relaxace se elektrická indukce  $D(t)$ , která je také periodickou funkcí času se stejným kmitočtem, opoždí za  $E(t)$ . Mezi amplitudami  $\hat{D}$  a  $\hat{E}$  je obecně úhel  $\delta$ , přičemž amplituda  $\hat{D}$  i fázový úhel  $\delta$  jsou kmitočtově závislé veličiny. Permittivita dielektrika je pak komplexní veličinou a značí se  $\varepsilon^*$  [-]. Je funkcí kmitočtu elektrického pole a popisuje chování technického dielektrika ve střídavém elektrickém poli [8].

Časové zpoždění  $\hat{D}$  za  $\hat{E}$  vyjadřuje vztah

$$D(t) = \hat{D} \cdot \cos(\omega t - \delta). \quad (2.9)$$

Při sinusové změně elektrického pole je průběh elektrické indukce  $D(t)$  jednoznačně určen veličinami  $\varepsilon^*(\omega)$  a  $\delta(\omega)$ , přičemž obě veličiny mají charakteristickou kmitočtovou a teplotní závislost pro každé dielektrikum.

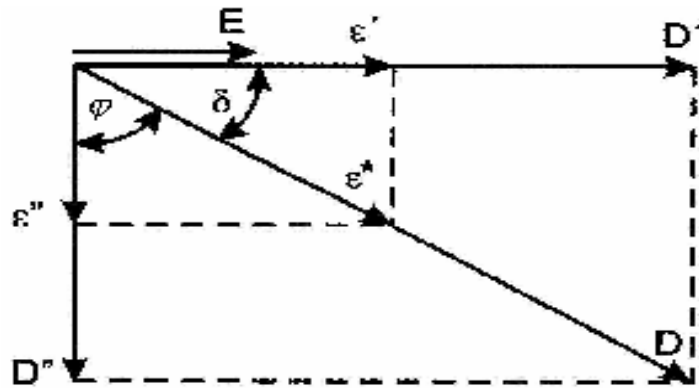
Rovnici (2.9) lze upravit na tvar:

$$D(t) = D' \cdot \cos(\omega t) + D'' \cdot \sin(\omega t), \quad (2.10)$$

kde člen  $D'$  je ve fázi s průběhem elektrického pole a člen  $D''$  je opožděn o  $\pi/2$ . Pro  $D'$  a  $D''$  platí:

$$\begin{aligned}
 D' &= \hat{D} \cdot \cos \delta = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^* \cdot \hat{E} \cdot \cos \delta = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \cdot \hat{E}, \\
 D'' &= \hat{D} \cdot \sin \delta = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^* \cdot \hat{E} \cdot \sin \delta = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \cdot \hat{E}
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

Tím se zavedly dvě relativní permitivity závislé na kmitočtu. Vektorový diagram elektrické indukce a permitivity je na Obr. 2.



Obr. 2 Vektorový diagram elektrické indukce a permitivity

$\varepsilon'(\omega)$  je reálná složka, zastupující dynamickou relativní permitivitu jako míru kapacitního charakteru dielektrika.

Přitom

$$\begin{aligned}
 \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_s \quad \text{je statická relativní permitivita} \\
 \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty \quad \text{je optická relativní permitivita}
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

$\varepsilon''(\omega)$  je imaginární složka, úměrná ztrátám v dielektriku a nazývá se ztrátovým číslem. Platí

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon''(\omega) = 0.
 \tag{2.13}$$

Komplexní permitivitu lze pak vyjádřit vztahem

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''
 \tag{2.14}$$

a z Obr. 2 vyplývají vztahy

$$\varepsilon' = \varepsilon^* \cdot \cos \delta, \quad \varepsilon'' = \varepsilon^* \cdot \sin \delta, \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (2.15)$$

Po úpravě posledního vztahu lze pro ztrátové číslo získat vztah

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (2.16)$$

Úhel  $\delta$  představuje míru dielektrických ztrát. Nazývá se proto ztrátovým úhlem a veličina  $\operatorname{tg} \delta$  [-] ztrátovým činitelem.

Podle Debyeho teorie platí pro komplexní permitivitu vztah

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}, \quad (2.17)$$

kde  $\tau$  [s] je relaxační doba, která je funkcí teploty. Vztah platí za předpokladu, že nenastává rozptyl relaxačních dob. Po rozdělení vztahu (2.17) na reálnou a imaginární část lze obdržet pro  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  tyto vztahy

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.18)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.19)$$

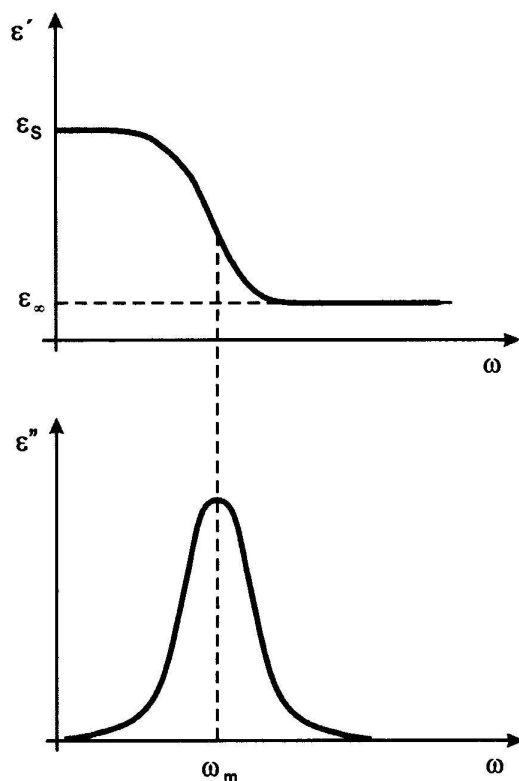
Odtud pak

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \cdot \omega^2\tau^2}. \quad (2.20)$$



Na základě experimentů byl stanoven průběh závislosti  $\varepsilon' = f(\omega)$  a  $\varepsilon'' = f(\omega)$  Obr. 3.

Permitivita  $\varepsilon'$  s rostoucí frekvencí plynule klesá z nejvyšší hodnoty  $\varepsilon_s$  na nejnižší hodnotu



Obr. 3 Průběh složek  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  komplexní permitivity v závislosti na úhlovém kmitočtu [10]

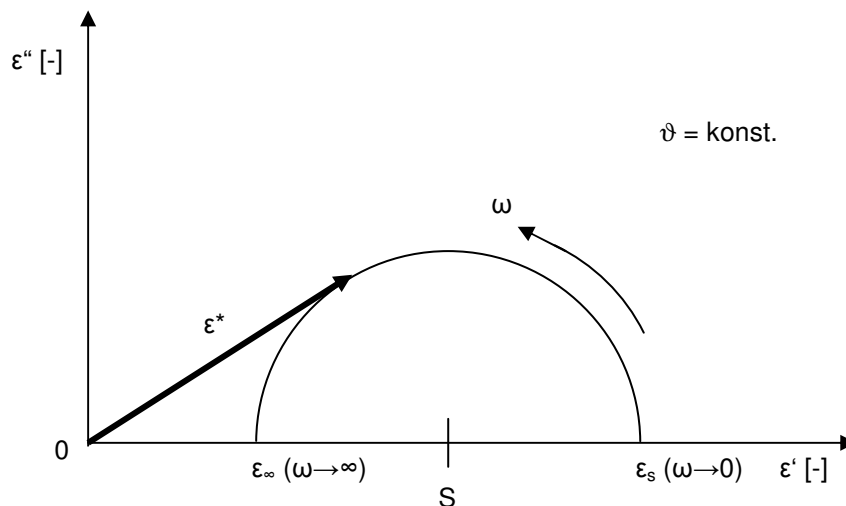
$\varepsilon_\infty$ . Závislost  $\varepsilon'' = f(\omega)$  prochází maximem při frekvenci odpovídající inflexnímu bodu závislosti  $\varepsilon' = f(\omega)$ . Dielektrické polarizační ztráty mizí při limitních frekvencích:  $\omega \rightarrow 0$  a  $\omega \rightarrow \infty$ , kdy se kondenzátor s technickým dielektrikem chová jako ideální kondenzátor. Oblast, ve které relativní permitivita  $\varepsilon'$  klesá s frekvencí, je nazývána oblastí frekvenční disperze. Průběh  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  se nazývá Debyeův průběh závislosti  $\varepsilon^*$  na kmitočtu.

### 2.1.5 Coleův-Coleův diagram

Vyloučením veličiny  $\omega\tau$  ze vztahů (2.18), (2.19) a po jednoduchých úpravách lze dospět k rovnici kružnice

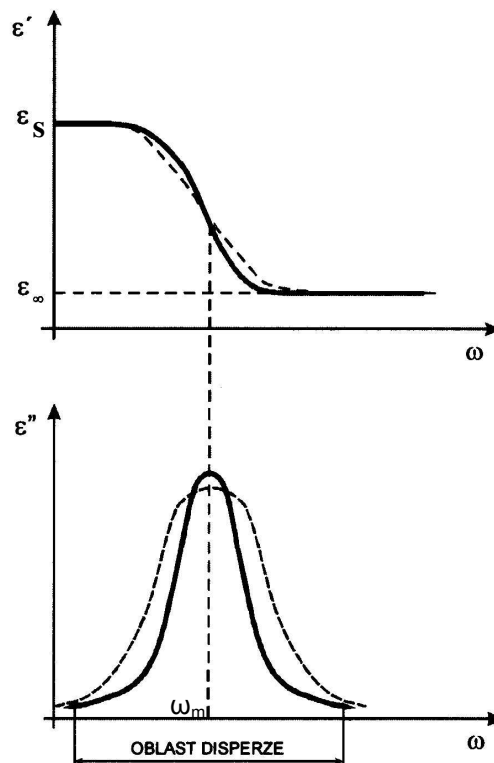
$$\left( \varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2, \quad (2.21)$$

kde střed kružnice S má souřadnice  $S\left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}; 0\right)$  a poloměr  $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$ . Grafické zobrazení rovnice (2.21) vyjadřuje kmitočtovou závislost  $\epsilon^*$  ve tvaru  $\epsilon^* = f(\epsilon')$  při konstantní teplotě  $\vartheta$  [°C]. Oblouk je geometrickým místem koncových bodů vektoru  $\epsilon^*$  při změně kmitočtu a protíná reálnou osu  $\epsilon'$  v bodech  $\epsilon_s$  a  $\epsilon_\infty$  Obr. 4.



Obr. 4 Coleův-Coleův diagram klasického Debyeova průběhu

Klasický Debyeův průběh ale vyhovuje jen pro několik málo dielektrik. U mnoha kapalných a reálných dielektrik totiž reálná část komplexní permitivity  $\epsilon'$  klesá s rostoucím kmitočtem pomaleji, a také maximum křivky  $\epsilon''$  je nižší. Na Obr. 5 zobrazeno přerušovanou čarou.



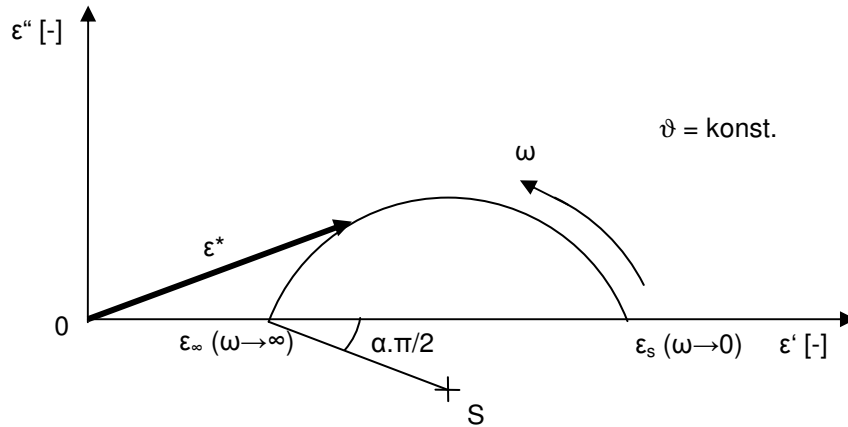
Obr. 5 Debyeův průběh a rozptyl relaxačních dob [10]

Zploštění oproti Debyeovu průběhu je způsobeno tím, že Debyeův průběh předpokládá situaci, kdy se všechny dipólové molekuly chovají stejně a přitom na sebe vzájemně nepůsobí a existuje tak jen jeden typ relaxačního mechanismu s jednou relaxační dobou  $\tau$ . To ovšem platí jen u velmi jednoduchých látek. Složitější látky obsahují současně několik typů dipólových molekul a každý typ má svou vlastní relaxační dobu. Všechny relaxační doby jsou pak rozloženy podle určité distribuční funkce (tzv. relaxační spektrum) okolo nejpravděpodobnější relaxační doby  $\tau_0$  [8].

Zploštělým křivkám odpovídá upravený Debyeův vztah

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}}, \quad (2.22)$$

kde  $\alpha$  je kmitočtově nezávislý distribuční parametr a platí  $\alpha \in \langle 0;1 \rangle$ . Určuje šířku distribuce. Čím je distribuce širší (rozptyl relaxačních dob větší), tím je pokles  $\varepsilon'(\omega)$  mírnější a  $\varepsilon''(\omega)$  je nižší a širší Obr. 5. Při  $\alpha = 0$  přejde vztah (2.22) na Debyeův vztah (2.17) s příslušnými křivkami na Obr. 5 vyznačenými plnou čarou.  $\alpha$  udává úhel mezi reálnou osou  $\varepsilon'$  a spojnicí středu S kruhového oblouku s bodem  $\varepsilon_\infty$  pomocí násobku  $\alpha \cdot \pi/2$  Obr. 6.



Obr. 6 Coleův-Coleův diagram při distribuci relaxačních dob

Z Obr. 6 je patrné, že kruhový oblouk má při distribuci relaxačních dob střed pod reálnou osou  $\epsilon'$ . Čím větší je rozptyl relaxačních dob, tím větší je  $\alpha$ , a tím více je střed kruhového oblouku posunut pod reálnou osu  $\epsilon'$ .

Velikost kruhového oblouku je v tomto případě podle [10] dána vztahem

$$R = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\alpha}{2}} \quad (2.23)$$

a střed kruhového oblouku má podle [10] souřadnice:

$$\epsilon' = \frac{1}{2} \cdot (\epsilon_s - \epsilon_\infty) + \epsilon_\infty, \quad (2.24)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi\alpha}{2}. \quad (2.25)$$

## 2.2 Metody měření

### 2.2.1 Základní charakteristika

Elektrické vlastnosti materiálů lze sledovat pomocí elektrické vodivosti a polarizace až ve frekvenčním rozsahu  $10^{-6}$  Hz do  $10^{11}$  Hz. Tyto procesy můžeme zkoumat pomocí dielektrické relaxační spektroskopie (DSR) a impedanční materiálové spektroskopie, elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a v neposlední řadě taky pomocí elektrické relaxační spektroskopie (ERS) [11].

Těmito metodami se obvykle měří spektrum impedance  $Z^*(\omega)$  vzorku materiálu umístěného v elektrodovém systému se dvěma nebo více elektrodami. Obecně může být vzorek, jak v kapalném, tak v pevném stavu. Podle vyhodnocování impedančního spektra se výše jmenované metody dají rozdělit do dvou oblastí výzkumných metod [9]:

- **Dielektrická, elektrická relaxační a impedanční materiálová spektroskopie**

Tato skupina metod je zaměřena hlavně na vyhodnocování vlastností vzorku materiálu bez vlivu elektrod. Skutečné hodnoty elektrických vlastností materiálů jako např. spektra komplexní permitivity  $\varepsilon^*(\omega)$  nebo konduktivity  $\sigma^*(\omega)$  jsou vyhodnocovány ze spektra impedance  $Z^*(\omega)$ . Magnetickou permeabilitu  $\mu^*(\omega)$  lze určit tak, že elektrody jsou v elektrodovém systému nahrazeny indukčními cívkami. Pro vyhodnocování jsou důležité závislosti  $Z^*(\omega)$  na kmitočtu, teplotě a času. Dále se často také využívají závislosti na intenzitě střídavého elektrického pole a tlaku.

- **Elektrochemická impedanční spektroskopie EIS**

Zde se vyhodnocují vlastnosti soustavy elektrody-vzorek materiálu. Elektrody jsou obvykle z kovu a jako materiály se pomocí EIS měří hlavně elektrolyty nebo iontové vodiče. Kromě impedančního spektra je zde nutno dále sledovat stejnosměrné napětí a proudové stavy.

### **2.2.2 Dielektrická relaxační spektroskopie (DRS)**

Dielektrická relaxační spektroskopie DRS slouží ke studiu molekulární dynamiky polárních nebo polarizovaných materiálů. Principem je působení elektrického pole na elektrický dipól a sledování odezvy elektrického dipólu na toto působení. Realizuje se v časové oblasti nebo ve frekvenční oblasti. V časové oblasti se sleduje jako nabíjecí a vybíjecí proudy kondenzátorů, v nichž funkci dielektrika plní studovaný materiál, po přiložení stejnosměrného vnějšího elektrického pole. Ve frekvenční oblasti se DRS realizuje měřením frekvenční závislosti reálné a imaginární složky impedance studovaného vzorku, resp. po vyloučení rozměrů vzorku, složek komplexní permitivity. V obou případech se musí pro komplexní posouzení sledovat chování materiálů při různých teplotách, resp. vlhkostech a dále při různých intenzitách přiloženého elektrického pole.

Nejjednodušším případem matematického popisu (DRS) je polární dielektrikum, ve kterém jsou jednotlivé dipóly zcela volné a mohou se po přiložení elektrického pole otáčet do jeho směru, aniž by interagovaly se sebou navzájem. Příkladem může být zředěný roztok polární látky v nepolárním rozpouštědle. V tomto dielektriku jsou jednotlivé polární molekuly nesoucí elektrické dipóly, zodpovídající za vznik polarizace, od sebe vzdáleny a proto se navzájem neovlivňují.

DRS má široké použití při charakterizaci iontově vodivých pevných látek a polymerů. Velký potenciál má rovněž při výzkumu kapalných a koloidních systémů.

### **2.2.3 Analýza dat**

Pro rozložení spektra komplexní permitivity do jednotlivých relaxačních procesů a zobrazení výsledků lze použít software, který fituje reálnou a imaginární složku komplexní permitivity. Jednotlivé dielektrické procesy lze popsat pomocí několika empirických funkcí. Jde o funkce Debyeho, Coleovo-Coleovo (CC), Davidsonovo-Coleovo (DC), Havriliakovo-Negamiho (HN), Froehlichovo a Dissadovo-Hillovo rozdělení. Přesnost fitování lze ovlivnit pomocí redukovaných chybových funkcí.

## 3 Charakteristika použitých materiálů

### 3.1 Oligobutadieny KRASOL LB

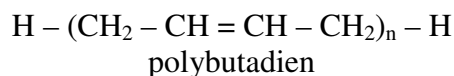
#### 3.1.1 Základní charakteristika

Oligobutadieny KRASOL LB jsou kapalné polymery butadienu s nízkou poměrnou molekulovou hmotností bez funkčních skupin. Jsou vyráběny speciální aniontovou polymerační technologií. Polymer je zcela lineární a pro svou nízkou poměrnou molekulovou hmotnost a vysoký obsah nenasyčených olefinických dvojných vazeb je za normální teploty kapalný.

Kapalné oligobutadieny bez funkčních skupin se běžně vyrábí ve třech druzích: KRASOL LB 2000, KRASOL LB 3000 a KRASOL LB 5000. Číslíkové značení udává poměrnou molekulovou hmotnost polymeru. Vyrábí se i speciální druhy KRASOL LB 9000 a KRASOL LB 15000 [6].

#### 3.1.2 Struktura polymeru

Kapalné oligobutadieny KRASOL LB bez funkčních koncových skupin lze typicky popsat následující zjednodušenou chemickou strukturou [6]:



Z bližšího pohledu je polymerní molekula nepravidelný směsový polymer různých polybutadienových mikrostruktur, tj. 1,4-cis, 1,4-trans a 1,2-(vinyl) uspořádání. Typické poměry těchto strukturálních jednotek v KRASOLu LB jsou specifikovány v Tab. 2.

#### 3.1.3 Fyzikální a chemické vlastnosti

Při pokojové teplotě jsou oligobutadieny KRASOL LB čiré, bezbarvé, viskózní konzistence asi jako med, nemísitelné s vodou a alkoholy. Jsou dobře mísitelné s nepolárními organickými kapalinami, oleji a bitumeny. V polymeru může být rozptýleno velké množství saze a jiných plniv. Oligobutadieny KRASOL LB jsou lehce rozpustné v nejrůznějších rozpouštědlech včetně uhlovodíků, éterů a halogenovaných uhlovodíků.

#### 3.1.4 Chemické reakce

Chemická reaktivita oligobutadienů KRASOL LB je odvozena z reakcí dvojných vazeb přítomných v hlavním řetězci a uvnitř vynilových skupin a kvalitativně je podobná polybutadienovým kaučukům s velkou poměrnou molekulovou hmotností. Oligobutadieny mohou být modifikovány oxidací, maleinizací, hydrogenací, halogenací nebo vulkanizací sírou nebo peroxidovými vulkanizačními činidly za vzniku produktů s novými vlastnostmi a

využitím. Dále mohou být stabilizovány přidáním prostředků proti stárnutí, jako jsou UV stabilizátory a antioxidanty.

Tab. 2 Vlastnosti oligobutadienů KRASOL LB [6]

Vlastnost	Jednotka	KRASOL LB		
		2000	3000	5000
Molární hmotnost $M_n$ (průměrně)	g/mol	2100	3000	5000
Koeficient polydisperzity $M_w/M_n$	-	max. 1,35		
Brookfieldova viskozita	25 °C	5,5	8,0	15
	80 °C	0,4	0,52	1,1
Mikrostruktura:	1,4-cis	asi 18		
	1,4-trans	asi 17		
	1,2-(vinyl)	asi 65		
Vlhkost	% hm.	max. 0,04		
Sušina	% hm.	min. 99,5		
Antioxidanty	% hm.	0 nebo 0,15		
Hustota 20 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,9		

### 3.1.5 Aplikace

Aplikace kapalných oligobutadienů KRASOL LB jsou založeny, buď na jejich fyzikálních vlastnostech (viskozita a adheze), nebo na chemické reaktivitě dvojných vazeb. Pro použití v oxidačních systémech jsou dodávány v nestabilizované formě, tj. bez přidání prostředků proti stárnutí (UV stabilizátory a antioxidanty).

Příklady použití oligobutadienů KRASOL LB [6]:

- Zpracovatelská přísada do gumárenských směsí některých druhů kaučuků, ve kterých působí jako změkčovadlo či přísada, která snižuje lepivost připravovaných směsí.
- Modifikátor pro směsi polymerů.
- Koaktivátor (urychlovač) peroxidické vulkanizace gumárenských směsí na bázi etylenpropylenových kaučuků.
- Zalévací a tmelové hmoty.

## 3.2 Oligobutadieny KRASOL LBH

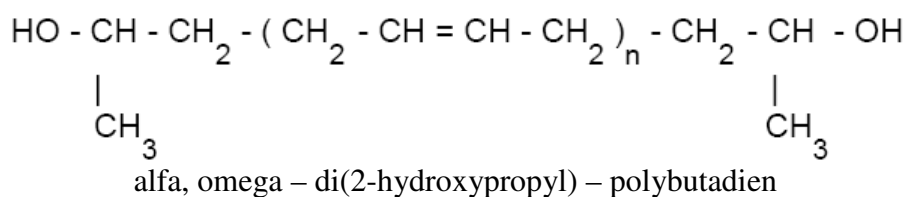
### 3.2.1 Základní charakteristika

Oligobutadieny KRASOL LBH jsou kapalně polymery butadienu s nízkou poměrnou molekulovou hmotností, ve kterých jsou navíc navázány koncové hydroxylové skupiny. Stejně jako oligobutadieny KRASOL LB jsou vyráběny speciální aniontovou polymerační technologií. Rovněž se jedná o zcela lineární polymer, který je, pro jeho nízkou poměrnou molekulovou hmotnost, za normální teploty kapalně.



### 3.2.2 Struktura polymeru

Kapalné oligobutadieny KRASOL LBH s koncovými hydroxylovými skupinami lze typicky popsat následující zjednodušenou chemickou strukturou [7]:



Z bližšího pohledu je i polymer KRASOL LBH nepravidelný směsový polymer mikrostruktur 1,4-cis, 1,4-trans a 1,2-(vinyl) uspořádání. Typické poměry těchto strukturálních jednotek v KRASOLu LBH jsou specifikovány v Tab. 3.

### 3.2.3 Fyzikální a chemické vlastnosti

Oligobutadieny KRASOL LBH jsou při pokojové teplotě čiré, bezbarvé, viskózní konzistence asi jako med, nemísitelné s vodou a alkoholy. Jsou dobře mísitelné a slučitelné s nepolárními organickými kapalinami, oleji a bitumeny. Polymer je schopen absorbovat velké množství olejů, saze a jiných plniv. Oligobutadieny KRASOL LBH jsou lehce rozpustné v nejrůznějších rozpouštědlech včetně uhlovodíků, éterů a halogenovaných uhlovodíků. Chemická reaktivita koncových hydroxylových skupin a dvojných vazeb v hlavním řetězci umožňuje použití oligobutadienů KRASOL LBH v nejrůznějších aplikacích. Oligobutadieny KRASOL LBH jsou chráněny tepelnou oxidací před degradací v průběhu výroby, uskladnění a zpracování přidáním antioxidantů. Mohou být stabilizovány dalšími přísadami např. proti účinkům ultrafialového záření nebo ovzduší.

### 3.2.4 Chemické reakce

Oligobutadieny KRASOL LBH poskytují chemické reakce dvojího druhu.

Z hlediska použití je nejdůležitější reakce koncových hydroxylových skupin s izokyanáty za účelem výroby polyuretanů. Při výrobě polyuretanů mohou být oligobutadieny KRASOL LBH použity, buď jako polyol, nebo po reakci s diizokyanátem, jako stabilní izokyanátový prepolymer.

Oligobutadieny KRASOL LBH se také používají při reakcích typických pro sekundární alkoholy. Reagují s halogenidy a anhydridy kyselin, mohou být esterifikovány nebo upraveny na alkoholáty kovů. Reakcí koncových hydroxylových skupin s epoxidy nebo alkylhalogenidy lze vyrobit étery.

Druhou chemickou reakcí je reaktivita nenasyčených dvojných vazeb přítomných v polymerním řetězci. Dvojně vazby mohou být hydrogenovány nebo halogenovány, např. za vzniku více stabilních produktů s odlišnými vlastnostmi.

Tab. 3 Vlastnosti oligobutadienů KRASOL LBH [7]

Vlastnost	Jednotka	KRASOL LBH		
		2000	3000	5000
Molární hmotnost $M_n$ (průměrně)	g/mol	2100	3000	5000
Koeficient polydisperzity $M_w/M_n$	-	max. 1,35		
Obsah OH skupin	mgKOH/g	51	36	21
Rozložení funkčních skupin:				
Bifunkční část $f_2$	%	min. 92		
Monofunkční část $f_1$		max. 6		
Bez funkčních skupin $f_0$		max. 2		
Brookfieldova viskozita 25 °C	Pa.s	13	20	29
30 °C		9	13	19
40 °C		3,5	5,5	9
60 °C		1	1,6	2,6
80 °C		0,4	0,7	1,0
Mikrostruktura: 1,4-cis	%	asi 18		
1,4-trans		asi 17		
1,2-(vinyl)		asi 65		
Vlhkost	% hm.	max. 0,04		
Sušina	% hm.	min. 99,5		
Antioxidanty	% hm.	0,12		
Hustota 20 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,9		

### 3.2.5 Aplikace

Nejvýznamnější aplikace oligobutadienů KRASOL LBH jsou ve výrobě polyuretanů. Pro polybutadien-polyuretany založené na KRASOLu LBH je charakteristická vysoká odolnost vůči hydrolýze, narušitel od tradičních polyuretanů. Vyznačují se dobrou pružností, velmi dobrými vlastnostmi při nízkých teplotách (nízká teplota skelného přechodu), charakteristikami s vysokou elektrickou izolací a nízkou propustností pro vlhkost. Polyuretanové elastomery založené na KRASOLu LBH se vyznačují velmi dobrou chemickou odolností, např. proti silným anorganickým kyselinám.

Příklady použití oligobutadienů KRASOL LBH [7]:

- Slévatelné polyuretanové elastomery, vstřikované elastomery.
- Pojivo při výrobě kompozitních materiálů např. z odpadové kaučukové směsi nebo granulovaného plastu, které se často používají pro povrchovou úpravu podlah.
- Prostředek zlepšující hydrolytickou stabilitu polyuretanů založených na polyéteru/polyesteru.

- Lepidla
- Pojivo pro nátěry a laky, přísada do ředitelných nátěrových hmot.
- Zalévací a těsnicí hmoty ve stavebnictví a elektrořemeslnictví.
- Modifikátory různých plastů a polymerních směsí (ztužování, slučitelnost, změkčování, ...).

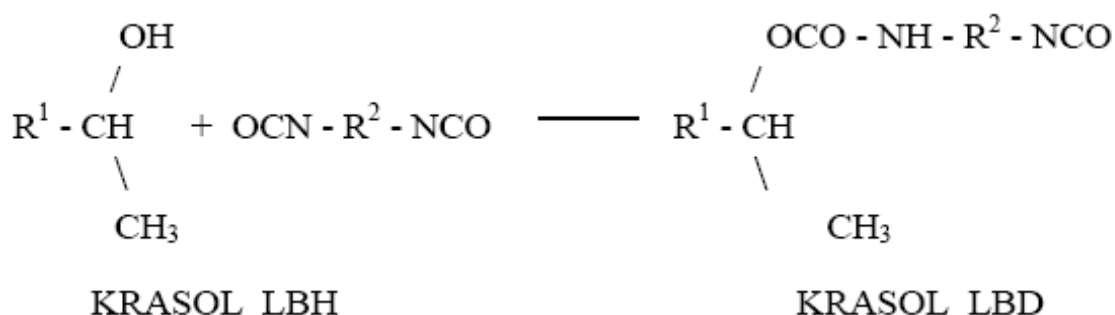
### 3.3 Oligobutadieny KRASOL LBD

#### 3.3.1 Základní charakteristika

Krasol ® LBD2000 je-isokyanát ukončený prepolymerem připravuje reakci na hydroxylové-ukončení polybutadienu (Krasol ® LBH2000) a toluen diisokyanát. Na isokyanát skupiny Krasol ® LBD2000 projít všechny reakce jsou společné pro isokyanáty, zejména reakcí používaných u polyuretanové produkce. Na prepolymer mohou být použity v jedno nebo dvou-komponentní-konstrukční systémy.

#### 3.3.2 Struktura polymeru

Kapalné oligobutadieny KRASOL LBD s koncovými hydroxylovými skupinami lze typicky popsat následující zjednodušenou chemickou strukturou



Z výše uvedeného chemického vzorce vyplývá že KRASOL LBD je chemickým odštěpkem skupina KRASOL LBH. KRASOL LBD je prepolymerem, z nějž se PUR získají přidávkem síťovadla, např. nízkomolekulárního diolu či diaminu.

#### 3.3.3 Fyzikální a chemické vlastnosti

Oligobutadieny KRASOL LBD jsou při pokojové teplotě čiré, bezbarvé, viskózní konzistence asi jako med, nemísitelné s vodou a alkoholy. Jsou dobře mísitelné a slučitelné s nepolárními organickými kapalinami, oleji a bitumeny. Polymer je schopen absorbovat velké množství olejů, saze a jiných plniv. Oligobutadieny KRASOL LBD jsou lehce rozpustné v nejrůznějších rozpouštědlech včetně uhlovodíků, éterů a halogenovaných uhlovodíků.

### **3.3.4 Aplikace**

Přílnavost na nepolární materiály vynikající elektrické izolační vlastnosti dobré vlastnostmi při nízkých teplotách odolnost vůči hydrolýze. Velmi nízká propustnost vlhkosti. Hrají elastomerycké nátěry dost vysokou úlohu v odolnosti proti solím a kyselinám. Konvenční polyuretanové modifikace tmelů, průmyslové a stavební Isocyanate-ukončen prepolymeru připravuje reakci na hydroxylové-ukončení a polybutadienu toluen diisokyanátu. Používané pro průmyslové a stavební tmely. Může být použita v jednom i dvou-konstrukční systémy.

### **3.4 Oligobutadieny KRASOL NN**

Jedná se o izokyanátové prepolymeru na bázi diizokyanátu MDI, které se liší v některých základních parametrech jako jsou - obsah NCO skupin, obsah parafinového oleje, viskozita atd.

Používají se jako:

- pojiva při výrobě kompozitních výrobků z drtí odpadních materiálů
- lepidla k lepení různých materiálů
- izokyanátová složka pro dvousložkové licí polyurethanové systémy

### **3.5 Oligobutadieny KRASOL LBM**

Polybutadieny s koncovými karboxylovými skupinami.

Používají se jako:

- činidla pro povrchovou úpravu anorganických plniv
- aditivum při výrobě lepidel na bázi kalafuny
- materiál pro výrobu vodou ředitelných nátěrových hmot

## 4 Experimentální přístroje

### 4.1 Teplotní box s peltierovým článkem

Teplotní box slouží ke stabilizování teploty okolí vzorku na požadovanou teplotu. Je složen ze skleněného akvária vyplněného materiálem použit materiál Styrofoam od firmy Ravago. Jde o izolační materiál na bázi pěnového polystyrenu o tloušťce 50mm, který má lepší izolační vlastnosti než samotný polystyren. Celkový objem použitelného prostoru se zmenšil přibližně na 1/3 původního objemu. Ve víku z plexiskla je zabudovaný Peltierův článek vzduch/voda od firmy SuperCOOL jehož výhodou je docela dobrá možnost regulace.

Z důvodu použití výše zmiňovaného peltierova článku vzduch/voda je zapotřebí možnost použití chlazené kapaliny jako chladicího média. Jako chladicí médium byla použita voda v druhém akváriu a pomocí akvarijního čerpadla jsme měly zajištěn oběh vody pro peltierův článek o výkonu 155W, jehož maximální proudový odběr je 7,7A a jeho hmotnost je 3,5kg.

Systém je napájen zdrojem MASCOT 8921, jehož výstupní stejnosměrné napětí je 24 V při proudu 12 A. Řídící jednotkou je teplotní regulátor Vemer EVCR, který také slouží k sledování teploty v systému pomocí připojeného termočlánku [5].

### 4.2 Měřicí přístroj přesný LCR metr HP 4284A

#### 4.2.1 Popis přístroje

Přesný LCR metr HP 4284A pracuje na principu mostové metody s automatickým vyvažováním. V kmitočtovém rozsahu od 20 Hz do 1 MHz umožňuje nastavit asi 8610 hodnot kmitočtu s přesností  $\pm 0,01$  %. Základní přesnost měření je 0,05 %. Přístroj umožňuje provádět korekce open, short a load pro omezení parazitních nežádoucích vlivů.

Měřicí přístroj HP 4284A umožňuje měření těchto fyzikálních veličin [1]:

- $|Z|$  - absolutní velikost impedance
- $|Y|$  - absolutní velikost admitance
- L - indukčnosti
- C - kapacita
- R - odpor
- G - vodivost
- D - ztrátový činitel
- Q - činitel jakosti
- $R_s$  - ekvivalentní sériový odpor
- $R_p$  - paralelní odpor

- X - reaktance
- B - susceptibilita
- $\theta$  - fázový úhel

#### 4.2.2 Přesnost měření

Obecně je absolutní přesnost měření měřicího přístroje HP 4284A podle [1] dána součtem dvou složek, a to součtem relativní přesnosti měření a kalibrační přesnosti. Pro měření různých kombinací veličin je přitom výpočet relativní i absolutní přesnosti měření různý. Kalibrační přesnost se určuje pomocí grafu v [1], Figure 1-6.

V následující tabulce jsou uvedeny jednotlivé vzorce pro výpočet absolutní přesnosti měření pro určitou veličinu, význam veličin použitých v těchto vzorcích a podmínky, za kterých tyto výpočty platí.

Tab. 4 Výpočet absolutní přesnosti měření měřicího přístroje HP 4284A [1]

měřená veličina	vzorec pro výpočet absolutní přesnosti	význam veličin	podmínky
Z ,  Y , L, C, R, X, G, B	$A_a = A_e + A_{cal} [\%]$	$A_e [\%]$ ...relativní přesnost měření, $A_{cal} [\%]$ ...kalibrační přesnost (viz. [1], Figure 1-6), $D_x [-]$ ...naměřená hodnota D, $Q_x [-]$ ...naměřená hodnota Q.	Pro L, C, X a B vztah platí, když $D_x \leq 0,1$ . Pro G vztah platí, když $Q_x \leq 0,1$ , a zároveň jen v kombinaci měření G-B.
D	$D_a = D_e + \theta_{cal} [-]$	$D_e [-]$ ...relativní přesnost měření D, $\theta_{cal} [\text{rad}]$ ...kalibrační přesnost $\theta$ (viz. [1], Figure 1-6), $D_x [-]$ ...naměřená hodnota D.	Vztah platí, když $D_x \leq 0,1$ .
Q	$Q_a = \pm \frac{Q_x^2 \cdot D_a}{1 \mp Q_x \cdot D_a} [-]$	$Q_x [-]$ ...naměřená hodnota Q, $D_a [-]$ ...absolutní přesnost měření D.	Vztah platí, když $Q_x \cdot D_a < 1$ .
$\theta$	$\theta_a = \theta_e + \theta_{cal} [\text{deg}]$	$\theta_e [\text{deg}]$ ...relativní přesnost měření $\theta$ , $\theta_{cal} [\text{deg}]$ ...kalibrační přesnost $\theta$ (viz. [1], Figure 1-6).	-
G	$G_a = B_x \cdot D_a [\text{S}]$ $B_x = 2\pi f C_x = \frac{1}{2\pi f L_x}$	$B_x [\text{S}]$ ...naměřená hodnota B, $C_x [\text{F}]$ ...naměřená hodnota C, $L_x [\text{H}]$ ...naměřená hodnota L, $D_a [-]$ ...absolutní přesnost měření D, $f [\text{Hz}]$ ...kmitočet testovacího signálu, $D_x [-]$ ...naměřená hodnota D.	Vztah platí, když $D_x \leq 0,1$ , a zároveň jen v kombinaci měření $C_p$ -G a $L_p$ -G.
$R_p$	$R_{pa} = \pm \frac{R_{px} \cdot D_a}{D_x \mp D_a} [\Omega]$	$R_{px} [\Omega]$ ...naměřená hodnota $R_p$ , $D_x [-]$ ...naměřená hodnota D, $D_a [-]$ ...absolutní přesnost měření D.	Vztah platí, když $D_x \leq 0,1$ .
$R_s$	$R_{sa} = X_x \cdot D_a [\Omega]$ $X_x = 2\pi f l_x = \frac{1}{2\pi f C_x}$	$X_x [\Omega]$ ...naměřená hodnota X, $C_x [\text{F}]$ ...naměřená hodnota C, $L_x [\text{H}]$ ...naměřená hodnota L, $D_a [-]$ ...absolutní přesnost měření D, $f [\text{Hz}]$ ...kmitočet testovacího signálu, $D_x [-]$ ...naměřená hodnota D.	Vztah platí, když $D_x \leq 0,1$ .

Relativní přesnost měření je dána vlivem stability (nestability), teploty, linearity a kalibrační interpolační chyby.

Pro veličiny  $|Z|, |Y|, L, C, R, X, G$  a  $B$  je relativní přesnost  $A_e$  [%] dána vztahem

$$A_e = \pm [A + (K_a + K_{aa} + K_b \cdot K_{bb} + K_c) \cdot 100 + K_d] \cdot K_e, \quad (4.1)$$

kde:

$A$ ...základní přesnost měření (viz. [1], Table 1-3 a 1-4),

$K_a$ ...impedanční faktor  $K_a$  (zanedbatelný pro měřené impedance nad 500  $\Omega$ ; viz. [1], Table 1-1),

$K_{aa}$ ...faktor délky kabelu  $K_{aa}$  (zanedbatelný pro měřené impedance nad 500  $\Omega$ ; viz. [1], Table 1-2),

$K_b$ ...impedanční faktor  $K_b$  (zanedbatelný pro měřené impedance pod 500  $\Omega$ ; viz. [1], Table 1-1),

$K_{bb}$ ...faktor délky kabelu  $K_{bb}$  (viz. [1], Table 1-3),

$K_c$ ...kalibrační interpolační faktor (viz. [1], Table 1-4),

$K_d$ ...faktor délky kabelu  $K_d$  (viz. [1], Table 1-6),

$K_e$ ...teplotní faktor (viz. [1], Table 1-5).

Pro  $L, C, X$  a  $B$  vztah platí, když  $D_x \leq 0,1$  a pro  $R$  a  $G$  vztah platí, když  $Q_x \leq 0,1$ . Jestliže je  $D_x \geq 0,1$ , pak se pro  $L, C, X$  a  $B$  násobí relativní přesnost měření  $A_e$  výrazem  $\sqrt{1 + D_x^2}$ . Jestliže je  $Q_x \geq 0,1$ , pak se pro  $R$  a  $G$  násobí relativní přesnost měření  $A_e$  výrazem  $\sqrt{1 + Q_x^2}$ , přitom pro  $G$  vztah (4.1) platí jen v kombinaci měření  $G$ - $B$ . Vzorce pro výpočet relativní přesnosti měření  $A_e$  pro další veličiny jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 5 Výpočet relativní přesnosti měření měřicího přístroje HP 4284A [1]

měřená veličina	vzorec pro výpočet relativní přesnosti	význam veličin	podmínky
D	$D_e = \pm \frac{A_e}{100} [-]$	A <sub>e</sub> ...[%] relativní přesnost měření, D <sub>x</sub> [-]...naměřená hodnota D.	Vztah platí, když D <sub>x</sub> ≤ 0,1. Při D <sub>x</sub> > 0,1 se D <sub>e</sub> násobí výrazem (1+D <sub>x</sub> ).
Q	$Q_e = \pm \frac{Q_x^2 \cdot D_e}{1 \mp Q_x \cdot D_e} [-]$	Q <sub>x</sub> [-]...naměřená hodnota Q, D <sub>e</sub> [-]...relativní přesnost měření D.	Vztah platí, když Q <sub>x</sub> ·D <sub>e</sub> < 1.
θ	$\theta_e = \frac{180 \cdot A_e}{\pi \cdot 100} [\text{deg}]$	A <sub>e</sub> ...[%] relativní přesnost měření	-
G	$G_e = B_x \cdot D_e [\text{S}]$ $B_x = 2\pi f C_x = \frac{1}{2\pi f L_x}$	B <sub>x</sub> [S]...naměřená hodnota B, C <sub>x</sub> [F]...naměřená hodnota C, L <sub>x</sub> [H]...naměřená hodnota L, D <sub>e</sub> [-]...relativní přesnost měření D, f [Hz]...kmitočet testovacího signálu, D <sub>x</sub> [-]...naměřená hodnota D.	Vztah platí, když D <sub>x</sub> ≤ 0,1, a zároveň jen v kombinaci měření C <sub>p</sub> -G a L <sub>p</sub> -G.
R <sub>p</sub>	$R_{pe} = \pm \frac{R_{px} \cdot D_e}{D_x \mp D_e} [\Omega]$	R <sub>px</sub> [Ω]...naměřená hodnota R <sub>p</sub> , D <sub>x</sub> [-]...naměřená hodnota D, D <sub>e</sub> [-]...relativní přesnost měření D.	Vztah platí, když D <sub>x</sub> ≤ 0,1.
R <sub>s</sub>	$R_{se} = X_x \cdot D_e [\Omega]$ $X_x = 2\pi f L_x = \frac{1}{2\pi f C_x}$	X <sub>x</sub> [Ω]...naměřená hodnota X, C <sub>x</sub> [F]...naměřená hodnota C, L <sub>x</sub> [H]...naměřená hodnota L, D <sub>e</sub> [-]...relativní přesnost měření D, f [Hz]...kmitočet testovacího signálu, D <sub>x</sub> [-]...naměřená hodnota D.	Vztah platí, když D <sub>x</sub> ≤ 0,1.

Parametry A<sub>cal</sub>, A, K<sub>a</sub>, K<sub>aa</sub>, K<sub>b</sub>, K<sub>bb</sub>, K<sub>c</sub>, K<sub>d</sub>, K<sub>e</sub> se určují podle tabulek či grafů v závislosti na velikosti měřené veličiny, kmitočtu testovacího signálu, délce doby ustálení testovacího signálu (short, medium, long), napětí testovacího signálu, délce kabelu a velikosti okolní teploty.

### 4.3 Měřicí elektroodový systém Agilent 16452A

#### 4.3.1 Popis systému

Měřicí elektroodový systém kapalin Agilent 16452A umožňuje přesné měření permitivity a impedance kapalných materiálů. Systém umožňuje měření frekvenčních charakteristik nebo teplotního součinitele, které umožňují přesně charakterizovat kapalné materiály.

Tělo elektroodového systému se skládá ze dvou oddělitelných částí, které se k sobě upevňují pomocí čtyř šroubů. Samotné elektrody uvnitř těla jsou od pláště těla izolovány keramickým materiálem (alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Vzdálenost elektrod se určuje pomocí kovových distančních vložek, které jsou mezi elektrodami utěsněny dvěma těsnicími pryžovými

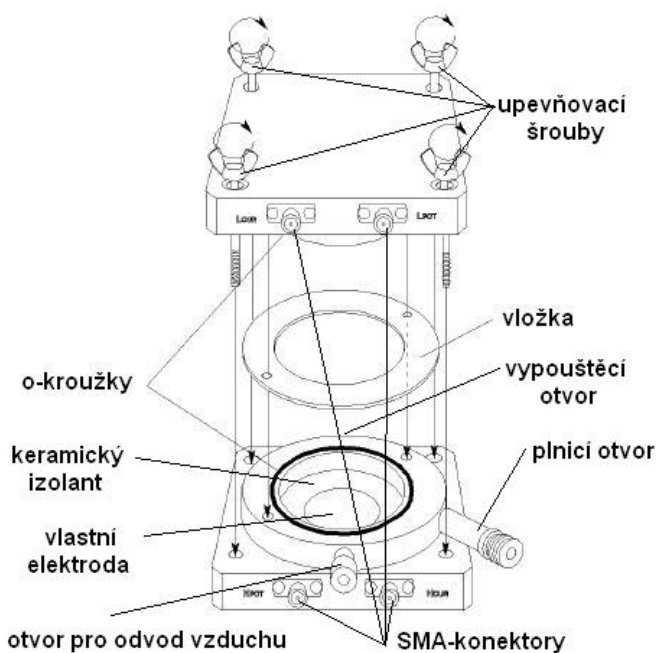


„o-kroužky“. K dispozici jsou distanční vložky celkem v různých tloušťkách. Tělo elektrodového systému (včetně elektrod, distančních vložek a ústí otvorů) je tvořeno poniklovaným kobaltem (Fe 54%, Co 17%, Ni 29%).

Elektrodový systém má tři otvory:

- Boční šikmý plnicí otvor, kterým se kapalina napouští do prostoru mezi elektrodami.
- Vrchní otvor pro odvod vzduchu z prostoru mezi elektrodami.
- Spodní otvor pro vypouštění kapaliny z prostoru mezi elektrodami. Spodní otvor lze uzavřít šroubovacím uzávěrem s malým těsnicím o-kroužkem, který zabraňuje unikání kapaliny během napouštění a měření.

Na vrchní straně elektrodového systému jsou umístěny čtyři SMA-konektory pro připojení měřicího kabelu. Součástí příslušenství jsou čtyři SMA-BNC adaptéry, které po připevnění na elektrodový systém umožňují připojení BNC kabelu. Součásti a sestavení elektrodového systému je zobrazeno na Obr. 7.



Obr. 7 Popis elektrodového systému Agilent 16452A [1]

Součástí příslušenství je rovněž stojan, který slouží k uchycení elektrodového systému ve stabilní vertikální poloze, a dále zkratovací spojka ve tvaru kotouče pro provedení korekce SHORT.

### 4.3.2 Doplnkové parametry

V následující tabulce jsou uvedeny doplňkové parametry elektrodového systému Agilent 16452A. Tyto parametry nelze považovat za přesně určující. Mají spíše informativní charakter a výrobcem nejsou garantovány.

Tab. 6 Doplnkové parametry elektrodového systému Agilent 16452A [2]

Tloušťka distanční vložky	1,3 mm	1,5 mm	2,0 mm	3,0 mm
Vzdálenost elektrod nestálost při montáži <sup>1</sup>	0,3 mm ±12 μm	0,5 mm ±12 μm	1,0 mm ±12 μm	2,0 mm ±12 μm
Vzdálenost elektrod teplotní nestálost <sup>1</sup> (23 až 125 °C)	0,3 mm ±2 μm	0,5 mm ±2 μm	1,0 mm ±2 μm	2,0 mm ±2 μm
Objem kapaliny nutný pro zaplnění vnitřního prostoru	3,4 ml	3,8 ml	4,8 ml	6,8 ml
Kapacita vzduchu <sup>2</sup>	34,9 pF ±25%	21,2 pF ±15%	10,9 pF ±10%	5,5 pF ±10%
Poznámky: 1) Utahovací moment šroubu: 15 kgf.cm 2) 23 °C ±5 °C, 1 MHz				

### 4.3.3 Výpočet permitivity z naměřených dat

Permitivita se vypočítá dosazením dat naměřených elektrodovým systémem Agilent 16452A do následující rovnice

$$\varepsilon_r = \alpha \left( \frac{C_p}{C_0} - j \frac{1}{\omega C_0 R_p} \right), \quad (4.2)$$

kde je  $\alpha$  korekční koeficient (viz. dále),  $\varepsilon_r$  relativní permitivita (komplexní číslo),  $C_p$  kapacita kapaliny (naměřená data),  $C_0$  kapacita vzduchu (naměřená data),  $R_p$  náhradní paralelní odpor (naměřená data),  $\omega$  úhlový kmitočet ( $\omega = 2\pi f$ ),  $f$  kmitočet.

### 4.3.4 Kapacitní metoda měření

Relativní permitivitu ( $\varepsilon'_r$ ) a ztrátové číslo ( $\varepsilon''_r$ ) lze vypočítat z naměřené kapacity a rozměrů elektrod

$$\varepsilon'_r = \frac{t \cdot C_p}{A \cdot \varepsilon_0}, \quad (4.3)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon_0} = \frac{t}{\omega \cdot R_p \cdot \varepsilon_0 \cdot A}, \quad (4.4)$$

kde je  $\sigma = \frac{t}{A \cdot R_p}$  konduktivita,  $A$  plocha elektrody,  $t$  vzdálenost mezi elektrodami.

Permitivitu vakua ( $\epsilon_0$ ) lze vypočítat z naměřené kapacity vzduchu ( $C_0$ ), kterou nahrazujeme kapacitu vakua

$$\epsilon_0 = \frac{t \cdot C_0}{A}. \quad (4.5)$$

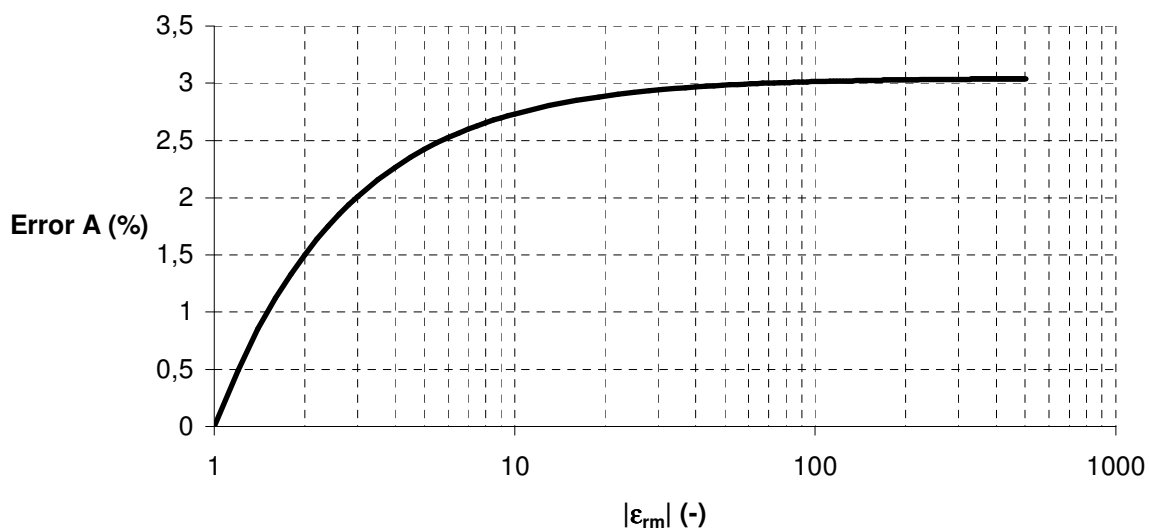
Dosazením rovnice (4.3), (4.4) a (4.5) do rovnice (2.14) lze pak tuto rovnici upravit na tvar rovnice (4.2) za předpokladu, že korekční koeficient  $\alpha = 1$ .

#### 4.3.5 Přídavná chyba měření

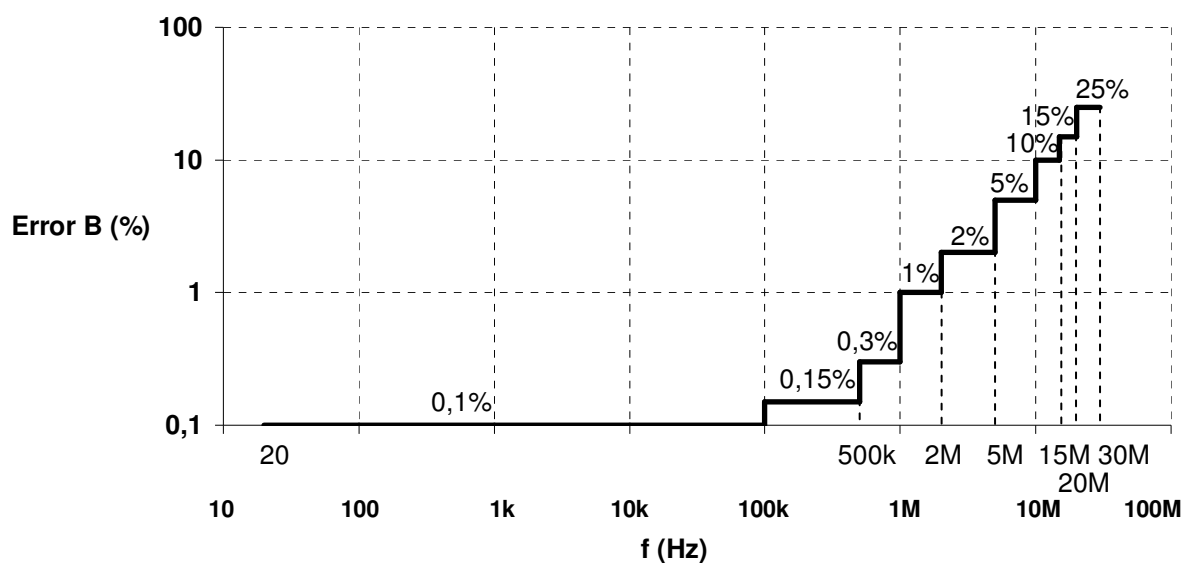
Přesnost měření elektrodového systému Agilent 16452A závisí na velikosti naměřené permitivity a na velikosti pracovního kmitočtu. Chyba je pak definována jako

$$Error = A + B \quad [\%], \quad (4.6)$$

kde A je chybový příspěvek závislý na permitivitě Obr. 8 a B je chybový příspěvek závislý na pracovním kmitočtu Obr. 9.



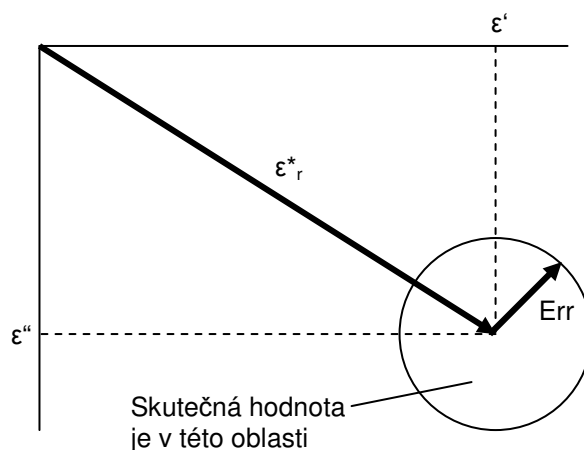
Obr. 8 Chyba elektrodového systému – chybový příspěvek A [1]



Obr. 9 Chyba elektrodového systému – chybový příspěvek B [1]

Skutečná hodnota měřené veličiny je pak součtem vektoru naměřené hodnoty  $\epsilon_r$  a vektoru chyby elektrodového systému Err Obr. 10. Platí

$$\frac{|Err|}{|\epsilon_r|} \leq A + B [\%]. \quad (4.7)$$



Obr. 10 Celková chyba elektrodového systému (A+B) [1]

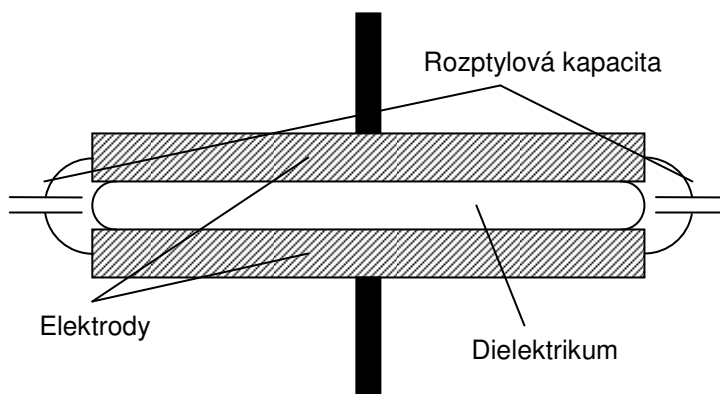
Celková přesnost měření soustavy měřicí přístroj HP 4284A – elektrodový systém Agilent 16452A je pak dána

$$A + B + C [\%], \quad (4.8)$$

kde C je absolutní přesnost měření měřicího přístroje HP 4284A.

#### 4.3.6 Korekční koeficient $\alpha$

Hodnoty naměřených dat  $C_p$  a  $C_0$  zahrnují rozptylovou kapacitu mezi elektrodami, která se s permitivitou mění Obr. 11.



Obr. 11 Rozptylová kapacita [1]

Rozptylovou kapacitu, a tím i chybový příspěvek A, lze eliminovat násobením permitivity korekčním koeficientem  $\alpha$ , jak je naznačeno v rovnici (4.2). Hodnotu korekčního koeficientu  $\alpha$  lze vypočítat pomocí vztahu

$$\alpha = \frac{100|\epsilon_{rm}|}{97,0442|\epsilon_{rm}| + 2,9558}, \quad (4.9)$$

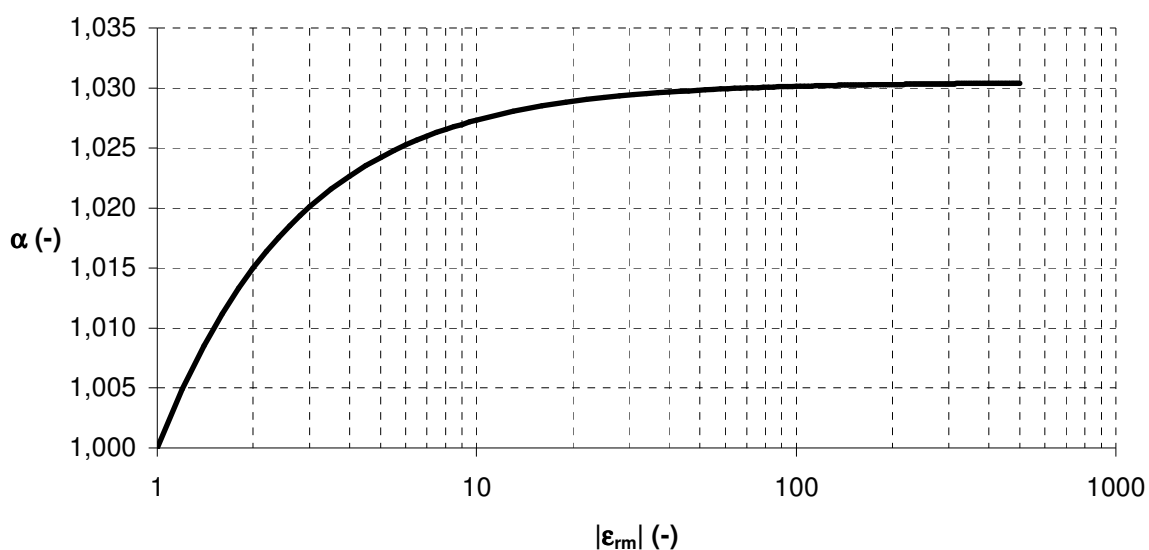
kde  $\epsilon_{rm}$  je rovno závorce na pravé straně rovnice (4.2)

$$\epsilon_{rm} = \frac{C_p}{C_0} - j \frac{1}{\omega C_0 R_p}. \quad (4.10)$$

Pak

$$|\epsilon_{rm}| = \sqrt{\frac{C_p^2}{C_0^2} + \frac{1}{(\omega C_0 R_p)^2}}. \quad (4.11)$$

Na Obr. 12 je vyjádřena závislost korekčního koeficientu na velikosti komplexní permitivity.



Obr. 12 Korekční koeficient  $\alpha$  [1]

#### 4.3.7 Postup měření pomocí elektrodového systému Agilent 16452A

Standardní postup při měření permitivity pomocí elektrodového systému Agilent 16452A je následující:

##### 1. Příprava a připojení elektrodového systému

Příprava spočívá v tom, že mezi elektrody se vloží zkratovací spojka a použije se distanční vložka s tloušťkou 1,3 mm. Po sešroubování těla elektrodového systému se na SMA-konektory systému připojí SMA-BNC adaptéry (pokud již nejsou připojené). Dále se zkontroluje, zda je na vypouštěcím otvoru našroubován a dostatečně utažen šroubovací uzávěr s malým těsnicím kroužkem. Poté se propojí elektrodový systém s měřicím přístrojem pomocí BNC kabelu se čtyřmi vývody.

##### 2. Kontrola SHORT Residual

Před použitím elektrodového systému je doporučeno zkontrolovat jeho chování pomocí některých elektrických vlastností. Správnost elektrických vlastností lze ověřit kontrolou SHORT Residual. Kontrola se provede měřením sériové indukčnosti a sériového odporu ( $L_s$ ,  $R_s$ ) elektrodového systému při kmitočtu 1MHz. Při tomto měření musí být na měřicím přístroji vypnuty korekční funkce, které by jinak kontrolu SHORT Residual eliminovaly. Hodnoty by se měly pohybovat v tomto rozmezí:  $L_s < 20$  nH,  $R_s < 0,5$   $\Omega$ .

##### 3. Provedení korekce SHORT

Měřicí přístroj se nastaví na měření kapacity a paralelního odporu ( $C_p$ ,  $R_p$ ) a provede se korekce SHORT postupem daným jednotlivými typy měřicího přístroje. Korekce OPEN a LOAD nejsou u elektrodového systému Agilent 16452A zapotřebí.

#### **4. Měření kapacity vzduchu $C_0$**

Pro měření kapacity vzduchu a následné měření kapaliny je třeba odstranit zkratovací spojku. Dále se vybere distanční vložka s vhodnou tloušťkou, která bude použita pro měření kapaliny. Naměřená data kapacity vzduchu  $C_0$  se následně porovnají s hodnotou v Tab. 5.

#### **5. Měření kapacity a odporu požadovaného kapalného materiálu ( $C_p$ , $R_p$ )**

Plnicím otvorem se do elektrodového systému vpraví měřená kapalina. Hrdlo plnicího otvoru musí být naplněno po okraj. Tím je zaručeno, že bude vyplněn celý prostor mezi elektrodami. Potřebné množství kapaliny je uvedeno v Tab. 6. Při plnění je třeba zvolit vhodný způsob tak, aby se v kapalině uvnitř elektrodového systému nevyskytovaly vzduchové bubliny, které by následné měření zcela znehodnotily. Po naplnění elektrodového systému se provede samotné měření kapacity  $C_p$  a odporu  $R_p$  v požadovaném intervalu kmitočtů.

#### **4.4 Příprava vzorků**

Příprava obnášela složení elektrodového systému s požadovanou šířkou distančního kroužku. V mém případě se jednalo o distanční kroužek o tloušťce 0,3mm. Jelikož vzorky jsou při pokojové teplotě kapalné (viskózní) více či méně se daly pomocí injekční stříkačky nabrat a u některých vzorků po odvětrání vzduchových bublin jsme plnily elektrodový systém. Zde jsme použil tělo z druhé injekční stříkačky které jsem připojil na odvodušňovací otvor odkud mi odcházal vzorek se vzduchovými bublinami. Vzorek jsme dodával tak dlouho dokud neustaly vycházet vzduchové bubliny z elektrodového systému.

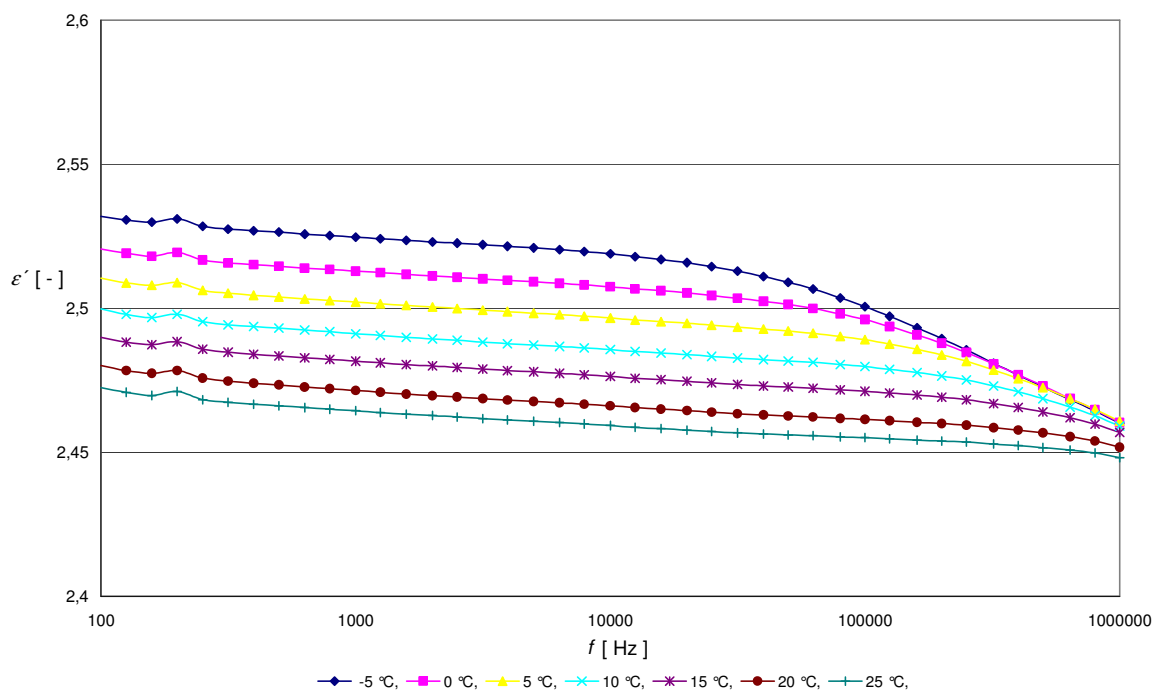
#### **4.5 Experimentální měření**

V rámci tohoto projektu bylo provedeno měření se vzorky oligobutadienu LB a jeho funkčních koncových skupin. Pro měření byl použit měřicí přístroj přesný LCR metr HP 4284A a elektrodový systém Agilent 16452A.

Měření vzorku oligobutadienu KRASOL LB 3000 bylo provedeno pro jednu tloušťku distanční vložky: 0,3 mm. Pro tuto vložku bylo provedeno měření od  $-5^{\circ}\text{C}$  až po  $25^{\circ}\text{C}$  po kroku  $5^{\circ}\text{C}$ . Celkem tedy bylo provedeno 6 měření pro každý vzorek. U vzorku byla měřena jeho kapacita  $C_p$  a ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$ . Z těchto veličin pak byla vypočtena reálná část komplexní permitivity, tj. relativní permitivita  $\epsilon'$  podle vzorce (4.3) a imaginární část, tj. ztrátové číslo  $\epsilon''$  podle vzorce (2.16).

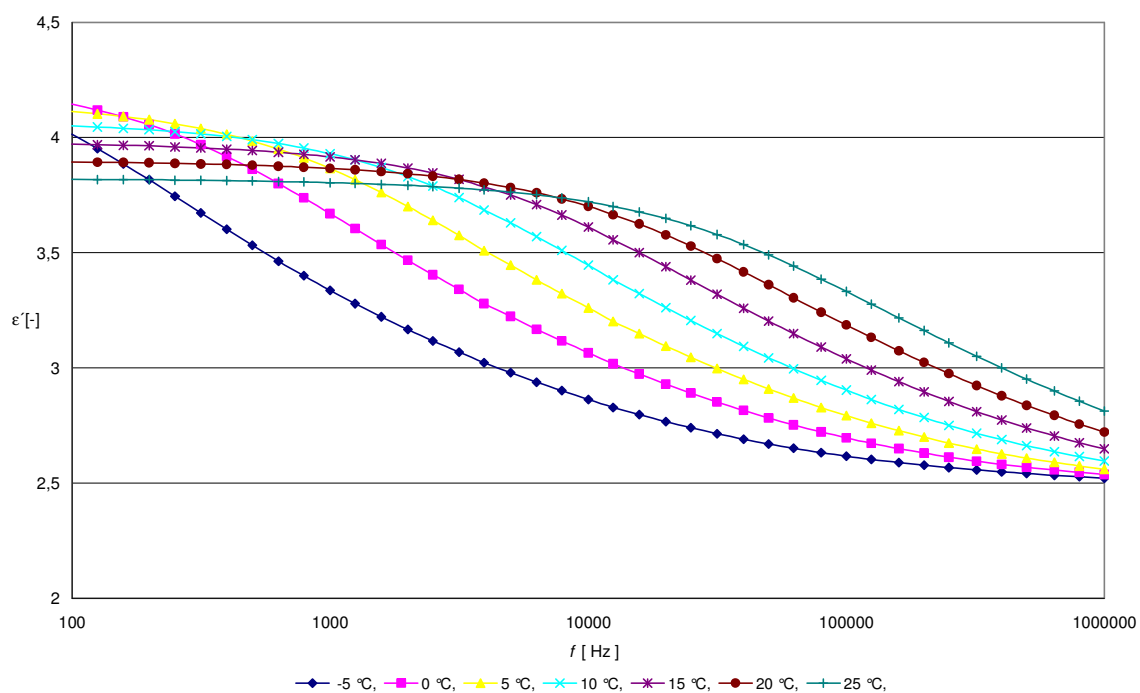
Na Obr. 13 jsou zobrazeny průběhy komplexní permitivity vzorku KRASOL LB 3000 pro teplotu  $-5^{\circ}\text{C}$ .



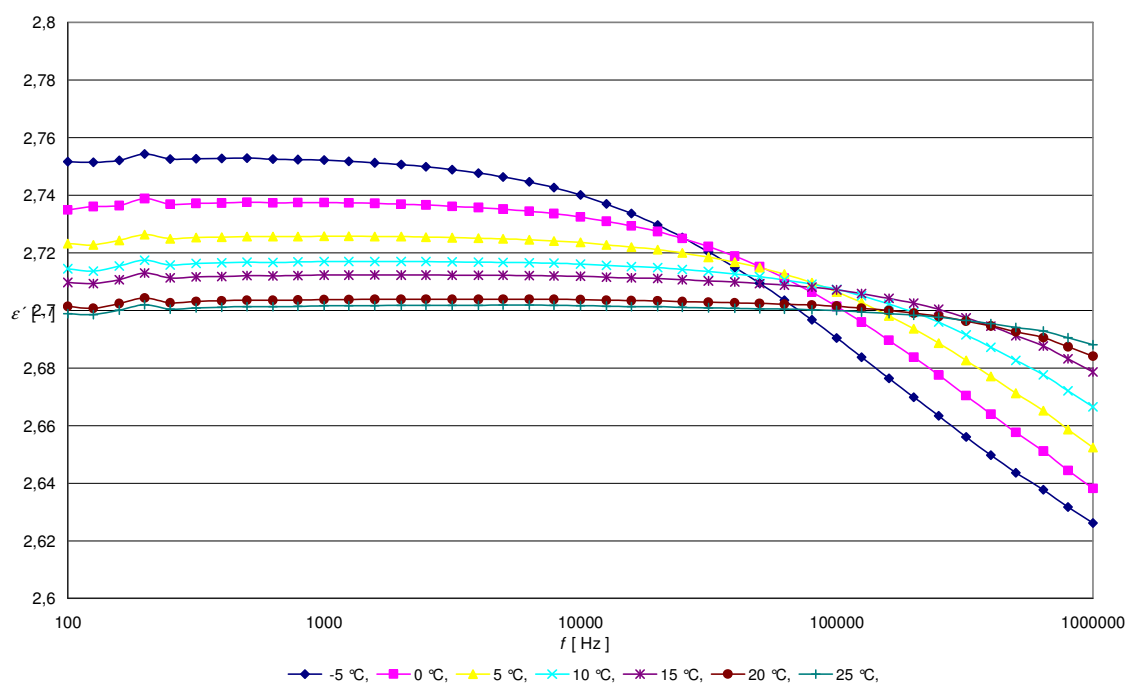


Obr. 13 Závislost relativní permittivity  $\epsilon'$  na frekvenci pro vzorek LB-3000 při různých teplotách

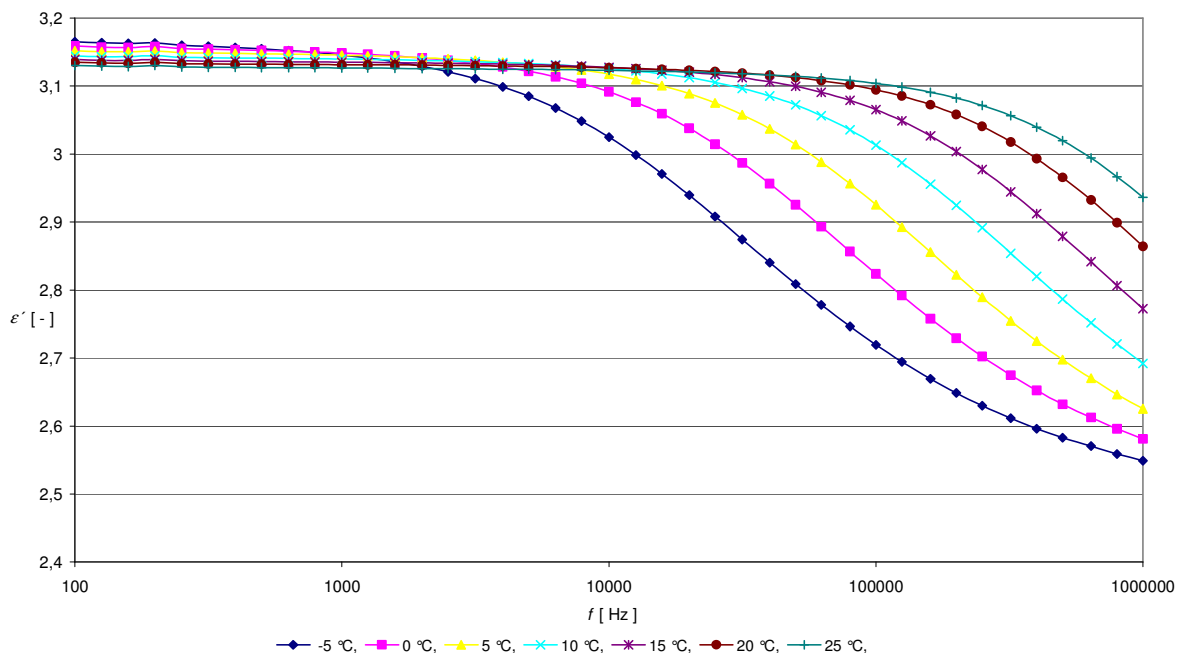
Zde je patrné jak se mění permittivita s teplotou a frekvencí. S teplotou klesá relativní permittivita celkem znatelně, ale ještě více je to znatelné u změny relativní permittivity v závislosti na frekvenci, kde s rostoucí frekvencí při nízkých teplotách klesá  $\epsilon'$  znatelněji, než u vyšších teplot kde je z větší části charakteristika lineární. Pokud by jsme provedli měření ve vyšších frekvencích byla by odchylka relativní permittivity v závislosti na teplotě minimální.



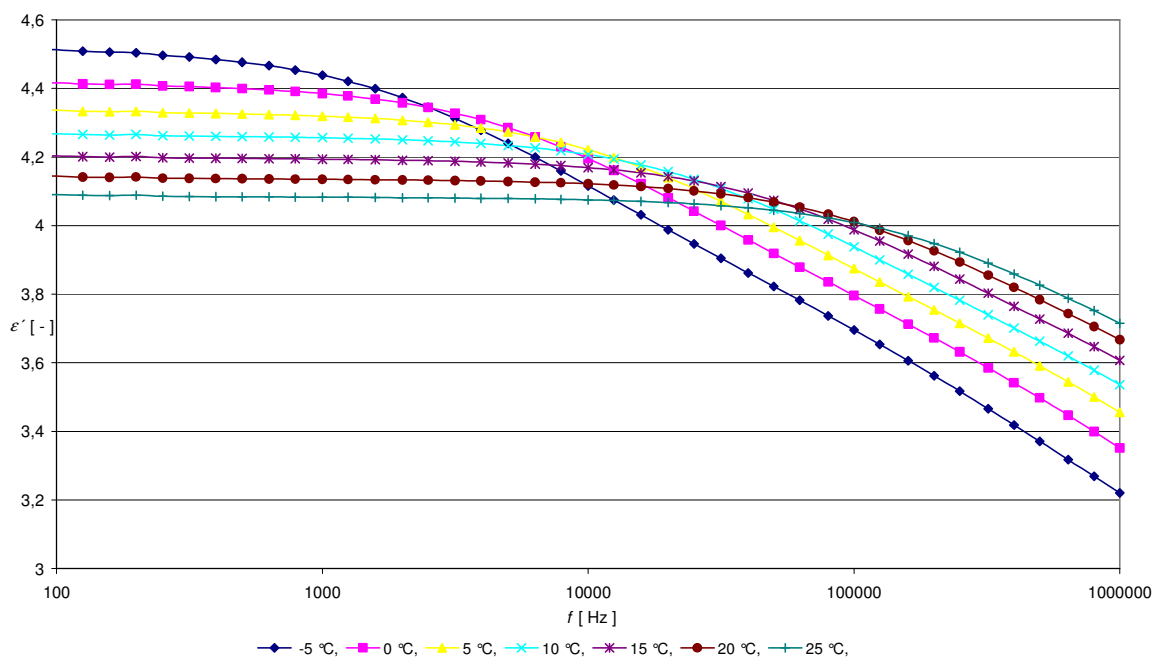
Obr. 14 Závislost relativní permitivity  $\epsilon'$  na frekvenci pro vzorek LBD-2000L při různých teplotách



Obr. 15 Závislost relativní permitivity  $\epsilon'$  na frekvenci pro vzorek LBH-2000 při různých teplotách

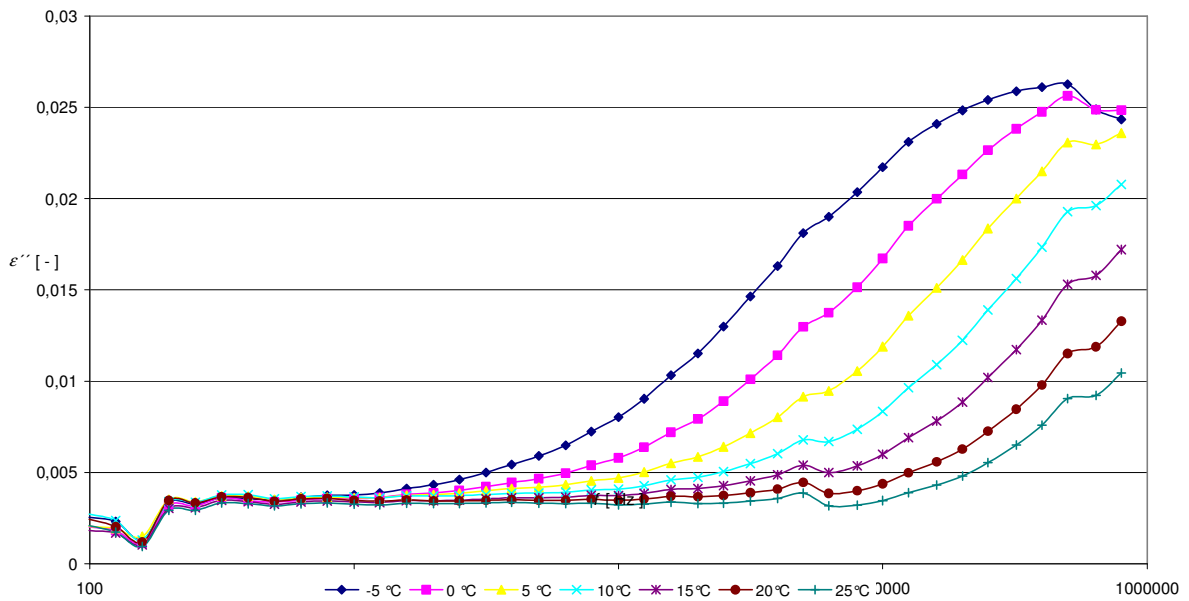


Obr. 16 Závislost relativní permitivity  $\epsilon'$  na frekvenci pro vzorek LBM-32 při různých teplotách

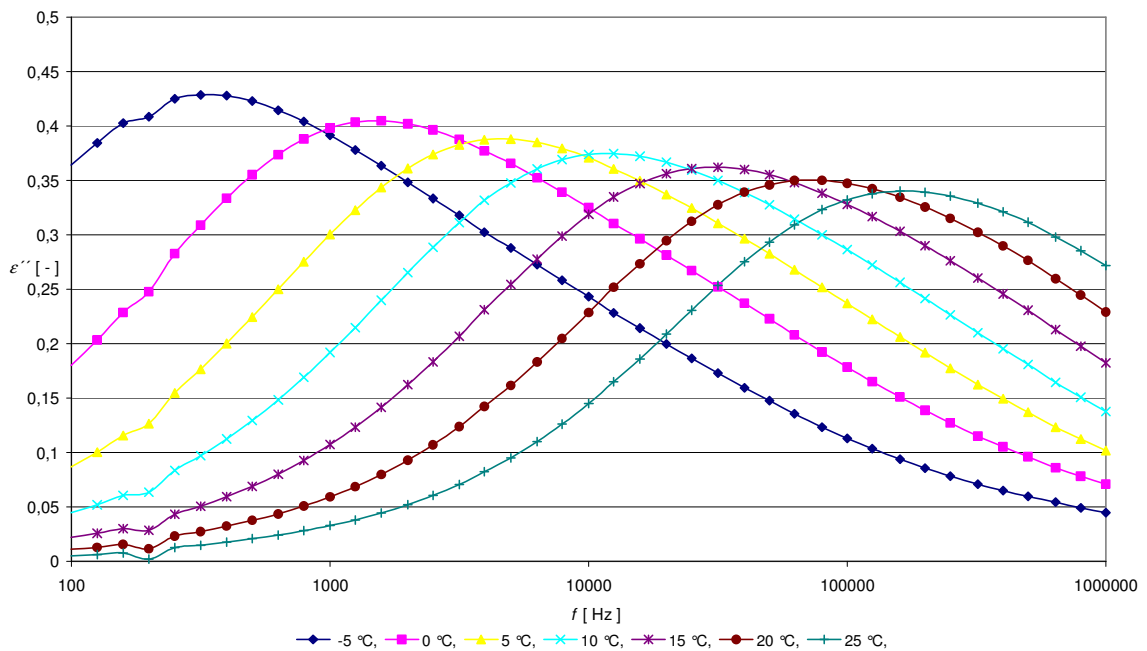


Obr. 17 Závislost relativní permitivity  $\epsilon'$  na frekvenci pro vzorek NN-22 při různých teplotách

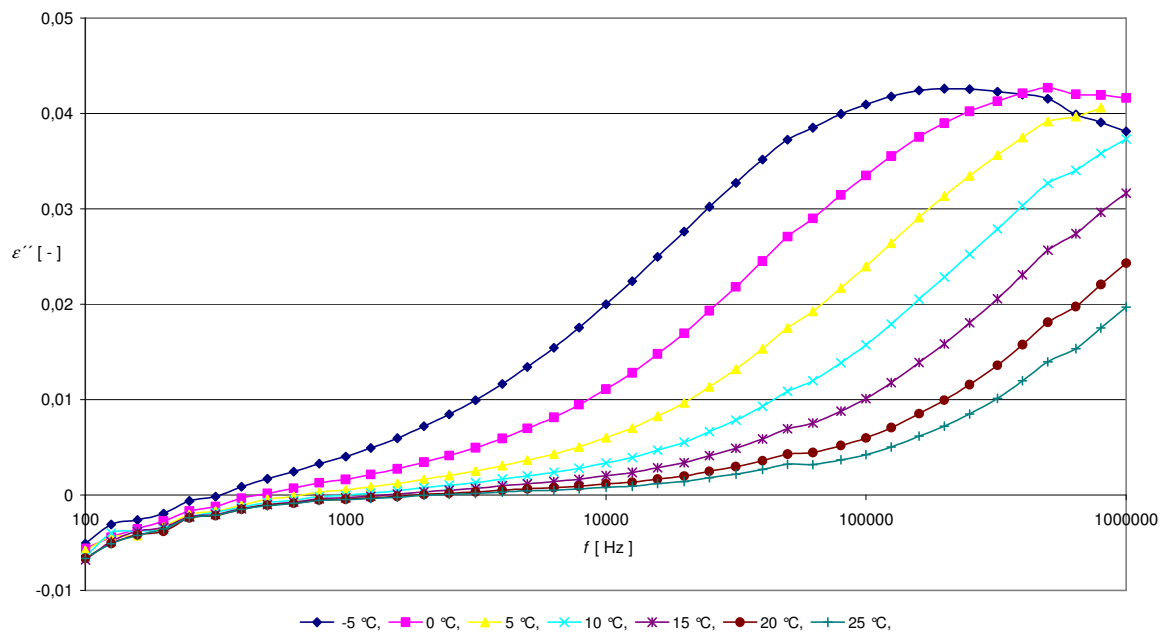
Další průběhy znázorňují závislost ztrátového čísla na frekvenci na jednotlivých vzorcích při různých teplotách.



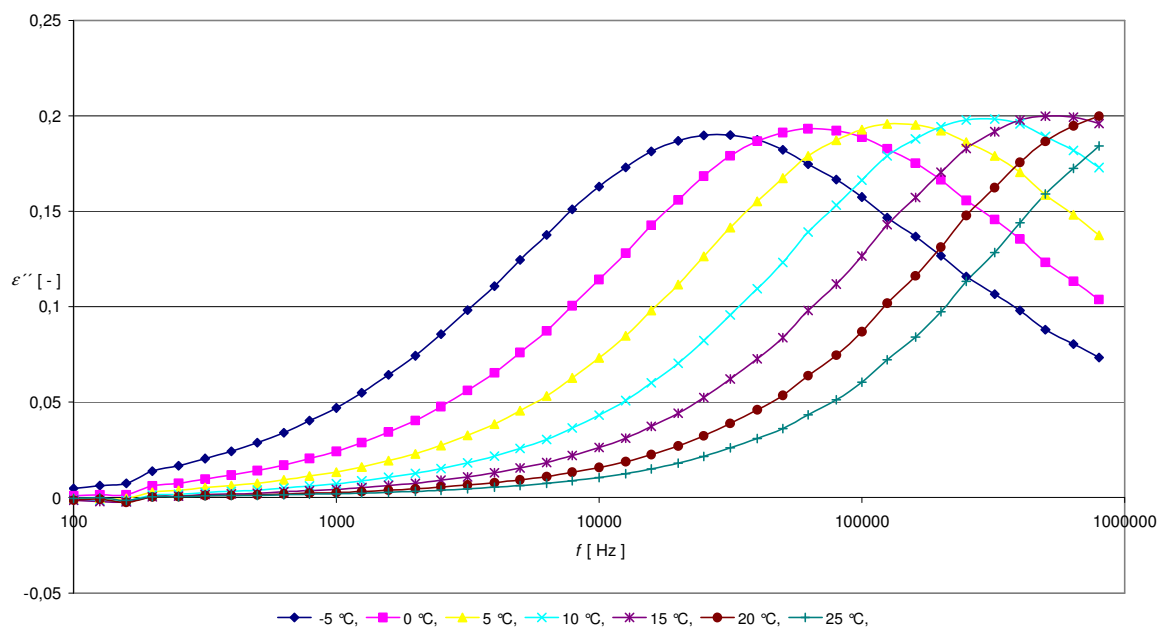
Obr. 18 Závislost ztrátového čísla  $\epsilon''$  na frekvenci při teplotách  $-5^{\circ}\text{C}$  až  $+25^{\circ}\text{C}$  vzorku LB - 3000



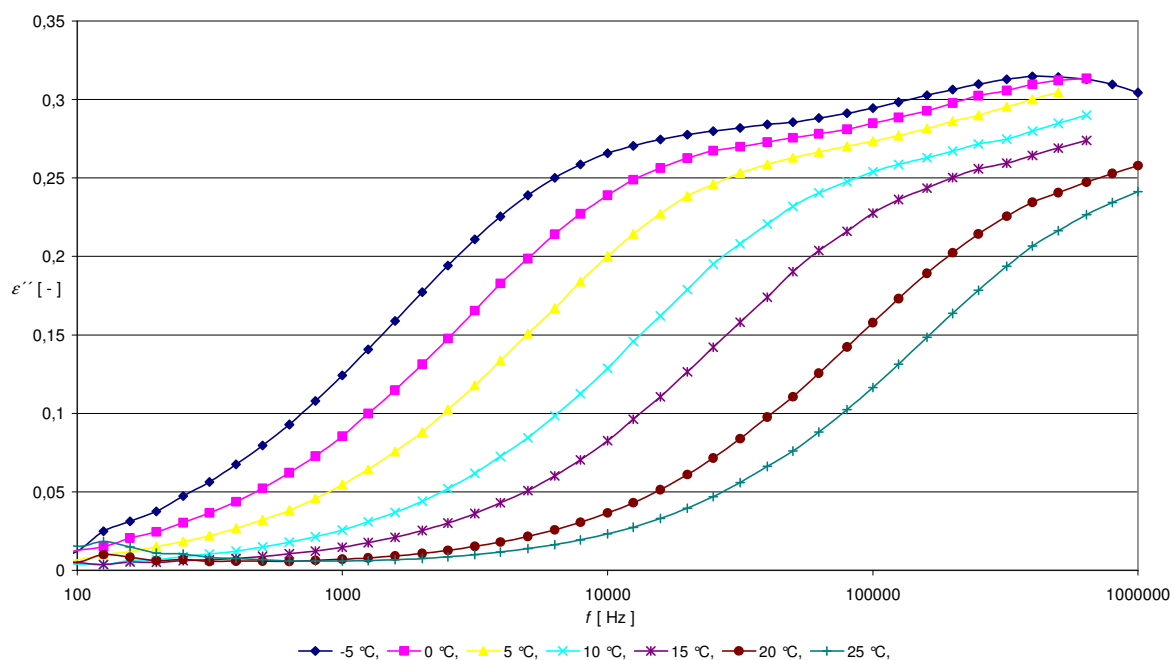
Obr. 19 Závislost ztrátového čísla  $\epsilon''$  na frekvenci při teplotách  $-5^{\circ}\text{C}$  až  $+25^{\circ}\text{C}$  vzorku LBD 2000L



Obr. 20 Závislost ztrátového čísla  $\epsilon''$  na frekvenci při teplotách  $-5^\circ\text{C}$  až  $+25^\circ\text{C}$  vzorku LBH – 2000

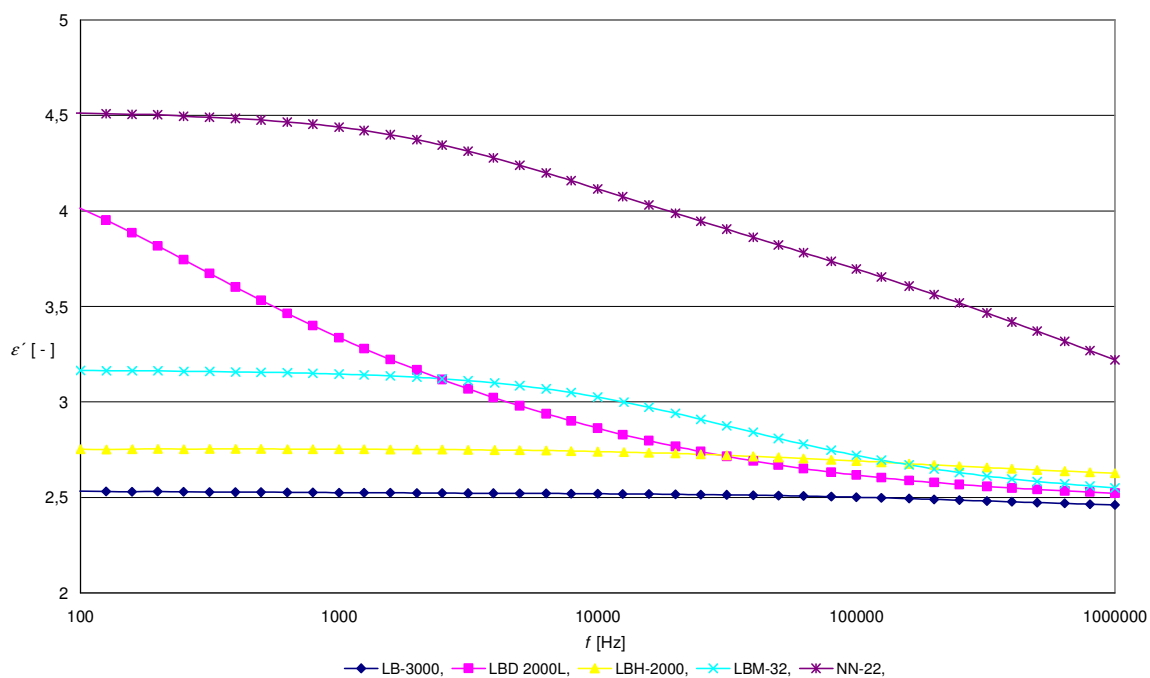


Obr. 21 Závislost ztrátového čísla  $\epsilon''$  na frekvenci při teplotách  $-5^\circ\text{C}$  až  $+25^\circ\text{C}$  vzorku LBM – 32

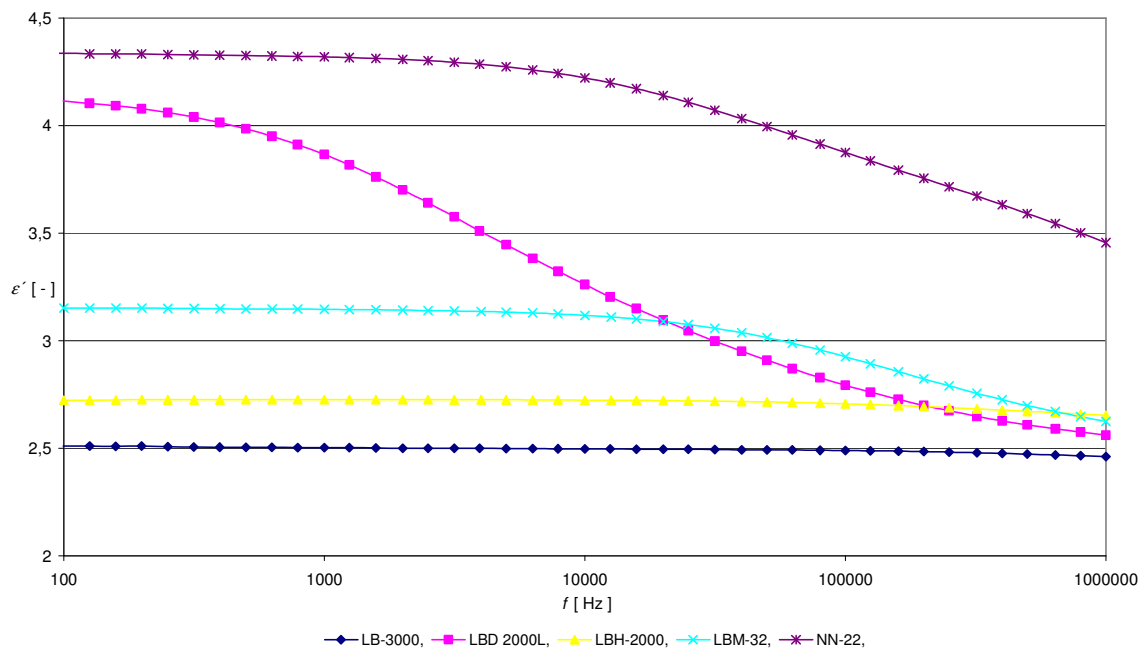


Obr. 22 Závislost ztrátového čísla  $\epsilon''$  na frekvenci při teplotách  $-5^{\circ}\text{C}$  až  $+25^{\circ}\text{C}$  vzorku NN-22

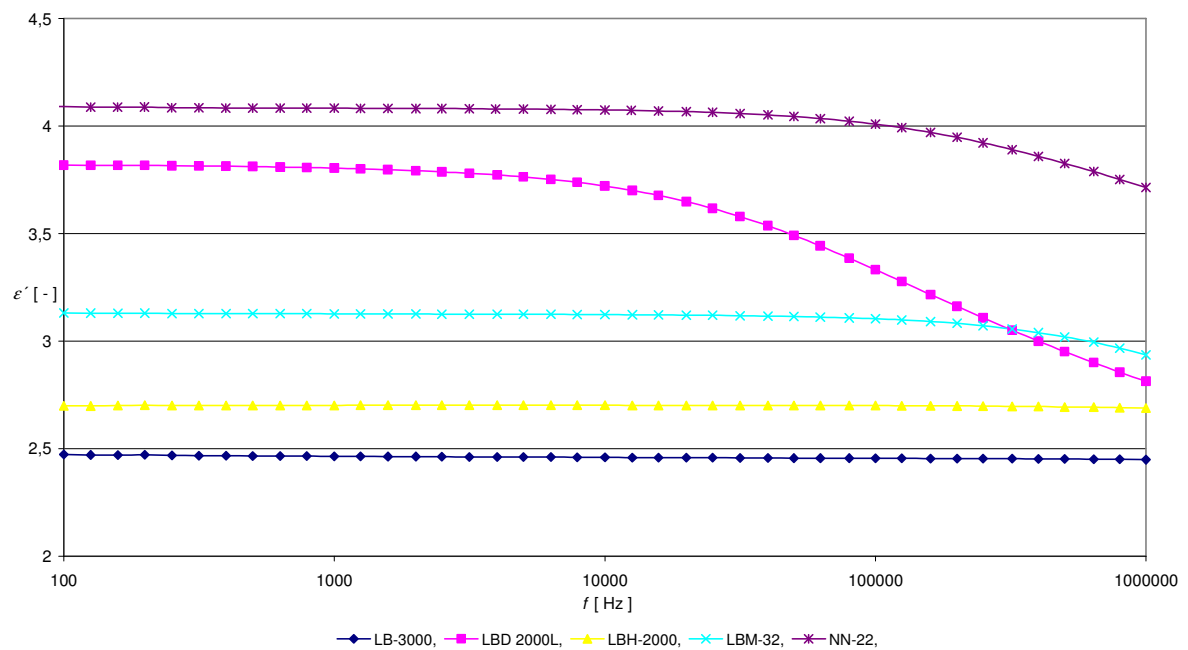
Dále budou vyneseny závislosti relativní permitivity měřených vzorků na vybraných teplotách ( $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ).



Obr. 23 Závislosti relativní permitivity  $\epsilon'$  na frekvenci různých koncových skupin při teplotě  $-5^{\circ}\text{C}$



Obr. 24 Závislosti relativní permitivity  $\epsilon'$  na frekvenci různých koncových skupin při teplotě 5°C

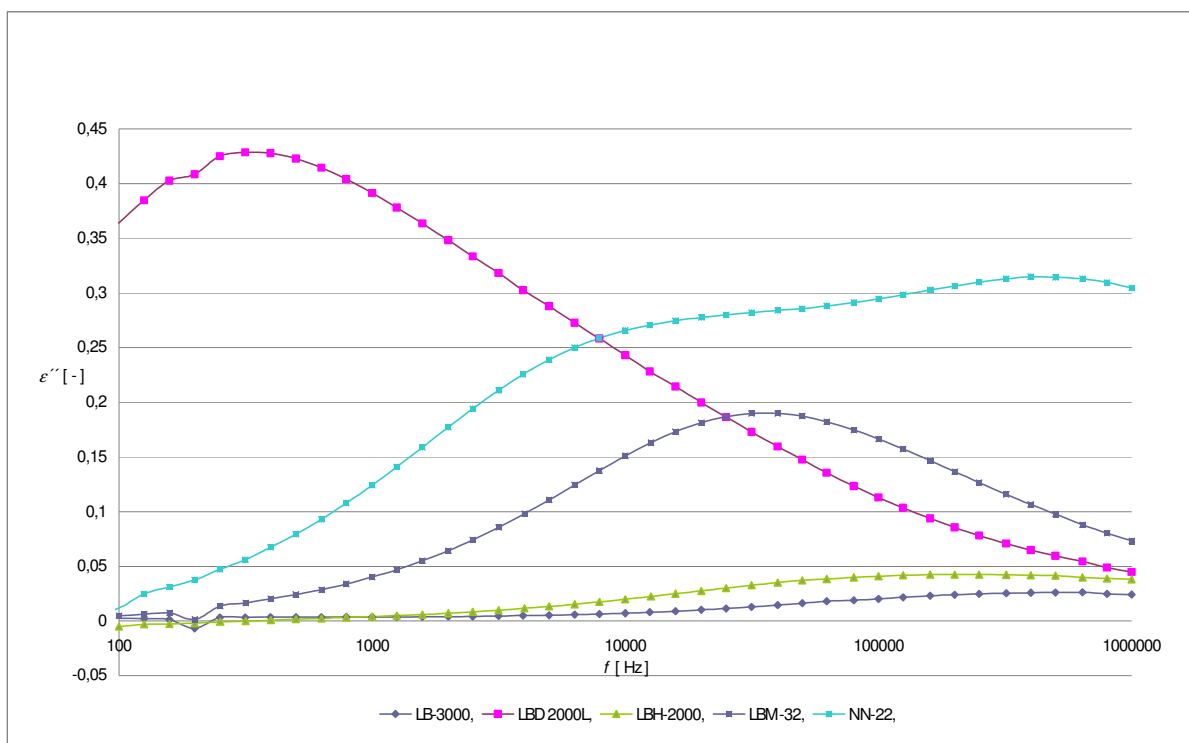


Obr. 25 Závislosti relativní permitivity  $\epsilon'$  na frekvenci různých koncových skupin při teplotě 25°C

Zde je celkem pěkně patrné jaký vliv mají koncové skupiny na vlastnosti měřených vzorků. Z průběhů je zřetelné jaký vliv má teplota na měřené vzorky s rostoucí teplotou se u

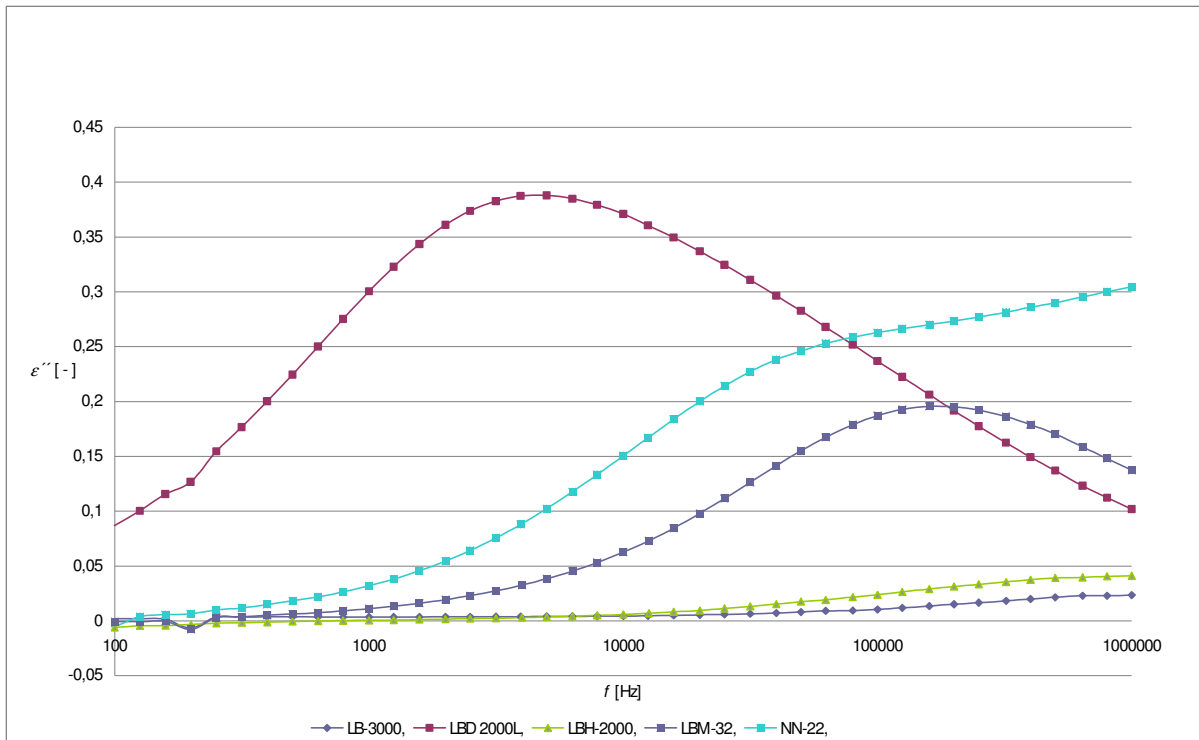
některých koncových skupin jedná téměř o konstantní průběh v měřeném rozsahu a i u zbylých se značně projevil vliv teploty. V ostatních průbězích se jedná o značně linearizovanou hodnotu, která klesá až v závislosti na frekvenci.

Dále následují také průběhy ztrátového čísla měřených vzorků na vybraných teplotách (-5 °C, 5 °C a 25 °C).

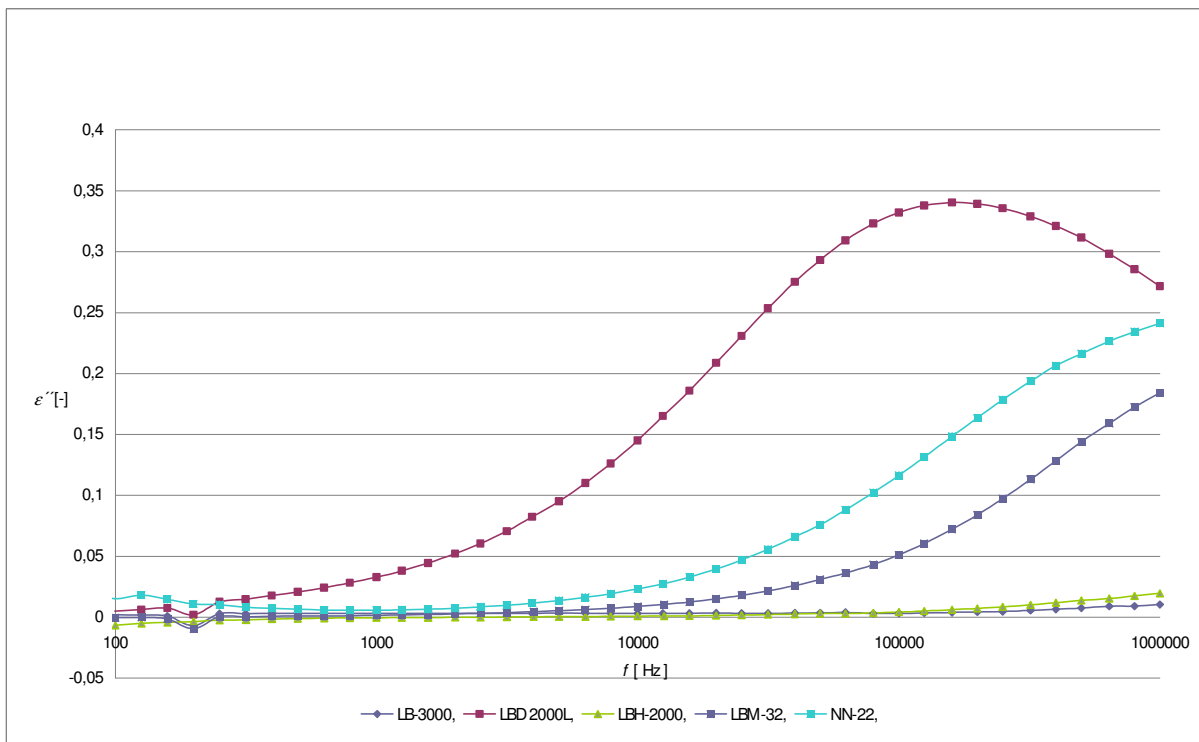


Obr. 26 Závislosti ztrátového čísla  $\epsilon''$  na frekvenci různých koncových skupin při teplotě -5°C





Obr. 27 Závislosti ztrátového čísla  $\epsilon''$  na frekvenci různých koncových skupin při teplotě 5 °C



Obr. 28 Závislosti ztrátového čísla  $\epsilon''$  na frekvenci různých koncových skupin při teplotě 25 °C

## 5 Závěr

Pro měření vzorků oligobutadiénů skupiny LB a jejich funkčních koncových skupin byl použit elektroodový systém Agilent 16452A pro měření vlastností kapalných dielektrik. Měření jsme prováděli v teplotním boxu, který je tvořen z Akvária vyplněného izolačním materiálem Styrofoam od firmy Ravago. Jde o materiál na principu pěnového polystyrenu o tloušťce 50mm, který má mnohem lepší izolační vlastnosti než obyčejný polystyren.

Při plnění elektroodového systému byly použity injekční stříkačky. Pomocí které se jak nabírali vzorky tak i plnil elektroodový systém. Po změně stylu plnění elektroodového systému oproti semestrálnímu projektu 2 jsem dosáhnul mnohem lepších výsledků při použití těla injekční stříkačky na odvzdušňovacím otvoru. Zde jsem měl možnost plnit elektroodový systém tak dlouho dokud jsem neměl jistotu, že už se mi tam nevyskytují žádné vzduchové bubliny a možnosti vrátit přebytečný vzorek zpět.

Měření jsme prováděli v rozmezí teplot  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  z důvodu nemožnosti použití efektivnějšího chladícího média než je voda. Jako zdroj chladícího média mi sloužilo akvárium naplněné vodou. A s pomocí akvarijního čerpadla jsme mohli zajistit cirkulaci vody přes peltierův článek (vzduch/voda). Pro lepší a stabilnější chod se v průběhu měření měnila voda v akváriu.

Kdyby se použila místo vody nemrznoucí kapalina bylo by možné v kombinaci se zařízením, které by ji podchladilo pod bod mrazu dosáhnout mnohem lepších výsledků i záporných teplot.

Z měření vyplývá, že i velmi malé změny v chemické struktuře mají vliv na velikost relativní permitivity  $\epsilon'$  a také ztrátového čísla  $\epsilon''$  v závislosti na frekvenci a teplotě. Vše hlavně závisí na množství dvojných hydroxilových (OH) vazeb.

## 6 Použitá literatura

- [1] AGILENT Technologies, Inc. Headquarters, Palo Alto (CA), USA: *Agilent 4284A Precision LCR Meter – Data Sheet*. Elektronický dokument. USA, září 2004. Agilent Part No.: 5963-5390E. Dostupný z WWW: <http://www.agilent.com>.
- [2] AGILENT Technologies, Inc. Headquarters, Palo Alto (CA), USA: *Agilent 16452A Liquid Test Fixture: Operation and Service Manual*. Elektronický dokument. 3. vydání, Japonsko, Leden 2000. Agilent Part No.: 16452-90000. Dostupný z WWW: <http://www.agilent.com>.
- [3] BUCHNER, Richard: *Dielectric Relaxation Spectroscopy*. Článek na www stránce. Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Regensburg, Germany. Dostupný z WWW: [http://www.uniregensburg.de/Fakultaeten/nat\\_Fak\\_IV/Physikalische\\_Chemie/Kunz/research/drs.html](http://www.uniregensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Kunz/research/drs.html).
- [4] JIRÁK, Josef a spol.: *Materiály a technická dokumentace – Část Materiály v elektrotechnice*. Elektronická skripta. VUT Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno. 127 s.
- [5] KAMENÍK, Roman: *Optimalizace v návrhu elektroizolačních systémů elektromotorů pro nezávislou elektrickou trakci*. Pojednání o disertační práci. VUT Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno, duben 2004. 16 s.
- [6] KAUČUK, a.s., Kralupy nad Vltavou, Česká republika: *KRASOL LB: Liquid low molecular weight polybutadiene*. Elektronický dokument. Dostupný z WWW: <http://www.krasol.com>.
- [7] KAUČUK, a.s., Kralupy nad Vltavou, Česká republika: *KRASOL LBH: Liquid low molecular weight polybutadiene with terminal secondary hydroxyl groups*. Elektronický dokument. Dostupný z WWW: <http://www.krasol.com>.
- [8] KOČMAN, Vladimír: *Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů – Izolanty*. 1. vydání, VUT, Brno, listopad 1971. 526 s. Číslo publikace: 412-33090.
- [9] NOVOCONTROL Technologies, GmbH & Co. KG, Hundsagen, Germany: *Dielectric, Conductivity and Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Článek na www stránce. Dostupný z WWW: [http://www.novocontrol.de/html/index\\_intro.htm](http://www.novocontrol.de/html/index_intro.htm).
- [10] ŠKRANC, Petr: *Dielektrická spektra kapalných polybutadienů KRASOL. Semestrální projekt 2*. VUT Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno, 2006. 41 s.
- [11] WILLIAMS, Graham; THOMAS, Dale K.: *Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials*. Elektronický dokument.

Department of Chemistry, University of Wales Swansea, Singleton Park, Swansea SA2  
8PP, UK. Dostupný z WWW: <http://www.novocontrol.com>.

## ABSTRAKT:

Bakalářská práce pojednává a sleduje základní vlastnosti oligobutadiénů KRASOL LB od firmy Sartomer a jeho funkčních koncových skupin. Zkoumání probíhá dielektrickou relaxační spektroskopií za použití elektrodového systému Agilent 16452A jehož pomocí se měří přechodová kapacita a ztrátový činitel pomocí kterého je možné vypočítat jak relativní permitivitu  $\epsilon'$  tak i ztrátové číslo  $\epsilon''$  tohle se měří vše v závislosti na frekvenci a teplotě.

## ABSTRACT:

The bachelor works discourses about attributes of KRASOL LB oligobutadiens by Sartomer industries and KRASOL LB's final groups. The research proceed by dielectric sweep spectroscopy using electrode technology Agilent 16452A that is used for gauge of transition capacity and dissipation factor, by which we are able to enumerate both relative permittivity [ $\epsilon'$ ] and figure of loss [ $\epsilon''$ ]. Every gauge depends on frequency and temperature.

## PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že svou **bakalářskou** práci na téma **vliv koncových skupin oligobutadienů na dielektrická spektra** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího **bakalářské** práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené **diplomové** práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této **diplomové** práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.“

## PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. .... za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na diplomovou práci. Dále děkuji spolupracující firmě Meopta s.r.o za poskytnutí prostoru k realizaci experimentálních prací a vývojovému pracovníkovi této firmy Ing.....za poskytnutou metodickou pomoc a odborné rady. Taktéž děkuji pedagogickému vedoucímu práce Ing. ... ..., CSc., z Ústavu mikroelektroniky, za veškerou pomoc při řešení a vypracování diplomové práce.