VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

PŘÍPRAVA EPOXIDOVÝCH IZOLAČNÍCH HMOT PLNĚNÝCH NANOČÁSTICEMI

PREPARATION OF EPOXY BASED INSULATING MATERIALS FILLED BY NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Kristian Mockovčiak**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2019

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**
Ústav elektrotechnologie

Student: Kristian Mockovčiak ***ID:*** 186142
Ročník: 3 ***Akademický rok:*** 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Příprava epoxidových izolačních hmot plněných nanočásticemi

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte různé možnosti přípravy nanočásticemi plněných epoxidových izolačních materiálů. Vyberte vhodnou metodu homogenizace a připravte epoxidové pryskyřice plněné nanočásticemi na bázi TiO2 a dalších dostupných nanomateriálů. Homogenitu distribuce částic ověřte pomocí elektronového skenovacího mikroskopu (SEM) a pomocí rentgenového difraktometru (XRD). Závěrem proměřte elektrické vlastnosti takto připravených materiálů a vyhodnoťte vliv nanoplniv na relativní permitivitu a ztrátový činitel.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019 ***Termín odevzdání:*** 30.5.2019

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

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:
Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Předpokládaná bakalářská práce se zabývá přípravou epoxidových izolačních hmot plněných nanočásticemi a jejími elektrickými vlastnostmi. Experimentální vzorky jsou vyrobeny z epoxidové pryskyřice jako matrice a nanočásticemi oxidů titaničitého (TiO_2) jako nanoplniva v 0.5, 1 a 3 procentním plnění. Na vzorcích nanokompozitů jsou měřeny teplotní závislosti vnitřní rezistivity, relativní permitivity a ztrátového činitele. Je pojednáno o vlivu plniva na výsledné elektrické vlastnosti použitého polymeru.

Klíčová slova

Nanokompozit, nanoplnivo, epoxidová pryskyřice, oxid titaničitý, relativní permitivita, ztrátový činitel, planetární mlýn, homogenizace.

Abstract

The present thesis deals with the preparation of epoxy insulating materials filled with nanoparticles and its electrical properties. Experimental samples are made of epoxy resin as a matrix and titanium dioxide nanoparticles (TiO2) as nanofillers in 0.5, 1 and 3 percent filling. Temperature dependencies of internal resistivity, relative permittivity and loss factor are measured on nanocomposite samples. The influence of the filler on the resulting electrical properties of the polymer used is discussed.

Keywords

Nanocomposite, nanofillers, epoxy resin, titanium dioxide, elative permittivity, loss factor, the planetary micro mill, homogenization.

MOCKOVČIAK, Kristian. *Příprava epoxidových izolačních hmot plněných nanočásticemi.* Brno, 2019,56s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119518. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ladislav Chladil.

Prohlášení

„Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Příprava zalévacích hmot s nanočásticemi 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 bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **30. května 2019** ……...

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ladislavu Chladilovi Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc, za pořízení a poskytnutí snímku ze SEM mikroskopu a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

OBSAH

ÚVOD 6

1. NANOKOMPOZIT 7

1.1 Kompozit 7

1.1.1 Typy kompozitů 8

1.2 Nanokompozit 8

1.2.1 Nanokompozity s keramickou matricí 9

1.2.2 Nanokompozity s kovovou matricí 9

1.2.3 Nanokompozity s polymerní matricí 10

1.3 Epoxidová pryskyřice (EP) 14

1.3.1 Bisfenol A – EP 15

1.3.2 Cykloalifatická EP 15

1.3.3 Novolakové EP 16

1.4 Nanoplniva 17

1.4.1 TiO_2 17

1.4.2 SiO_2 17

1.4.3 Al_2O_3 18

1.5 Disperzní metody rozptýlení nanoplniv 19

1.5.1 Direct mixing („přímé míchání“) 19

1.5.2 Disperze pomoci ultrazvuku 20

1.5.3 Sol–Gel 22

1.5.4 Modifikace povrchu nanoplniv 25

1.6 Dielektrické parametry 27

1.6.1 Vnitřní rezistivita ϱ_v 27

1.6.2 Relativní permitivita ε_r 27

1.6.3 Ztrátový činitel tg δ 27

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 29

2.1 Výroba vzorků 30

2.1.1 Odlévací forma 30

2.1.2 Příprava směsi pomocí planetárního mlýnu 31
2.2 Výsledky měření a vyhodnocení 35
2.2.1 Sledování homogenity TiO_2 pomoci SEM mikroskopu 38
2.2.2 Teplotní závislosti nanokompozitů epoxid + TiO_2 41
2.2.3 Snímky použitého nanoplniva TiO_2 SEM mikroskopem 44
3. ZÁVĚR 45
LITERATURA 47
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK 52
SEZNAM OBRÁZKŮ 53
SEZNAM TABULEK 55

ÚVOD

Nanokompozit je materiál, který je hojně využíván v nejrůznějších oblastech jako je letectví, kosmický průmysl, medicína, automobilový průmysl ale také i ve stavebnictví, elektrotechnice a textilním průmyslu. Není náhodou, že se nanokompozity používají v tak hojném množství. Nanokompozity vynikají svými unikátními vlastnostmi, které s jinými materiály nelze docílit.

Tajemství úspěchu spočívá v použití nanočástic respektive nanovláken rozptýlených v matrici kompozitu, kde nanočástice nebo nanovlákna využívají fyzikálních či chemických vlastností na úrovni atomů a molekul. Kombinace vlastností anorganických nanočástic s vlastnostmi polymerů vede k významnému zlepšení mechanických, tepelných, optických, elektrických, magnetických a dalších vlastností polymerních matric. Pro dosažení požadovaných vlastností polymerního nanokompozitu musí být však nanočástice rovnoměrně dispergovány.

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou nanokompozitních vzorků a měřením jejich elektrickými vlastnostmi. V práci je sledován vliv obsahu nanoplniva oxidu titaničitého TiO_2 na změnu vnitřní rezistivity, ztrátového činitele a relativní permitivity výsledného nanokompozitu. Pomocí mikroskopu SEM je sledována distribuce nanočástic v epoxidu, kdy homogenizování směsi probíhalo pomoci planetárního mlýnu. Vzorky pro experimentální část jsou vyrobeny z epoxidové pryskyřice. Jako nanoplnivo byl zvolen oxid titaničitý TiO_2 v 0,5; 1 a 3 hmot. procentech plnění.

1. NANOKOMPOZIT

Dřív, než si objasníme pojem nanokompozit, si musíme nejdříve vysvětlit, co je to vlastně kompozitní materiál.

1.1 Kompozit

Kompozit je materiál, který je tvořen specifickým způsobem kombinování dvou nebo více komponent, kde každá z komponent vykazuje odlišné fyzikální a chemické vlastnosti. Ve výsledku vzniká materiál, který disponuje vlastnostmi použitých komponent, které můžou synergickým mechanismem zapříčinit vznik úplně nových rysů materiálu. Nově vzniklý materiál/kompozit tímto nabývá rysů, které použité komponenty samostatně nevykazují. Aby mohl být nově vzniklý materiál nazýván kompozitem, musí vykazovat podstatně odlišné unikátní vlastnosti oproti použitým komponentám [1]. Nově vzniklý kompozit má tedy lepší mechanické, elektrické a chemické vlastnosti. Konkrétně si uvedeme vlastnosti, které se u kompozitu můžou zlepšit:[2,3]

- Větší pevnost
- Větší tuhost
- Větší odolnost proti korozi
- Větší odolnost proti opotřebení
- Lepší tepelná izolace
- Lepší tepelná vodivost
- Lepší akustická izolace
- Větší houževnatost
- Nižší váha / menší hustota

Samozřejmě však nelze všechny tyto vlastnosti vylepšit současně a ani na to obvykle není kladen požadavek. Ve skutečnosti jsou jisté vlastnosti navzájem v konfliktu (např. tepelná izolace X tepelná vodivost). Většinou se vylepšují ty vlastnosti, které potřebujeme pro daný konstrukční prvek (např. větší pevnost nebo větší tuhost) [3].

1.1.1 Typy kompozitů

Kompozity můžeme rozdělit do následujících skupin: [2]

a) Podle typu matrice
   - Kovová matrice (MMC)
   - Keramická matrice (CMC)
   - Polymerní matrice (PMC)

b) Podle typu výplně
   - Výplní jsou vlákna
   - Výplní jsou částice

1.2 Nanokompozit

Nanokompozit je materiál v pevné fázi, který se skládá ze dvou nebo více heterogenních složek, kde alespoň jedna z nich svými rozměry nepřesahuje hodnotu 100 nm [4]. Ukázalo se, že vlastnosti materiálů, které obsahují komponentu ve velikosti v řádech nanometrů, jsou principiálně odlišné od chování materiálů, které obsahují komponentu, kde je její průměrná velikost částic v rozsahu 1-10 um. Při dosažení velikosti částic srovnatelných s velikostí polymerních řetězců dochází ke skokové změně chování těchto řetězců v blízkosti povrchu pevných nanočástic [1], kde nanočástice využívají fyzikálních či chemických vlastností na úrovni atomů a molekul [4]. Je zajímavé podotknout, že objev nanokompozitů byl učiněn při výzkumu nových materiálu pro automobilový průmysl ve firmě japonské automobilky Toyota [1].

Důvod současného vývoje výroby a použití nanokompozitních materiálů je obdobný, jako použití běžných kompozitních materiálů, tedy zlepšení fyzikálních, chemických a mechanických rysů původního materiálu. Zásadní výhodou použití nanokompozitních materiálů oproti klasickým kompozitním materiálům je fakt, že díky značnému poměru velikosti aktivního povrchu k objemu nanočástic, je možné dosáhnout stejného nebo i významnějšího efektu na materiál matrice s výrazně menším hmotnostním podílem aditiv nanočástic. Ba co víc, některé rysy nanokompozitů není možné dosáhnout nebo jen omezeně použitím klasických kompozitů [4].

Nanokompozity lze rozdělit do třech základních skupin podle matrice:

- Nanokompozity s keramickou matricí
- Nanokompozity s kovovou matricí
- Nanokompozity s polymerní matricí

1.2.1 Nanokompozity s keramickou matricí

Nanokompozity s keramickou matrici jsou materiály, kde převažujícím nosným materiálem matrice je keramika. Zásadní nevýhody keramiky jsou křehkost, creep, nepoddajnost nebo elektrická nevodivost. K dosažení požadovaných vlastností se používají příměsi buď jiné keramické materiály nebo kovové materiály.

1.2.2 Nanokompozity s kovovou matricí

Nanokompozity s kovovou matricí jsou materiály, kde převažujícím nosným materiálem matrice je kov, který dává výslednému materiálu vlastnosti jako je tuhost, pevnost a vodivost. Další složkou jsou přidaná zrna v rozměrech nanometrů, která výslednému materiálu dodávají další vlastnosti jako je zvýšení modulu pružnosti a pevnosti, lepší odolnost proti otěru i korozi a zachování těchto rysů i za zvýšených teplot. Právě díky těmto vlastnostem se nanokompozitní materiály s kovovou matricí využívají pro extrémně namáhané součástky v automobilovém, leteckém či kosmickém průmyslu. Matrice je nejčastěji tvořena, právě k vůli vysokým požadavkům, z kovů jako jsou titan (Ti), hliník (Al), měď (Cu), nikl (Ni), železo (Fe) a jejich slitiny. Nejčastější příměsi pak jsou keramické nanočástice, vlákna nebo whiskery, především karbidů, boridů, nitridů, oxidů, křemičitanů a jejich příměsi [4].

Velmi často se pro výrobu těchto nanokompozitů používají metody rozprašování a tavení práškových materiálů, případně jejich mechanické slévání (Mechanical Alloying). Nevýhodou této metody je fakt, že se nemusí zaručit homogenita rozložení jednotlivých složek nanokompozitu [4].

Překonání tohohle neduhu vedlo k používaní nových typů technologií in situ, kde zpevňující příměsi vznikají nejen míšením jednotlivých složek kompozitu, nýbrž vznikají pomoci chemických reakcí jednotlivých složek v kovové tavenině. Nanokompozit vyrobený touhle metodou vykazuje lepší homogenitu nanočástic v matrici a tím i pak lepší teplotní i mechanickou odolností a celkově má i lepší mechanické rysy. Zásadní vliv na vnitřní strukturu má také rychlost chlazení taveniny. Toho využívá technologie RSP (Rapid Solidification Processing). Podstata této technologie tkví ve velmi rychlém zchlazení taveniny, kde dochází k rozlámání vznikajících krystalů na hodnoty rozměru pod 100 nm [4].

1.2.3 **Nanokompozity s polymerní matricí**

Nanokompozity s polymerní matricí jsou materiály, kde převažujícím nosným materiálem matrice je polymer, který je tvořen buď termoplastem nebo termosetem. Nanokompozity s polymerní matricí jsou jedny z nejdůležitějších komerčních aplikací nanotechnologií jak svým objemem, tak i historií sahající až do 70. let 20. století. Za jejich masovým rozšířením stojí řada výhodných rysů polymerních materiálů, které jsou používány pro konstrukční a funkční materiály ve všech výrobních průmyslových oborech. I přes skvělé vlastnosti polymerních materiálů, mají polymerní materiály i své nepříznivé rysy, na které musíme brát zřetel [4].

Výhody polymerních materiálů:

- nízká energetická náročnost výroby
- snadná zpracovatelnost s možností získání hotového výrobku během jediné pracovní operace
- korozní odolnost
- snadná barvitelnost
- nízká tepelná vodivost
- nízká hustota
- výborné elektroizolační rysy

Nevýhody polymerních materiálů:

- nízká mechanická pevnost
- tvarová nestálost za tepla
- nízké hodnoty použitelných teplot
- vysoká tepelná roztažnost
- časově a tepelně proměnné mechanické vlastnosti
- stárnutí
- hořlavost

Použití plniva s rozměry nanometrů má své značné výhody oproti plnivu s mikrometrovými rozměry. Nanoplniva nám umožňují intenzivněji měnit vlastnosti původní polymerní matrice, díky své schopnosti se přímo kovalentně, iontově nebo koordinačně vázat s molekulami polymeru a tím i maximalizovat mezifázovou adhezi [4]. Nanočástice mají tendenci v matrici polymeru snižovat prostorový náboj až téměř o polovinu, čímž přispívají ke zlepšení elektrických vlastností polymeru [1]. Dále je pomoci nanoplniva zajištěn rovnoměrnější rozptyl částic oproti plnivu s mikrometrovými rozměry, což zajišťuje dosažení požadovaných modifikací vlastností při použití značně menšího podílu plniva (řádově 1–10 %) [4].

Jelikož se polymery značně používají jako matrice nanokompozitů, tak se další kapitoly věnují rozdělení tohoto materiálu na dvě podskupiny.

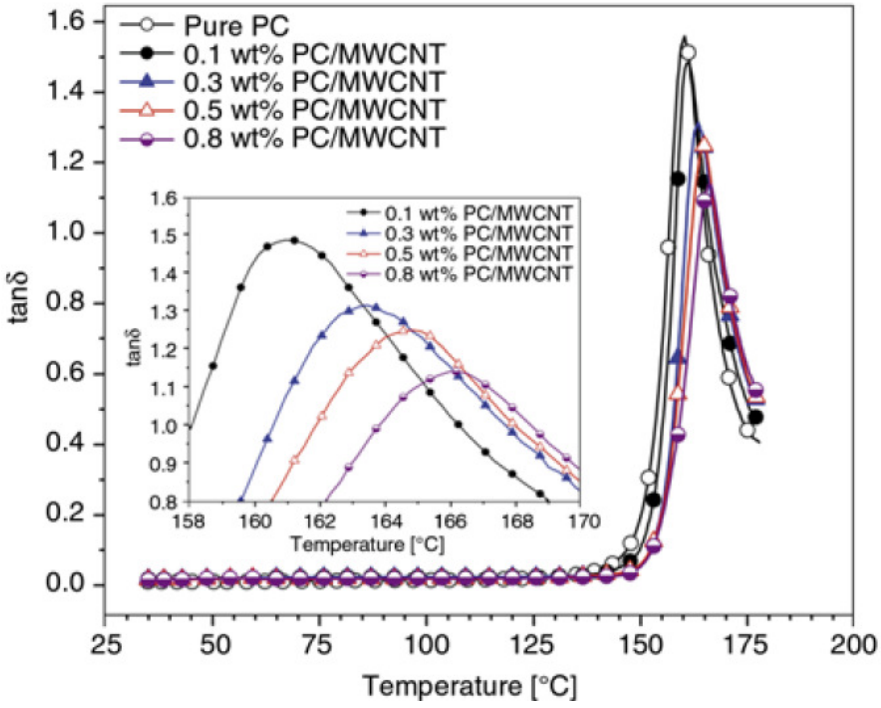
1.2.3.1 Termoplasty

Termoplasty jsou tuhé látky, které při dosažení určité teploty začnou měknout a téct a opět přejdou do pevného skupenství, když je ochladíme. Charakteristickým znakem termoplastů jsou velmi dlouhé molekuly, které vznikají opakováním stejných strukturních jednotek (tisíce až miliony). Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickým vazbami [1].

Základní představitelé termoplastů jsou:

- polystyren (PS)
- polypropylen (PP)
- polyetylén (PE)
- polykarbonát (PC)
- polyetylén tereftalát (PET)

Ve studii [26] byl vytvořen nanokompozit, kde matrici nanokompozitu tvořil polykarbonát. Jako nanoplnivo byly použity „vícevrstvé uhlíkové nanotrubice“ „multiwall carbon nanotube“ (MWCNT). Ve studii byl zkoumán dopad nanoplniva na elektrické vlastnosti nanokompozitu. Z měření se zjistilo, že vlivem nanoplniva docházelo k menším hodnotám ztrátového činitele oproti čistému polykarbonátu v oblastech teplot od 150 °C do 170 °C (Obr. 1).



Obr. 1 Teplotní závislost ztrátového činitele nanokompozitu „PC/MWCNT“ s různým procentuálním zastoupením vícevrstvých uhlíkových nanotrubic „MWCNT“

1.2.3.2 Termosety

Termosety jsou viskózní tekutiny tvořené relativně malými molekulami, které jsou vytvrzovány chemickou reakcí po dodání katalyzátoru a iniciátoru. Vytvrzení probíhá buď za zvýšené teploty nebo za normální pokojové teploty. Výsledné vlastnosti termosetu jsou do značné míry ovlivněny způsobem, jakým je termoset vytvrzený. U termosetů dochází ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými malými molekulami. Rozdíl mezi termoplasty a termosety je ten, že termosety i po zahřátí zůstávají v tuhé fázi (neměknou) [1]. Představitelé termosetů jsou: [5]

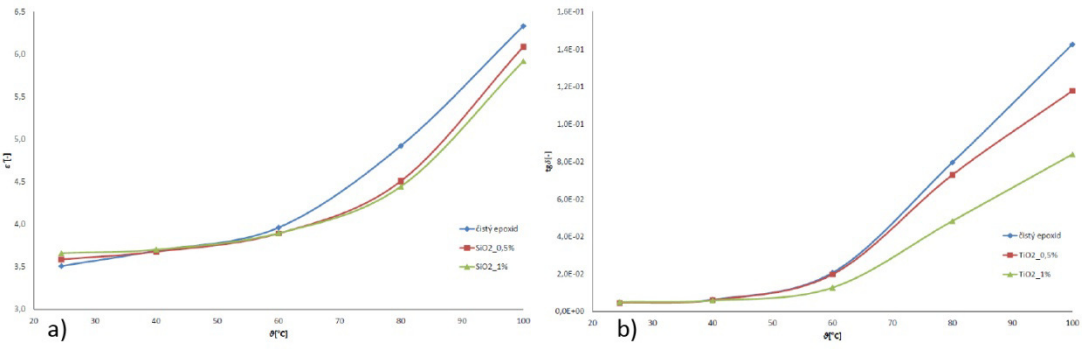
- epoxidové pryskyřice (EP–R)
- nenasycené polyesterové pryskyřice (UP–R)
- vinylesterové pryskyřice (VE–R)
- fenolické pryskyřice (PF–R)

Nejběžněji používaný termoset pro matrici nanokompozitů je epoxidová pryskyřice. Proto se v další kapitole budu věnovat popisem právě tohohle termosetu.

1.3 Epoxidová pryskyřice (EP)

Epoxidové pryskyřice jsou takové sloučeniny, které obsahují v molekule minimálně jednu epoxidovou (oxiranovou, ethylenoxidovou) skupinu [1,6]. Za normálních teplot jsou to kapalné až pevné látky. Epoxidové pryskyřice se řadí mezi termosety, které vykazují vynikající mechanické, elektrické i chemické vlastnosti [5]. Také jsou charakteristické svou vysokou rozměrovou stálostí a vysokou adhezí k většině ostatním materiálům [6]. Epoxidové pryskyřice mají velké využití např. jako lepidla, zalévací hmoty v elektronice, lékařské pryskyřice, zalévací a lisovací hmoty a pojiva pro lamináty [5,6]. Díky dobrým elektroizolačním vlastnostem se epoxidové pryskyřice využívají pro i výrobu plošných spojů [6].

V diplomové práci [27], prováděné na VUT v Brně, byl zkoumán vliv nanočástic TiO_2 a SiO_2 na výsledné elektrické vlastnosti vytvořeného nanokompozitu s epoxidovou pryskyřicí jako matricí. Nanočástice byl dispergovány v epoxidu pomocí ultrazvukové sondy. Oxid titaničitý i oxid křemičitý tvořil 0,5% a 1% hmot. plnění nanokompozitu.



Obr. 2 a) teplotní závislost relativní permitivity pro SiO_2 0,5 % a 1 %, b) teplotní závislost ztrátového činitele pro TiO_2 0,5 % a 1 % [27]

Na Obr. 2 a) si můžeme všimnout, že jak 0,5 % tak 1 % SiO_2 ovlivnilo svou přítomností v matrici hodnoty relativní permitivity tak, že v oblasti teplot od 40 °C do 100 °C byly hodnoty relativní permitivity nižší než u čisté epoxidové pryskyřice.

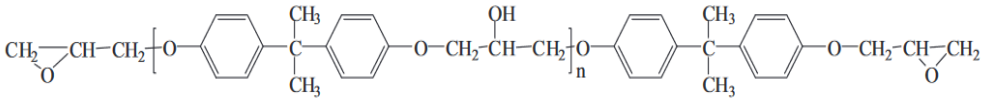
Podobně i na Obr. 2 b) si můžeme všimnout, že přítomnost 0,5 % a 1 % TiO_2 v matrici ovlivnila hodnoty ztrátového činitele. V oblasti teplot od 60 °C do 100 °C nanokompozit vykazoval nižší hodnoty ztrátového činitele než čistý epoxid.

Je důležité zmínit, že zásadním aspektem vytvoření nanokompozitu je rozptýlení nanočástic v matrici tak, aby bylo nanoplnivo rozprostřeno v celém objemu matrice homogenně. Různé metody homogenizace jsou probrány v kapitole 1.5.

V následujících kapitolách je popsáno rozdělení epoxidové pryskyřice.

1.3.1 **Bisfenol A – EP**

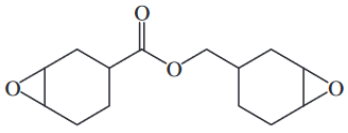
Diglycidylether bisfenolu A (DGEBA) se vyrábí reakcí epichlorhydrinu s bisfenolem A v přítomnosti bazického katalyzátoru. Vlastnosti pryskyřice DGEBA závisí na počtu opakujících se jednotek. Molekuly s nízkou molekulovou hmotností mají tendenci být v kapalné fázi kdežto molekuly s vyšší molekulovou hmotností jsou spíš buď kapaliny s vysokou viskozitou nebo pevné látky [7].



Obr. 3 Chemická struktura DGEBA[7]

1.3.2 **Cykloalifatická EP**

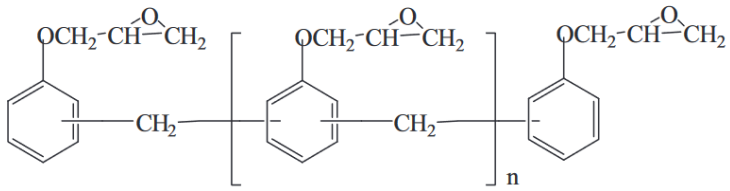
Tato epoxidová pryskyřice má alifatickou kostru a zcela nasycenou molekulovou strukturu. Ta přispívá k její vynikající UV stabilitě, dobré odolnosti vůči povětrnostním vlivům, dobré tepelné stabilitě a vynikajícím elektrickým vlastnostem [7]. Tyto vlastnosti jsou rozhodující pro pryskyřice používané při výrobě konstrukčních součástí, které vyžadují aplikaci v prostředí s vysokou teplotou. Dále tato EP vyniká svou nízkou viskozitou a vysokou rázovou pevností [8].



Obr. 4 Chemická struktura cykloalifatické EP [7]

1.3.3 **Novolakové EP**

Novolakové epoxidové pryskyřice jsou glycidylethery fenolických novolakových pryskyřic, které jsou syntetizovány reakcí fenolické novolakové pryskyřice s epichlorhydrinem. Mnohonásobné epoxidové skupiny v novolakových epoxidových pryskyřicích přispívají k jejich vysokým hustotám zesítění, díky kterým mají novolakové EP vynikající tepelné a chemické vlastnosti a jsou i dobře odolné vůči rozpouštědlům [7].



Obr. 5 Chemická struktura novolakové EP [7]

1.4 Nanoplniva

Polymerní nanokompozity na bázi nanočástic vykazují lepší mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti než čistý polymer. Velkou skupinou nanomateriálů tvoří anorganické sloučeniny především oxidy, nitridy, karbidy a řada dalších. Využívají se jejich katalytické, elektrické, magnetické, optické a další specifické vlastnosti.

1.4.1 TiO_2

TiO_2 je v současné době aplikačně hojně používaný anorganický nanomateriál, který se používá ve formě nanočástic, 1D nanodrátů, nanotub, 2D povlaků a tenkých vrstev. TiO_2 se v přírodě vyskytuje ve třech krystalických modifikacích:

- rutil
- anatas
- brookit

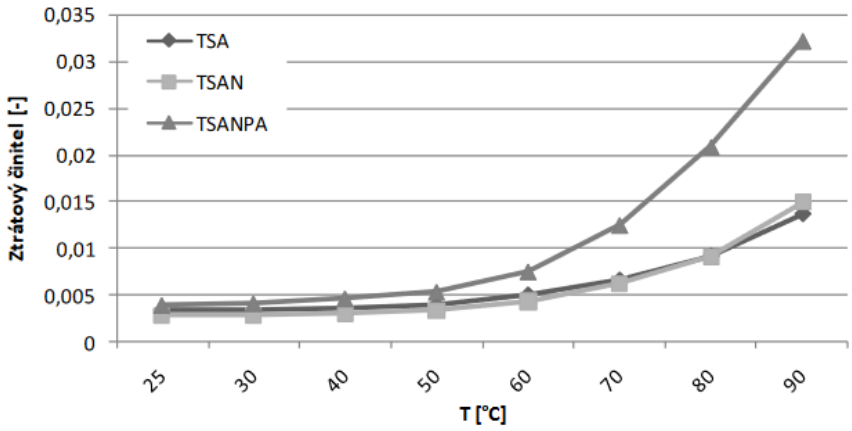
Čistý TiO_2 je poměrně levný materiál. Charakteristický je svou chemickou stabilitou, čistým bílím pigmentem a vysokou odrazivostí. Tyhle vlastnosti se využívají pro výrobu plniv barev a krémů nebo jako barvivo papíru, léků a potravin, plastů a dalších výrobků. Další významnou vlastností TiO_2 je katalytická schopnost, která se využívá u samočisticích vrstev po ozáření UV světlem. Tohoto efektu využívají aplikace jako jsou nátěrové hmoty, laky, omítky a další [4].

Oxid titaničitý ve formě nanočástic v množství 0,5 a 1 % hmot. plnění v epoxidové pryskyřici dokázal snížit hodnoty relativní permitivity i ztrátového činitele [27] .

1.4.2 SiO_2

Nanočástice SiO_2 jsou mnohem méně reaktivní a více chemicky stálé než nanočástice TiO_2. Experiment [18], ve kterém byly přidány nanočástice oxidu SiO_2 do epoxidové pryskyřice, vykazuje, že nanoplnivo má příznivý vliv na snižování ztrátového činitele tg δ i o více než 10 % (Obr. 6). Ve stejném experimentu do

epoxidové pryskyřice byly přidány jak nanočástice SiO_2 tak i polyamidové nanovlákniny. Takhle vzniklý nanokompozit vykazoval navíc i příznivý vliv na hodnotu elektrické pevnosti, která se zvýšila až o 11 % oproti čistému epoxidu.

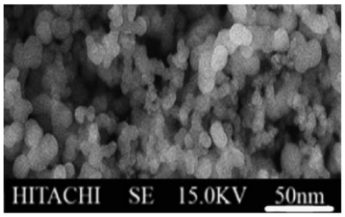


Obr. 6 Ztrátový činitel v závislosti na teplotě (TSA – EP, TSAN – EP+$SiO_2$1,25 hm. %, TSANPA – EP+SiO_2 1,25 hm. %+polyamid. nanovláknina) [18]

1.4.3 Al_2O_3

Al_2O_3 nanomateriál není tak hojně používaný jako nanomateriál TiO2, ale i přesto má své uplatnění. Uplatňuje se hlavně v oblastech kompozitních konstrukčních materiálů a tenkých ochranných vrstev (např. řezné nástroje, optické prvky a MEMs systémy). Přidání nanočásticAl_2O_3do epoxidové pryskyřice současně zlepšuje tuhost, pevnost a houževnatost epoxidu, aniž by byla obětována termomechanická vlastnost a zároveň zlepšuje i tepelnou vodivost [19].

Mimo oblast dielektrických materiálů se Al_2O_3nanočástice používají také např. v nanotekutinách, kde zlepšují jednak jejich tepelnou vodivost, ale hlavně i tepelnou kapacitu, což vede ve finální aplikaci k lepší účinnosti výměníku tepla využívající takto modifikovanou kapalinu [4].



Obr. 7 SEM mikrograf Al_2O_3 nanočástic[16]

1.5 Disperzní metody rozptýlení nanoplniv

Aby byly zajištěny námi požadované elektrické vlastnosti nanokompozitu, je nezbytné zvolit nejen správné nanoplnivo, ale zajistit i homogenní rozprostření nanoplniva v celém objemu polymerní matrice. Nanoplniva mají obrovskou tendenci aglomerovat a tvořit tak shluky nanočástic. Ty se pak jeví jako větší částice, čímž nanočástice ztrácí své jedinečné fyzikální a chemické vlastnosti využívající na úrovni atomů a molekul.

Zvolení metody přípravy nanokompozitu je zcela zásadním prvkem celého technologického procesu výroby a rozhoduje o tom, zda bude daný nanokompozit ve finále použitelný pro danou aplikaci či nikoliv. Existuje víc metod, než které jsou popsané níže, každopádně ne všechny metody jsou vhodné pro produkci nanokompozitů v průmyslovém měřítku. Metoda přípravy je klíčová zejména s ohledem na požadavek dokonalého promísení jednotlivých fází, což u nanočástic není tak snadným krokem jak se zdá být. Všechny předchozí práce provedené na ústavu elektrotechnologie [27], [28], [29] měly zásadní problém zejména s tímto klíčovým aspektem.

1.5.1 Direct mixing („přímé míchání“)

„Přímé míchání“ matricového polymeru a nanoplniva pomoci metody direct mixing je proces spadající do skupiny metod Top-down. Přímé míchání je založeno na rozkladu agregovaných plnidel v polymeru během promíchávání. Existují dva obecné způsoby míchání polymeru a plnidel.

1.5.1.1 Melt–compounding method („míchání taveniny“)

Míchání polymeru a plnidla probíhá bez použití jakýchkoli rozpouštědel. Během míchání musí být zajištěna teplota vyšší než je teplota skelného přechodu polymeru. Tato metoda využívá smykové napětí indukované v polymerní tavenině, které vzniká během míchání, k rozkladu agregovaných plniv na nanorozměry. Disperze anorganických plniv v polymeru závisí na vnitřním smykovém napětí vzniklým během míchání [9]. Metoda „míchání taveniny“má svou obrovskou nevýhodu a to především relativně slabou interakční sílu mezi polymerem

a nanoplnivem. Nanoplnivo má velmi silnou tendenci k agregaci a k úspěšné disperzi musí být povrch anorganických nanoplniv upraven [11].

1.5.1.2 Solution–mixing method („míchání roztoku“)

Při této metodě je nanoplnivo nejdřív smícháno s rozpouštědlem. Aby bylo nanoplnivo v rozpouštědle lépe rozloženo a obsahovalo co nejmíň agregátů, je směs upravena pomocí ultrazvukových vln. Poté je směs rozpouštědla a nanoplniva přidána do polymeru, který může být taktéž upraven pomoci rozpouštědla.

Díky použitému rozpouštědlu je smykové napětí během míchání menší než u předešlé metody, což umožňuje použít i ultrazvukové vlny [9]. Výsledné nanokompozity se získávají odpařením nebo koagulací rozpouštědla [10].

1.5.2 Disperze pomoci ultrazvuku

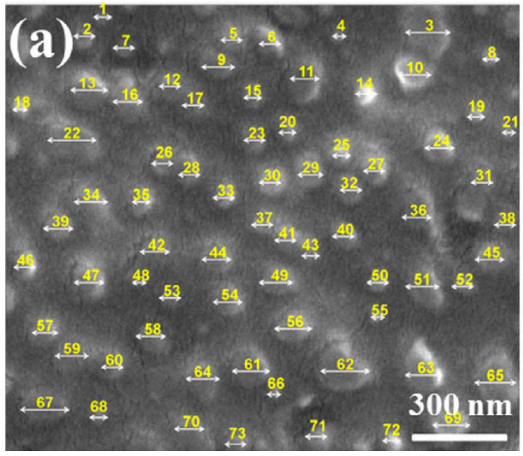
Dalším způsobem, který se hojně využívá k disperzi nanoplniva v polymerní matrici, je použití ultrazvukových vln. Vysoce intenzivní ultrazvukové vlny se používají pro zpracování kapalin především pro emulzifikaci, dispergaci a deaglomeraci. Při použití ultrazvuku v kapalině dochází k tzv. „ultrazvukové kavitaci“. Je to jev, při kterém dochází k cyklické změně tlaku, která se dělí na vysokotlakou (komprese) a na nízkotlakou. Při nízkotlaké fázi dochází k vytváření malých vakuových bublin, které při dosažení určitého objemu přestanou absorbovat další energii a v následující vysokotlaké fázi dojde k jejich zhroucení. Při zhroucení bublin dojde ke vzniku oblastí tlakových diferencí, které zapříčiňují vznik vírů a turbulencí [20].

Ve studii [21] byla použita metoda disperze nanoplniva využívající ultrazvukové vlny. Tahle studie je odlišná od jiných tím, že k disperzi nepoužívá čistě jen ultrasonickou sondu, ale zároveň používá i mechanické míchadlo, tzv. metoda „Ultrasonic dual mixing“ (UDM). Tento postup má své opodstatnění. Jak při použití ultrasonické sondy tak mechanického míchání samostatně dochází k tvorbě tzv. „mrtvých zón“, což je znázorněno na Obr. 10. Při použití kombinace mechanického míchadla a ultrasonické sondy tzv. „mrtvé zóny“ mizí nebo se

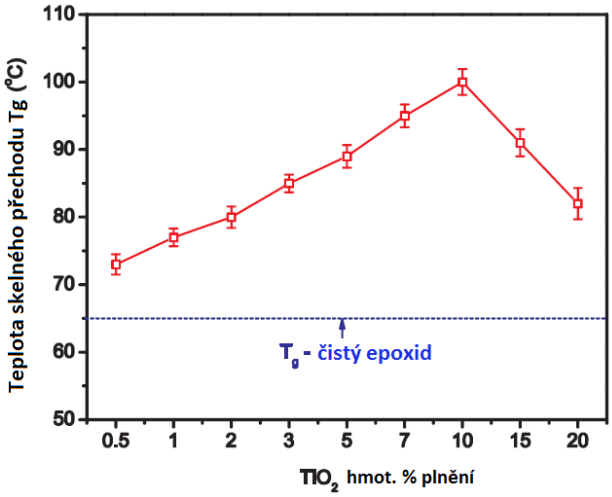
dostatečně eliminují a dochází tím k lepší homogenizaci a dispergaci nanočástic v matrici epoxidu.

Nanokompozit vytvořený touhle metodou obsahoval epoxidovou pryskyřicí jako matrici a TiO_2 nanočástice s hmotnostním plněním od 0,5 až do 20 %. Nejlepších výsledku bylo dosaženo u hmotnostního plnění 10 %. Výsledný nanokompozit s 10 % hmot. plněním dosáhl zvýšení skelného přechodu (T_g) o 54 %, zvýšení pevnosti v tahu o 50 % a pevnosti v tahu zvýšení až o 61 %.

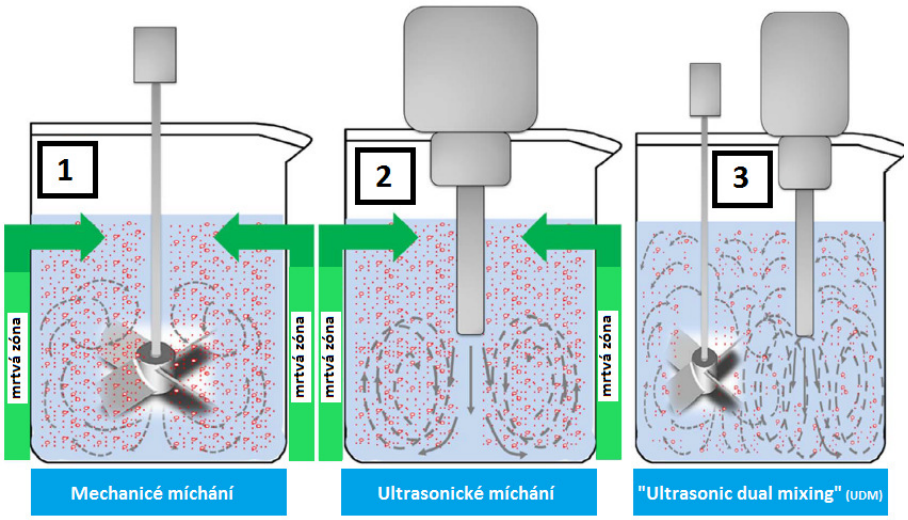
Průměrná velikost nanočástic v epoxidu se postupně zvyšovala od 48 nm až po 103 nm se zvyšujícím se obsahem nanoplniv od 0,5 až do 10 % hmotnostního plnění.



Obr. 8 Disperze nanoplniva TiO_2 v epoxidu při 10 % hmot. plnění [21]



Obr. 9 Teplota skelného přechodu T_g podle hmot. % plnění [21]



Obr. 10 Schémata znázorňující mechanický tok kapalin při různých metodách míchání:1)mechanické míchání 2) ultrasonické míchání 3) „Ultrasonic dual mixing (UDM)[21]

1.5.3 **Sol–Gel**

Sol–gel je ideální metoda pro vytváření vzájemně propojených sítí mezi anorganickými a organickými skupinami. Tento proces byl úspěšně použit k přípravě nanokompozitů s oxidem křemičitým, oxidem hlinitým, oxidem vápenatým, titanem v rozsahu polymerních matric [11]. Tyto metody jsou založeny na přípravě koloidní suspenze solu, který je převeden na viskózní gel a následně na pevný materiál [12]. Společným znakem těchto postupů je homogenizace složek konečného produktu ve formě roztoku, jeho převod přes sol na gel a konečný produkt. Proti klasickým postupům přípravy skla prakticky chybí fáze tavení a konečné tepelné zpracování potřebné ke zhutnění, probíhá většinou hluboko pod 1000 °C. V současné době má metoda sol-gel největší význam pro přípravu speciálních vrstev a vláken [14].

Již řadu let se metodou sol-gel vyrábějí i velmi svérázné anorganicko-organické hybridní polymery, například s označením ORMOCER®. V těchto materiálech jsou na atomy křemíku, titanu a dalších typicky anorganických prvků navázány různé organické funkční skupiny včetně fenyl nebo epoxyskupin. Tyto materiály slouží jako povlaky odolné proti poškrábání nebo jako materiál na brýlová skla [14].

Koloidní roztok

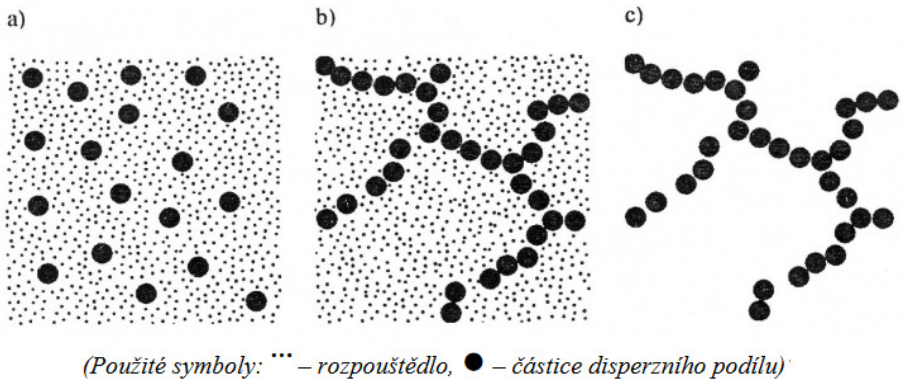
Koloidní roztok je roztok, který obsahuje částice disperzního podílu, které jsou rozměrově větší než 1 nm. Částice disperzního podílu v koloidních soustavách jsou většinou tvořeny shluky nepravidelných útvarů (aglomeráty, asociáty), které tvoří základní stavební částice koloidního roztoku, mezi kterými působí významné soudržné síly [12].

Sol

Pokud hovoříme o solu, hovoříme o roztoku, který je charakteristický svojí stálostí [12]. Sol je stabilní roztok s dispergovanými koloidními částicemi nebo polymery v rozpouštědle. Dispergované částice mohou být amorfní nebo krystalické [13].

Gel

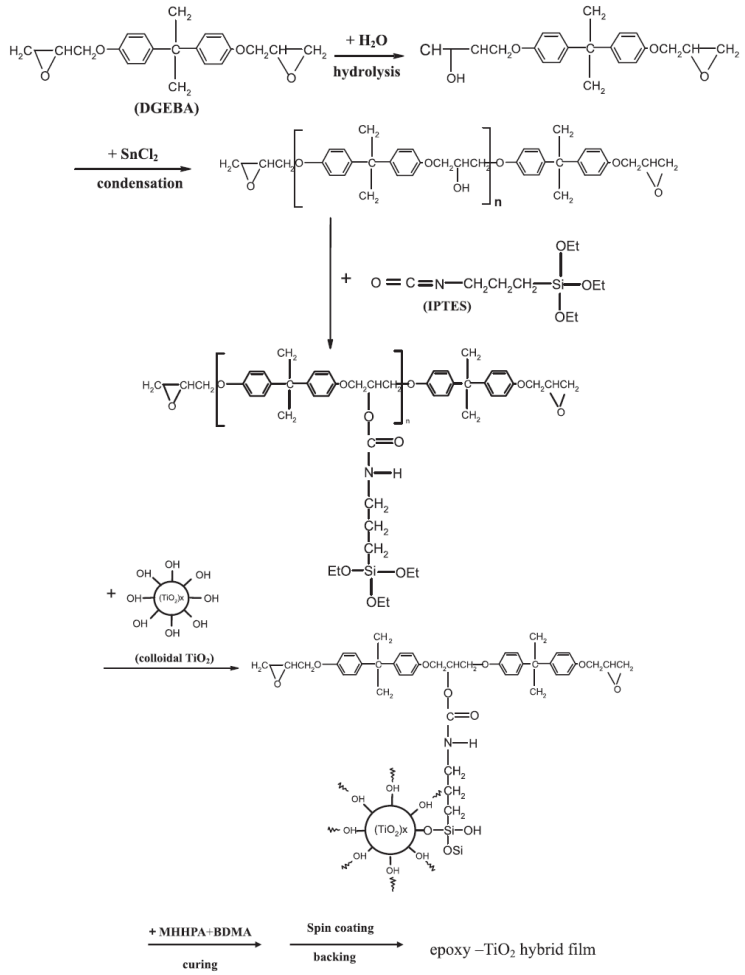
Gel se skládá z trojrozměrné kontinuální sítě, která obklopuje kapalnou fázi. V koloidním gelu je síť vybudována z aglomerace koloidních částic. V polymerním gelu mají částice polymerní substrukturu vyrobenou agregáty sub-koloidních částic. Obecně platí, že částice solu mohou interagovat pomocí van der Waalsových sil nebo vodíkových vazeb. Gel může být také vytvořen z vazebných polymerních řetězců. Ve většině gelových systémů používaných pro syntézu materiálů mají interakce kovalentní povahu a gelový proces je nevratný [13].



Obr. 11 Schematické znázornění struktury a) solu b) gelu a c) xerogelu

Ve studii [22] byl výsledný nanokompozitní hybridní film vyroben pomoci metody sol-gel. Pro přípravu byl použit koloidní roztok titanu a diglycidyletherbisfenolu A (DGEBA) s 3-isokyanátopropyltriethoxysilanem (IPTES) a anhydridem kyseliny hexahydro-4-methylftalové (MHHPA) za použití tepelné polymerace.

Výsledný nanokompozitní hybridní film připravený metodou sol-gel obsahoval nanoplnivo od 2 až do 50 % hmot. plnění. Teplota skelného přechodu T_g se zvyšovala s hmot. % plněním od 2 do 10 %, s tím, že svého maxima dosáhla u 10 % hmot. plnění a T_g činila 115 °C. Dále se studie zaměřovala na optické vlastnosti výsledného nanokompozitu. Nanokompozitní film vykazoval s 50 % hmot. plněním TiO_2 zvýšení indexu lomu z hodnoty 1,450 na 1,638 při vlnové délce 633 nm.



Obr. 12 Reakční schéma pro přípravu epoxid/TiO_2 hybridního filmu[22]

1.5.4 **Modifikace povrchu nanoplniv**

Materiály v rozměrech nanometrů mají silnou tendenci aglomerovat, aby minimalizovaly svou vysokou povrchovou energii. Aglomerace nanoplniva snižuje mezifázovou oblast a interakci s polymery v nanokompozitních materiálech, čímž znemožňuje potenciální přínos použití nanoplniv. V některých případech může aglomerace nanoplniv dokonce zapříčinit zhoršení vlastností výsledného nanokompozitu. Povrchová modifikace nanoplniva může pomoci zabránit aglomeraci nanoplniva nebo snížit fázovou separaci v důsledku neslučitelnosti mezi hydrofilními anorganickými plnivy a hydrofobním polymerem matrice [15].

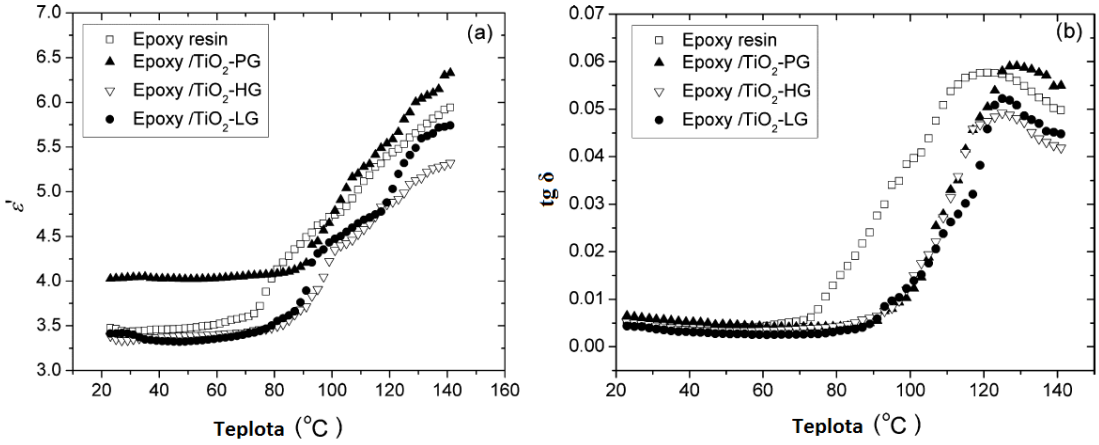
1.5.4.1 **Modifikace povrchu TiO_2 estery kyseliny gallové**

Ve studii [23] byl výsledný nanokompozit s epoxidovou matricí vytvořen pomoci metody, která využívá k disperzi nanoplniva ultrazvukové vlny s tím rozdílem, že povrch přítomného nanoplniva TiO_2byl modifikován pomocí esteru kyseliny gállové.

Nejdřív byl vytvořen ester kyseliny gállové „hexylgallate“ esterifikací kyseliny gállové pomocí hexanolu. Dále byl vytvořen koloidní roztok TiO_2metodou sol-gel hydrolýzou isopropoxidu titanu. Následně byl daným postupem vytvořen povrchově modifikovaný TiO_2 (TiO_2-HG), který byl pomoci ultrazvukových vln dispergován v epoxidové pryskyřici.

Výsledný nanokompozit obsahoval povrchově modifikované nanoplnivo TiO_2, které tvořilo 1 % hmot. plnění. Vlivem přítomného nanoplniva došlo k zvýšení teploty skelného přechodu T_g z 79 °C (čistý epoxid) na 87 °C. Na Obr. 13 si můžeme všimnout, že hodnota ztrátového činitele tg δ při frekvenci 1 KHz zůstává až to teploty cca. 90 °C relativně neměnná, až poté dochází vlivem vzrůstající teploty k nárůstů až do maxima, kdy hodnota ztrátového činitele tg δ činila cca. 0,05 při dosažené teplotě 125 °C.

Za zmínku také stojí, že přítomnost modifikovaných nanočástic TiO_2 v epoxidové pryskyřici přispěla i ke zvýšení antikorozní vlastnosti. Ta je způsobená tím, že povrchově modifikované nanočástice TiO2 reagují jako odstraňovače kyslíku, které inhibují korozi kovů katodickým mechanismem.



Obr. 13 Teplotní závislost: (a) dielektrické konstanty a (b) ztrátového činitele (tg δ) čisté epoxidové pryskyřice a připraveného nanokompozitu, měřeno při 1 KHz.

1.6 Dielektrické parametry

1.6.1 Vnitřní rezistivita ϱ_v

Měrný vnitřní izolační odpor ρ_v je definován jako poměr stejnosměrného napětí a proudu, který protéká polymerem mezi dvěma elektrodami dotýkajících se jeho protilehlých ploch redukovaný na objemovou jednotku [30] .Jednotkou vnitřní rezistivity je Ωm.

1.6.2 Relativní permitivita ε_r

Relativní permitivita ε_r (dříve zvaná také jako dielektrická konstanta) je bezrozměrná fyzikální veličina, která udává, kolikrát je permitivita daného prostředí (materiálu) větší než je permitivita vakua ε_0, což znamená, že relativní permitivita ε_r nabývá hodnot větších než 1 [24].

$$\varepsilon_r > 1 \qquad (1)$$

Relativní permitivita byla definována M. Faradayem jako poměr kapacit kondenzátoru s dielektrikem (C) a kondenzátoru s vakuem (C_0). Relativní permitivita tvoří jednu složku komplexní permitivity ε^*, kde ε_r ,nebo také ε', je vyjádřená pro stejnosměrné elektrické pole.

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \qquad [-] \ (2)$$

1.6.3 Ztrátový činitel tg δ

Ztrátový činitel je veličina charakterizující izolant/materiál z hlediska jeho dielektrických ztrát. Dielektrické ztráty vznikají za působení elektrického pole na izolant, kdy dochází k přeměně elektrické energie na tepelnou energii (teplo), která nám způsobuje ztráty a může tím i zapříčinit rychlejší stárnutí materiálu.

Jelikož právě ztrátový činitel popisuje tenhle jev, je proto požadováno, aby byl ztrátový činitel co nejmenší. Za kvalitní izolační materiály můžeme považovat materiály se ztrátovým činitelem menším než 10^{-3}[24] .

Pro vysokofrekvenční aplikace (např. v telekomunikační technice) by ztrátový činitel měl být co nejmenší [30] ,jelikož má vliv na celkovou účinnost přenosu energie.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Práce je zaměřená na měření elektrických vlastností nanokompozitního materiálu. V první fázi bylo nutné nejprve vyvinout a optimalizovat postup přípravy odlévání epoxidových hmot tak, aby byla zajištěna správná tloušťka a rovinnost vzorků vhodných na další testy elektrických vlastností. Další fází byla příprava nanokompozitu využívající metodu přímého míchání s využitím planetárního mlýnu, kde byly postupně testovány různé parametry mletí tak, aby byla zajištěna reprodukovatelnost vzorků s homogenně rozptýleným nanoplnivem a v konečné fázi byly připravené vzorky testovány z pohledu elektrických vlastností.

Matrice experimentálních vzorků byla tvořena čtyř-složkovou epoxidovou pryskyřicí. Výsledná zalévací hmota je, jak už bylo řečeno výše, tvořena čtyřmi složkami, které jsou ve směsi zastoupeny v daném poměru, kde poměr složek udává nanokompozitnímu materiálu jeho fyzikální vlastnosti jako je ohebnost či křehkost, teplotu skelného přechodu t_g ale i rychlost vytvrzení během přípravy.

- **Pryskyřice** – nízko molekulární organická látka
- **Tvrdidlo** – nezbytná složka pro polymerní reakci epoxidové pryskyřice
- **Změkčovadlo** – nazýván taky jako stabilizátor, ovlivňuje teplotu skelného přechodu
- **Urychlovač** – akcelerátor chemická reakce polymerace (ovlivňuje i výslednou křehkost materiálu)

Pro modifikaci čtyř-složkové epoxidové pryskyřice byly použity nanočástice oxidu titaničitého (TiO_2) od firmy Sigma Aldrich ve formě anatasu. Výrobce uvádí velikost nanočástic menší než 25 nm (<25 nm). Výsledné vytvrzené nanokompozitní vzorky mají rozměr 100 x 80 mm s tloušťkou vzorku 1 mm.

Výroba vzorků je časově i technologicky náročná a vyžaduje značnou šikovnost při výrobě a dávku trpělivosti při odlévání do formy, jelikož poměrně snadno dochází při odlévání do formy k tvorbě vzduchových bublin. Vzorky byly vyráběny a odlévány v laboratořích na fakultě Elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně.

2.1 Výroba vzorků

2.1.1 Odlévací forma

Jelikož pro odlévání experimentálních vzorku nebyla k dispozici žádná speciální, průmyslově využívaná odlévací forma, tak bylo nutné takovouto odlévací formu zhotovit. Protože jsem dosud neměl žádné zkušenosti s odléváním epoxidové pryskyřice, byl pro mne proces vytvoření a optimalizace odlévací formy časově nejnáročnějším procesem celé práce. Ukázalo se, že zhotovení odlévací formy byl nelehký úkol už jen z toho důvodu, že při zahřátí epoxidové pryskyřice dochází k výraznému snížení její viskozity, což má za následek, že má pryskyřice velké sklony k vytékání z formy přes sebemenší netěsnosti. Dále je pak kladen důraz i na dokonale hladký povrch vzorku, který je nezbytný pro kvalitní měření elektrických vlastností jako je relativní permitivita ε_r a ztrátový činitel tg δ. I přes výše uvedené problémy byla jak licí forma tak postup přípravy postupně optimalizován a bylo dosaženo jak vytvoření vzorků bez přítomností vzduchový bublin, tak vytvoření vzorků s tloušťkou 1 mm se směrodatnou odchylkou kolem cca. 0,05 mm.

Odlévací forma je tvořena skleněnou destičkou o rozměrech 120 x 120 mm, která tvoří základnu formy. Na tu je pomoci silikonového tmelu přilepena transparentní silikonová pryž o tloušťce 1 mm. Na ni jsou taktéž pomocí silikonového tmelu přilepeny proužky ze silikonové pryže o tloušťce 1 mm, které ohraničují prostor nalité směsi, což je 100 x 80 mm (Obr. 14).

Obr. 14 Vyrobená odlévací forma pro experimentální vzorky

2.1.2 **Příprava směsi pomocí planetárního mlýnu**

Výroba experimentálních vzorků je poměrně složitá a skládá se z po sobě následujících fází.

První fáze zahrnuje správně navážení jednotlivých složek výsledné směsi s nanočásticemi v daných poměrech, kde byla každá složka navážena zvlášť. Před smícháním složek dohromady bylo vhodné mít složky předem vyhřáté ve sterilizátoru na 60 °C, neboť vyšší teplota snižovala viskozitu složek a zlepšovala tak promíchávání. Nejdřív byla smíchaná epoxidová pryskyřice s tvrdidlem, změkčovadlem a s nanočásticemi. Tato směs byla následně promíchána pomoci planetárního mlýnu (Obr. 16). Po promíchání v planetárním mlýnu byl do směsi přidán urychlovač. Směs obsahující všechny složky byla poté ještě jednou promíchána pomoci malého rotačního homogenizátoru pro včlenění a homogenizaci urychlovače.

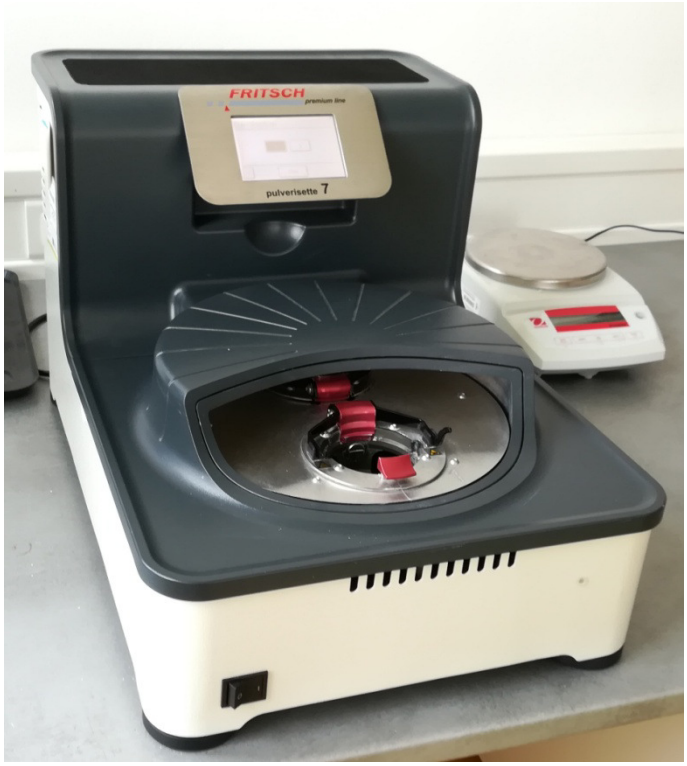
Druhá fáze zahrnuje zbavení směsi vzduchových bublinek, které vznikly během míchání směsi v planetárním mlýnu a následně i při včlenění urychlovače pomoci malého rotačního homogenizátoru. Pro zbavení vzduchových bublinek byla použita vakuová pec s ohřevem (Obr. 15), kde se teplota pohybovala kolem cca. 75 °C. Díky přítomností vakua a vyšší teploty mohlo dojít k rychlému a účinnému odplynění směsi.

Obr. 15 Vakuová pec

Třetí fáze zahrnuje odlévání promíchané směsi do formy. Forma byla před odléváním zahřívána v peci na 90 °C. Těsně před odléváním směsi do formy, byla forma vymazána separační olejovitou kapalinou (separátorem), který předcházel přilepení směsi na silikonovou pryž. Jelikož byl otvor pro odlévání značně úzký (1 mm), vyžadovala tato operace značnou dávku trpělivosti i šikovnosti, jelikož při nesprávném odlévání docházelo poměrně snadno ke vzniku vzduchových bublin.

Čtvrtá fáze zahrnuje před-vytvrzení směsi. Vzorek byl po téhle fázi tvarově stálý ale tvarovatelný. Tato operace ze zkušenosti vyžadovala cca. 3,5 hodiny při teplotě 90 °C.

Pátá fáze zahrnuje finální operaci, kdy byl vzorek vyjmut z formy a dotvrzen při teplotě 140 °C po dobu 10 hodin.



Obr. 16 Planetární mlýn FRITSCH premium line pulverisette 7 použitý pro homogenizaci složek nanokompozitů.

2.1.2.1 Příprava vzorku v planetárním mlýnu

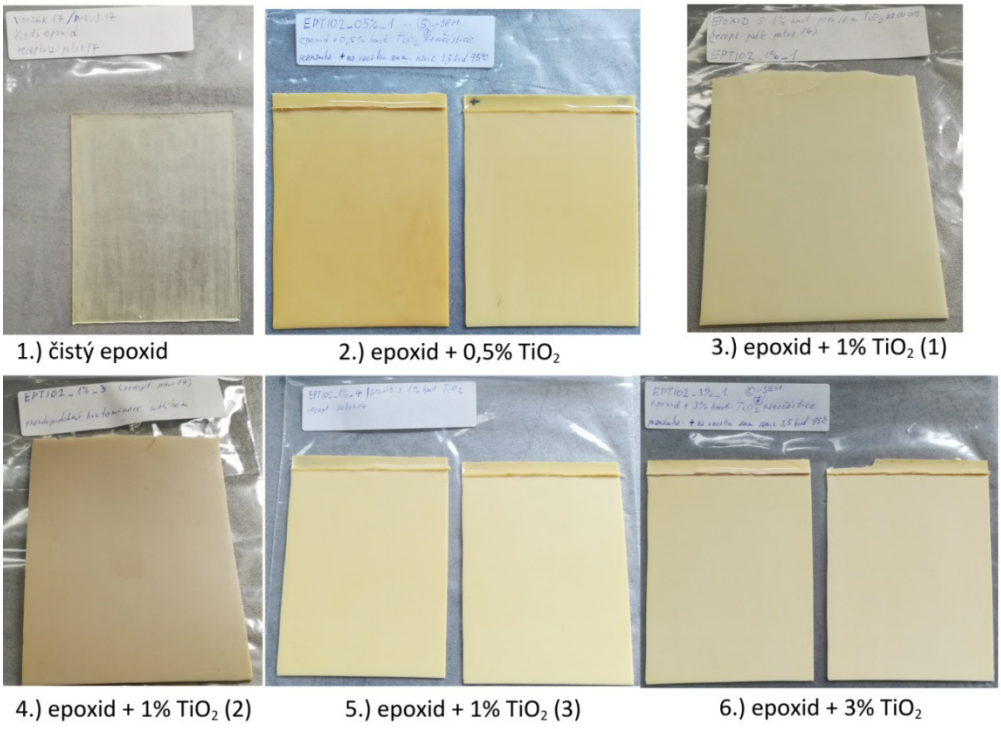
Pro homogenizaci nanočástic TiO_2 v epoxidu byl použit planetární mlýn od firmy FRITSH (Obr. 16). Pro míchání byla použita nádoba s vnitřkem na bázi zirkonové keramiky a keramické kuličky s menším (3 mm) i větším (10 mm) průměrem. Byly připraveny vzorky s třemi různými dotacemi nanoplniva a současně byl otestován vliv nastavení planetárního mlýnu na vzorcích s 1 % plněním (Obr. 17).

Epoxid + 0,5 % TiO_2

Směs byla promíchána v planetárním mlýně v **5 cyklech**. Každý cyklus trval **10 minut** při **500 ot./min** s pauzami mezi cykly trvající také **10 minut**. Pro míchání byly použity keramické kuličky s průměrem **3 mm**.

Epoxid + 1 % TiO_2 (1)

Směs byla promíchána v planetárním mlýně ve **2 cyklech**. Každý cyklus trval **5 minut** při **500 ot./min** s pauzou mezi cykly trvající **5 minut**. Pro míchání byly použity keramické kuličky s průměrem **10 mm**.



Obr. 17 Sada připravených vzorků

Epoxid + 1 % TiO_2 (2)

Směs byla promíchána v planetárním mlýně ve **2 cyklech**. Každý cyklus trval **5 minut** při **900 ot./min** s pauzou mezi cykly trvající **10 minut**. Pro míchání byly použity keramické kuličky s průměrem **3 mm**.

Epoxid + 1 % TiO_2 (3)

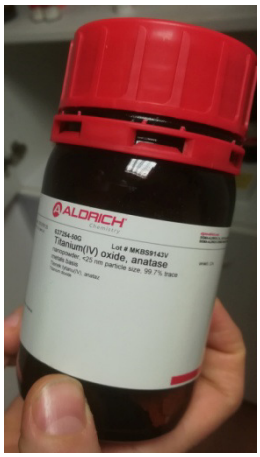
Směs byla promíchána v planetárním mlýně v **5 cyklech**. Každý cyklus trval **10 minut** při **600 ot./min** s pauzou mezi cykly trvající **10 minut**. Pro míchání byly použity keramické kuličky s průměrem **3 mm**.

Epoxid + 3 % TiO_2

Směs byla promíchána v planetárním mlýně v **5 cyklech**. Každý cyklus trval **10 minut** při **600 ot./min** s pauzou mezi cykly trvající **10 minut**. Pro míchání byly použity keramické kuličky s průměrem **3 mm**.

2.1.2.2 Nanočástice oxidu titaničitého TiO_2

Na výrobu experimentálních nanokompozitních vzorků byly použity nanočástice oxidu titaničitého (TiO_2) od firmy Sigma Aldrich (Obr. 18) ve formě anatasu. Výrobce uvádí velikost částic menší než 25 nm. Při manipulaci s tímto nanopráškem je žádoucí používat ochranné pomůcky jako jsou ochranné rukavice, brýle a ústní rouška, neboť by při styku mohlo dojít k zanesení velmi malých částic do lidského organismu.



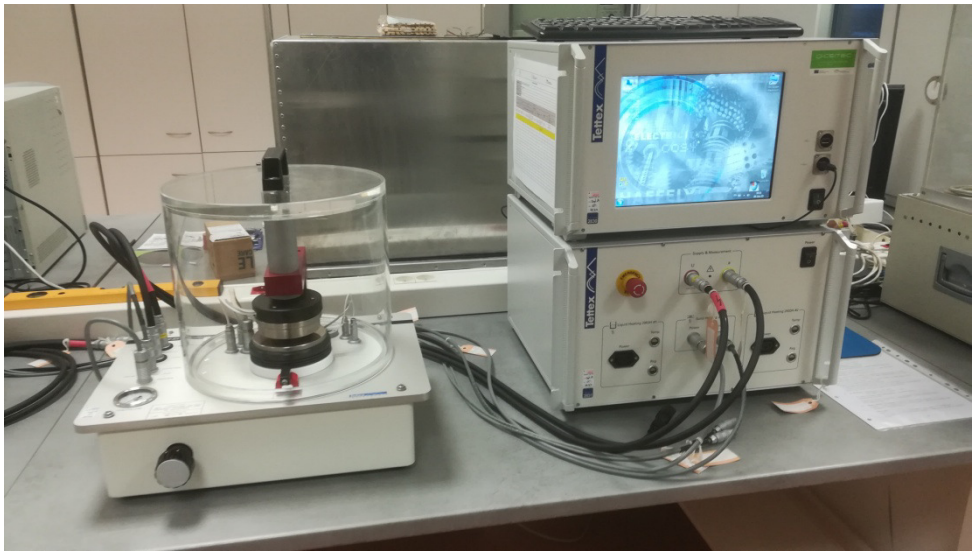
Obr. 18 Nanočástice oxidu titaničitého (TiO_2) od firmy Sigma Aldrich

2.2 Výsledky měření a vyhodnocení

Pro experimentální měření bylo připraveno celkem 6 vzorků, konkrétně:

- Čistý epoxid (reference)
- Epoxid + 0,5 % TiO_2
- Epoxid + 1 % TiO_2 (1)
- Epoxid + 1 % TiO_2 (2)
- Epoxid + 1 % TiO_2 (3)
- Epoxid + 3 % TiO_2

Pro měření elektrických vlastností experimentálních vzorků byl použit přístroj od firmy TETTEX 2830,2831 a 2914 (Obr. 19), kterým byly změřeny hodnoty relativní permitivity ε_r a hodnoty ztrátového činitele tg δ v závislosti na různých teplotách. Taktéž byla na přístroji změřena i vnitřní rezistivita ϱ_v vzorků. Během měření vnitřní rezistivity ϱ_v se však ukázalo, že přístroj TETTEX 2830 není zcela vhodný pro měření této veličiny. Jelikož epoxid vykazuje při pokojových teplotách velmi dobré elektroizolační vlastnosti, nebyl přístroj schopný při teplotách od 25 °C do 60 °C změřit vnitřní rezistivitu vyšší než 4 TΩm. Z toho důvodu byla vnitřní rezistivita vzorků doměřena, při pokojové teplotě 25 °C, megaohmmetrem 4339B od firmy Agilent (Obr. 20).



Obr. 19 Měřicí přístroj od firmy TETTEX 2830, 2831 a 2914

Čistý epoxid			
ϑ	průměrná hodnota		
	ϱ_v	tg δ	ε_r
[°C]	[Ω.m]	[-]	[-]
25	1,23E+13	6,32E-03	3,224
40	X	8,52E-03	3,325
60	2,23E+12	2,50E-02	3,704
80	1,68E+10	8,90E-02	4,821
100	5,35E+08	2,16E-01	5,930

Tab. 1 Naměřené hodnoty pro Čistý epoxid

TiO_2 0,5 %			
ϑ	průměrná hodnota		
	ϱ_v	tg δ	ε_r
[°C]	[Ω.m]	[-]	[-]
25	9,40E+12	7,75E-03	3,229
40	X	8,88E-03	3,304
60	X	2,30E-02	3,668
80	1,13E+11	6,97E-02	4,774
100	4,23E+09	5,22E-02	5,555

Tab. 2 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 0,5 % TiO_2

TiO_2 1 % (1)			
ϑ	průměrná hodnota		
	ϱ_v	tg δ	ε_r
[°C]	[Ωm]	[-]	[-]
25	2,07E+13	8,68E-03	2,959
40	X	1,19E-02	3,053
60	1,68E+12	3,71E-02	3,641
80	2,54E+10	6,85E-02	4,808
100	1,24E+09	1,18E-01	5,145

Tab. 3 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 1 % TiO_2 (1)

TiO_2 1 % (2)			
ϑ	průměrná hodnota		
	ϱ_v	tg δ	ε_r
[°C]	[Ωm]	[-]	[-]
25	3,35E+13	9,25E-03	3,301
40	X	1,39E-02	3,441
60	6,45E+11	5,01E-02	4,204
80	6,37E+09	9,52E-02	5,675
100	2,00E+08	3,69E-01	6,327

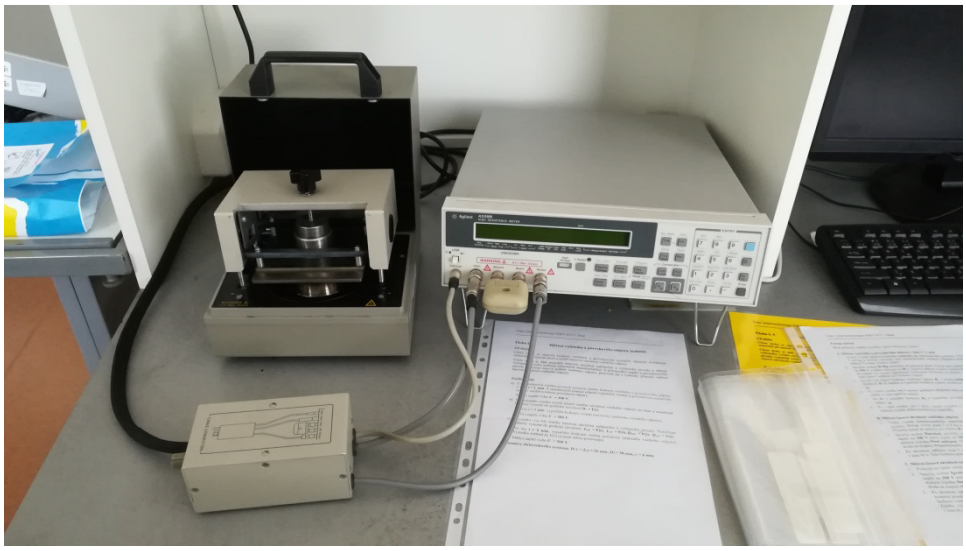
Tab. 4 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 1 % TiO_2 (2)

TiO_2 1 % (3)			
ϑ	průměrná hodnota		
	ϱ_v	tg δ	ε_r
[°C]	[Ωm]	[-]	[-]
25	7,86E+12	7,86E-03	3,211
40	X	9,02E-03	3,284
60	X	2,18E-02	3,599
80	1,33E+11	6,96E-02	4,676
100	4,67E+09	5,18E-02	5,541

Tab. 5 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 1 % TiO_2 (3)

TiO_2 3 %			
ϑ	průměrná hodnota		
	ϱ_v	tg δ	ε_r
[°C]	[Ωm]	[-]	[-]
25	1,18E+13	9,42E-03	3,252
40	X	1,03E-02	3,318
60	X	2,35E-02	3,688
80	1,80E+11	6,89E-02	4,771
100	6,05E+09	4,85E-02	5,618

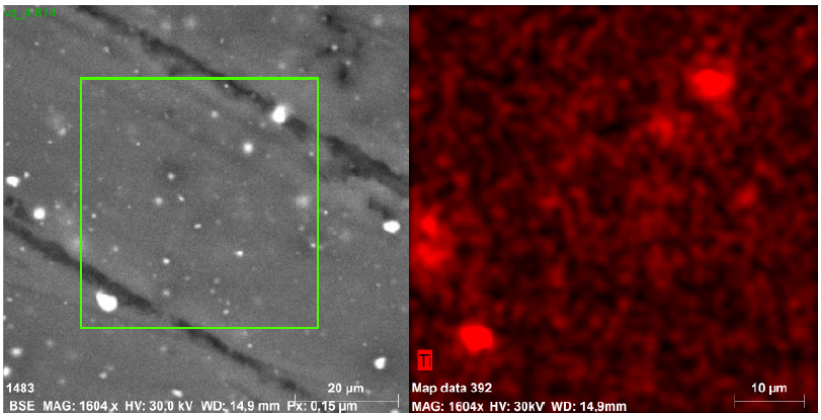
Tab. 6 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 3 % TiO_2



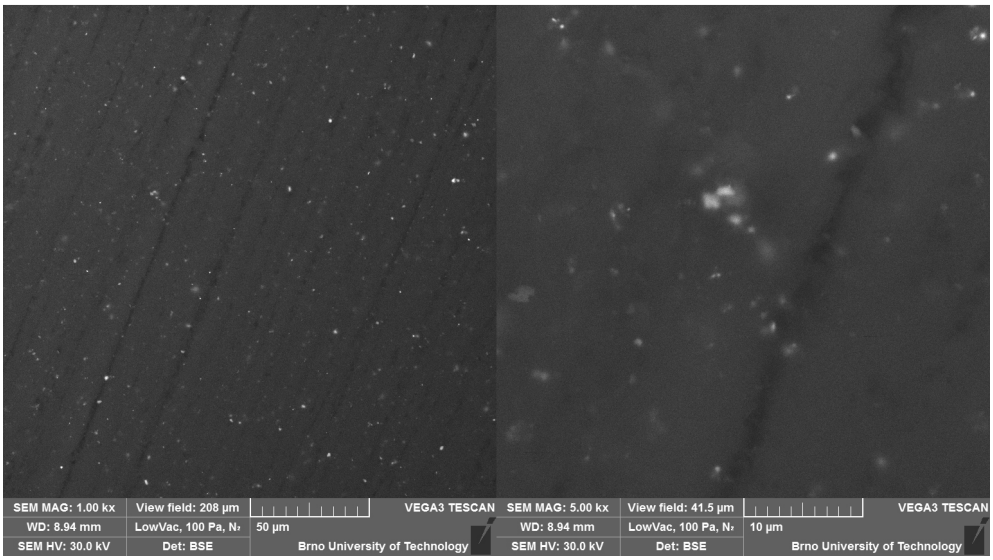
Obr. 20 Megaohmmetr 4339B a přídavný modul 16008B od firmy Agilent

2.2.1 Sledování homogenity TiO_2 pomoci SEM mikroskopu

U vzorků byla také prozkoumána distribuce nanoplniva oxidu titaničitého TiO_2 v epoxidové pryskyřici. Na snímcích si lze všimnout krůpějí, které jsou tvořené částicemi rozměrově většími než jsou desítky nm a jsou to tzv. aglomeráty. Ty vznikly shlukem nanočástic oxidu titaničitého a jejich vznik je pro námi dané aplikace nežádoucí. Nanočástice v řádech jednotek či desítek nm nejsou na snímcích viditelné. Důkaz o jejich přítomnosti a o dobrém homogenním rozprostření nanoplniva můžeme vidět na Obr. 21. Snímek byl pořízen pomoci XRD mapování, kde červená barva znázorňuje přítomnost právě námi použitého nanoplniva, tedy titanu.

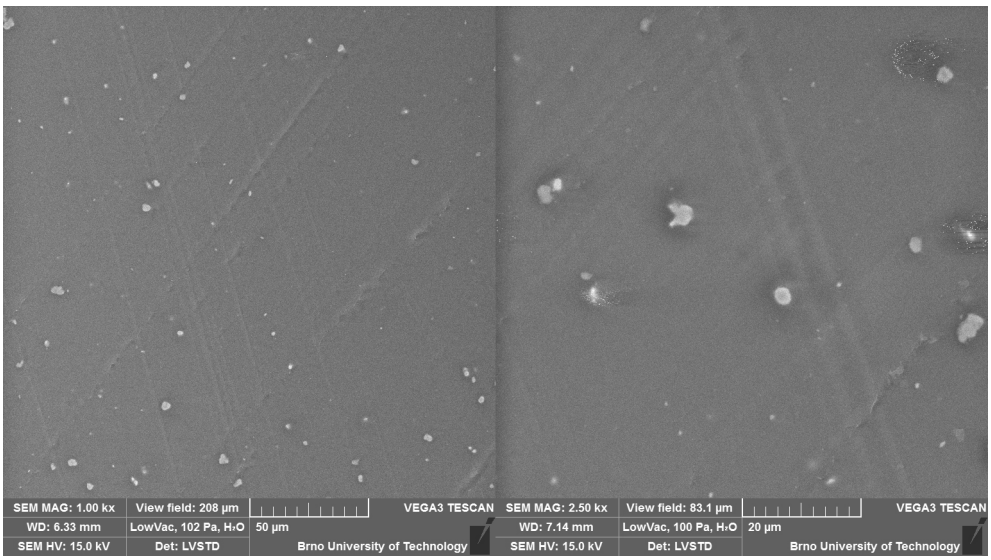


Obr. 21 Snímek pomoci XRD mapování, vzorek 1 % TiO_2 (2)

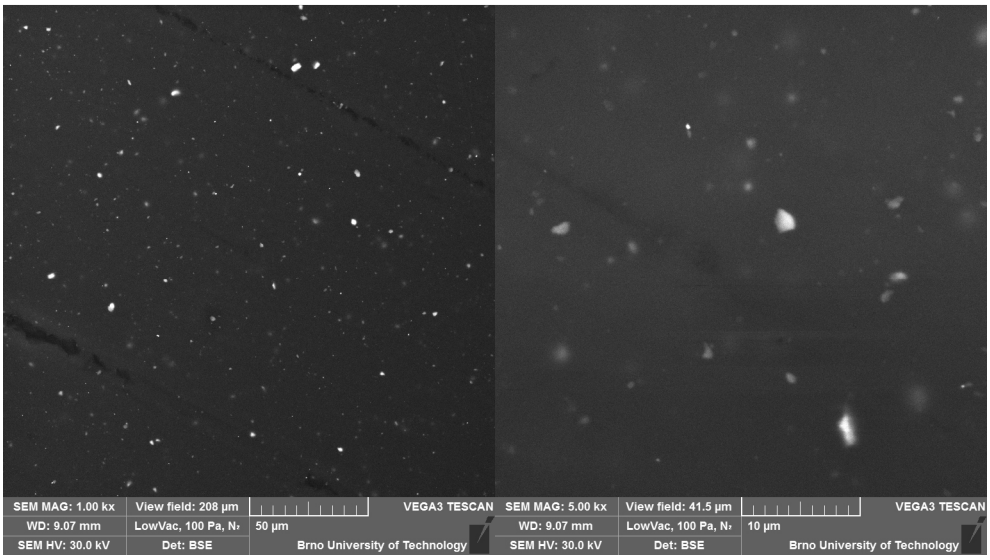


Obr. 22 Vzorek 0,5 % TiO_2 SEM

Z Obr. 23 je patrné, že vzorek 1% TiO_2 (1) dosahuje nejmenší kvality rozprostřeného nanoplniva v epoxidu. Příčina bude zřejmě způsobena v přípravě směsi, kdy byla směs promíchávána v planetárním mlýnu jen ve 2 cyklech po 5 minutách s keramickými kuličkami s průměrem 10 mm při 500 ot./min. Je očividné, že celkový čas míchání, který zde činil pouhých 10 minut, nebyl dostatečný na to, aby bylo dosaženo kvalitnějšího rozprostření nanoplniva v epoxidu.

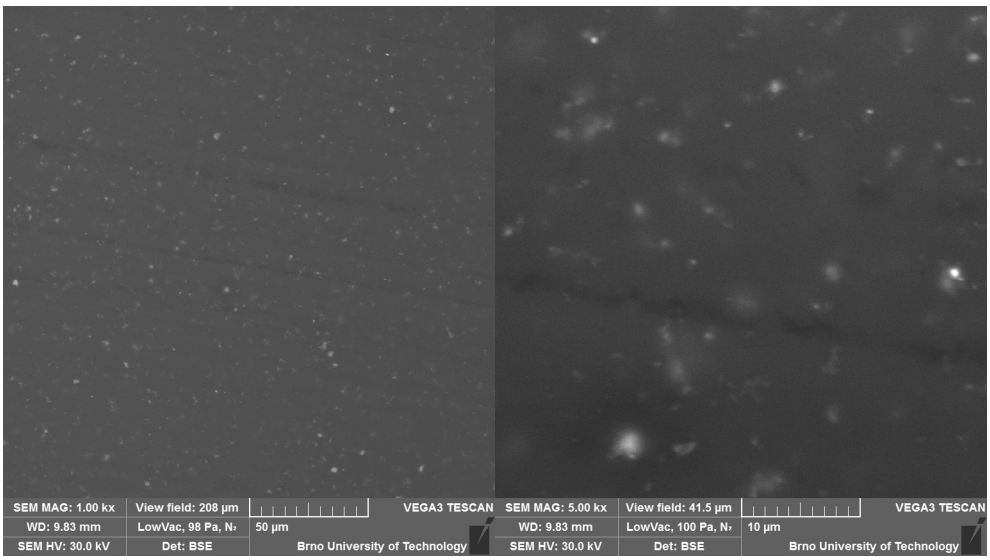


Obr. 23 Vzorek 1 % TiO_2 (1) SEM

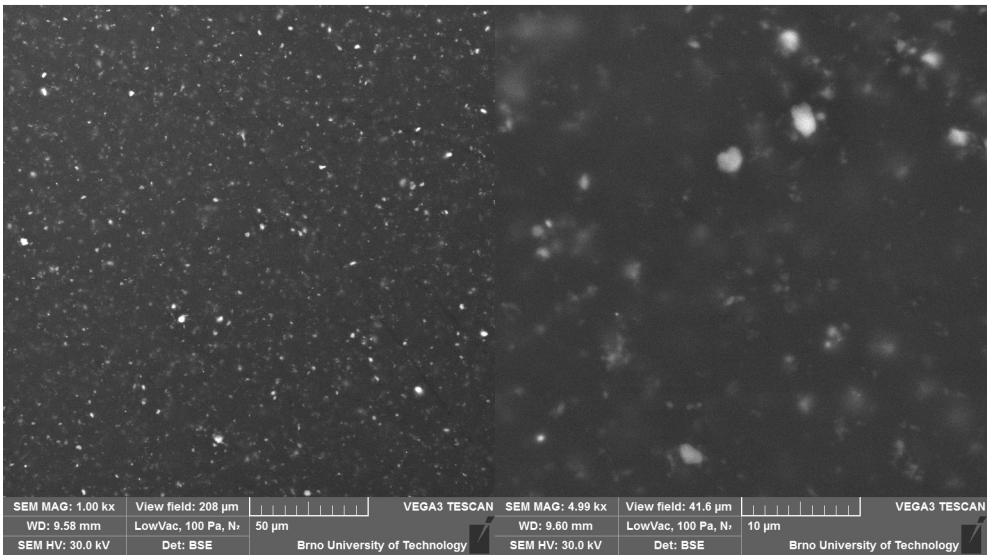


Obr. 24 Vzorek 1 % TiO_2 (2) SEM

Na Obr. 24 můžeme vidět, že je nanoplnivo ve vzorku 1% TiO_2 (2) relativně dobře rozprostřené (Obr. 21) a částice na snímcích dosahují podobné velikosti. Z měření relativní permitivity (Obr. 28) a ztrátového činitele (Obr. 29) ale vyšlo, že vzorek prokazuje vyšší hodnoty jak relativní permitivity, tak ztrátového činitele a to i přes to, že má rovnoměrnou distribuci nanočástic v epoxidu. Očividně se vzorek, během míchání v planetárním mlýnu, vystavil nadměrnému teplu, které vznikalo při 900 ot./min, a došlo tak k znehodnocení epoxidové pryskyřice.



Obr. 25 Vzorek 1 % TiO_2 (3) SEM



Obr. 26 Vzorek 3 % TiO_2 SEM

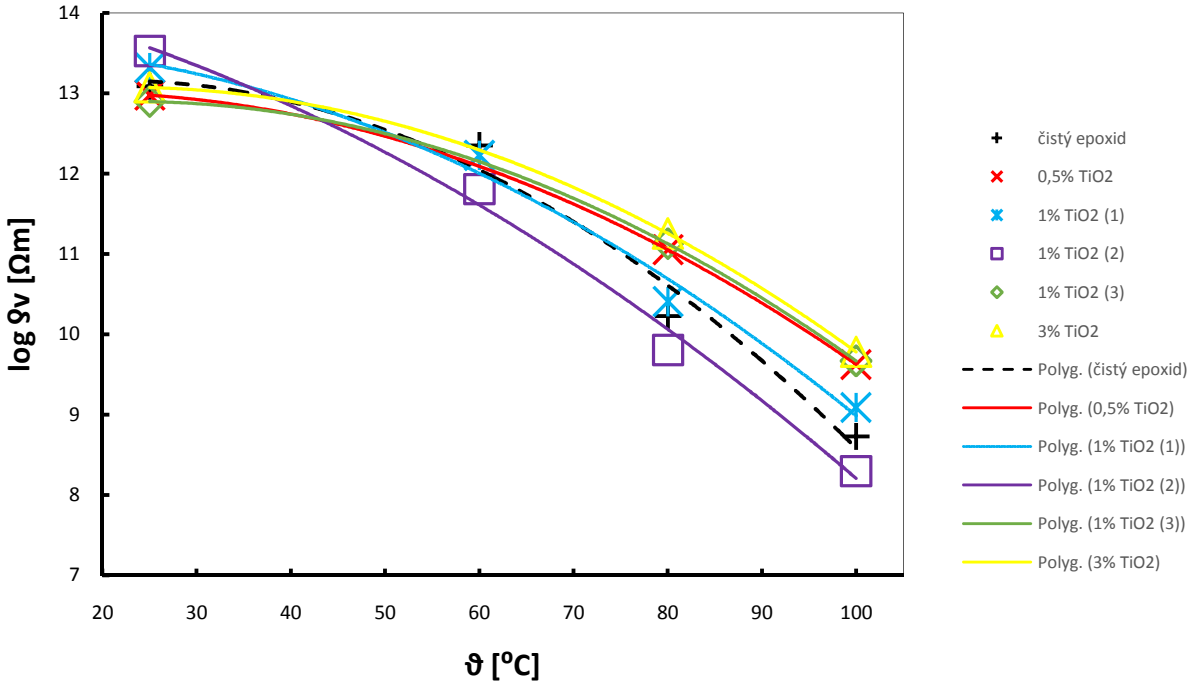
2.2.2 Teplotní závislosti nanokompozitů epoxid + TiO_2

Na Obr. 27 je vynesená teplotní závislost vnitřní rezistivity ϱ_v měřených vzorků. Z grafu je patrné, že hodnoty vnitřní rezistivity pro teploty 40 °C a 60 °C chybí. Hodnoty nebyly naměřeny z důvodu nemožnosti změření hodnot vnitřní rezistivity vyšší než 4 TΩm přístrojem TETTEX 2830. Z časové tísně byly hodnoty vnitřní rezistivity vzorků doměřeny jen pro teplotu 25 °C megaohmmetrem 4339B od firmy Agilent.

Z Obr. 27 je možné si povšimnout, že vnitřní rezistivita s rostoucí teplotou klesá. Tento jev byl předpokládán i v [25]. Dále je možné z grafu vyčíst, že vzorky 0,5 % TiO_2, 1 % TiO_2 (1), 1 % TiO_2 (3) a 3 % TiO_2 vykazují při teplotě 80 °C a 100 °C vyšší vnitřní rezistivitu než čistý epoxid.

Vnitřní rezistivita u vzorku 1 % TiO_2 (2) je při teplotách 80 °C a 100 °C nižší než u čistého epoxidu. Tato skutečnost má očividně své zapříčinění při přípravě tohoto vzorku, kdy byl vzorek promícháván v planetárním mlýnu při 900 ot./min. Taková rychlost otáčení vyvíjí na keramické kuličky v nádobě obrovskou odstředivou sílu a dochází ke vzniku velkých třecích sil, při kterých může docházet k vysokým lokálním teplotám. Tyto lokální teplotní maxima mohou způsobovat teplotní stres pryskyřice a následně i degradaci tohoto materiálu. Již při

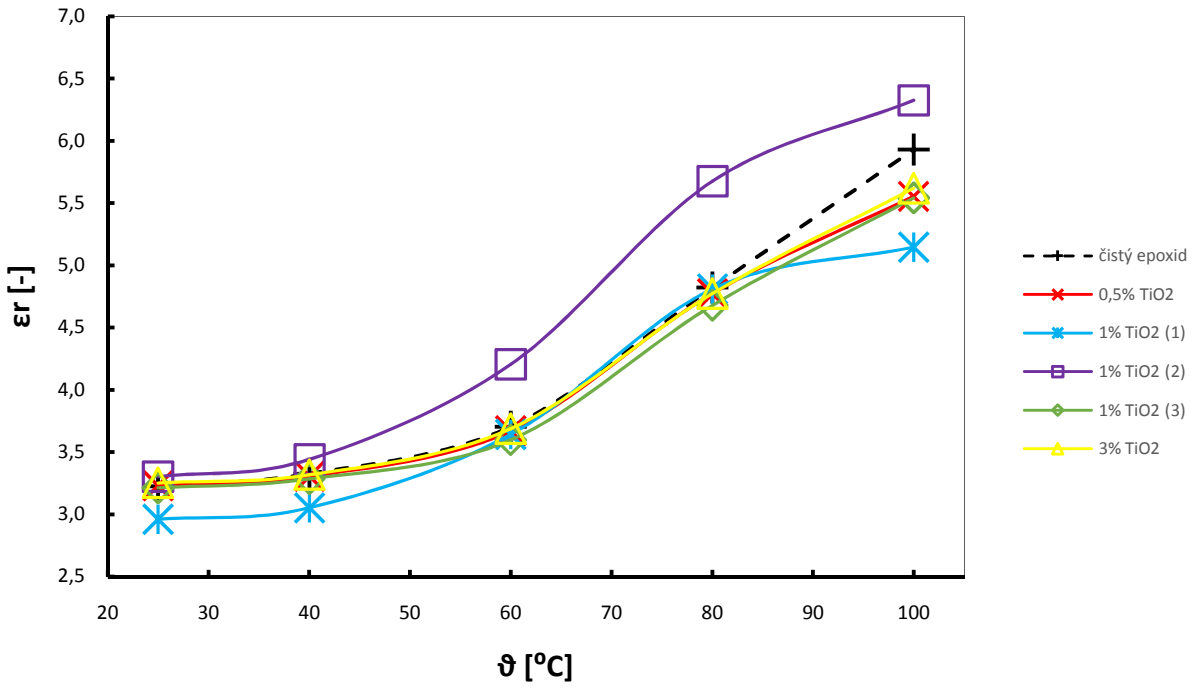
přípravě vzorku bylo zahřívání při takto vysokých otáčkách v každém mlecím cyklu velmi znatelné.



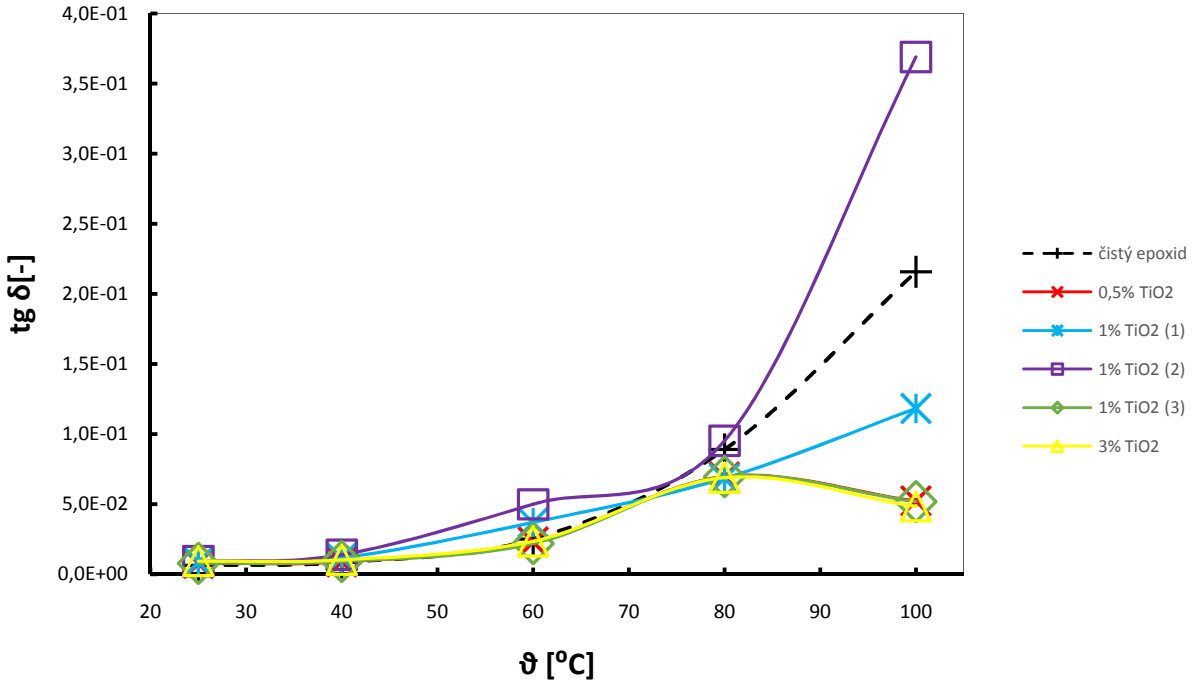
Obr. 27 Graf teplotní závislosti vnitřní rezistivity

Teplotní závislost relativní permitivity je zobrazena na Obr. 28. Všechny vzorky, až na vzorek 1 % TiO_2 (2), vykazují podobnou nebo nižší relativní permitivitu než čistý epoxid v celém rozsahu teplot. Výraznější rozdíl relativní permitivity lze vidět při teplotách od 80 °C do 100 °C, kdy je relativní permitivita vzorku nižší než u čistého epoxidu. Lze si povšimnout, že u vzorků 0,5 % TiO_2, 1 % TiO_2 (3) a 3 % TiO_2 i při různém procentu plnění oxidem titaničitým od 0,5 % od 3 % dochází k téměř podobnému dopadu na výsledné hodnoty relativní permitivity, kde nejnižších hodnot dosahuje vzorek 1 % TiO_2 (3).

U vzorku 1 % TiO_2 (2) lze vidět, že má v celém teplotním rozsahu větší relativní permitivitu než čistý epoxid. To může být zapříčiněno přípravou vzorku, probrané výše u teplotní závislosti vnitřní rezistivity, kdy vlivem zahřívání při přípravě dochází zřejmě k degradaci pryskyřice a tím i k zhoršení hodnot relativní permitivity, vnitřní rezistivity i ztrátového činitele.



Obr. 28 Graf teplotní závislosti relativní permitivity

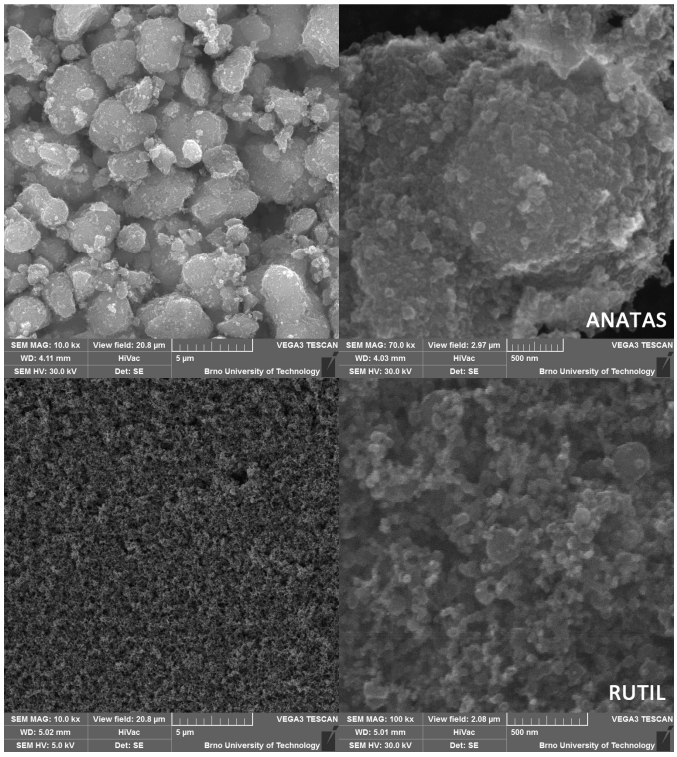


Obr. 29 Graf teplotní závislosti ztrátového činitele

Na Obr. 29 je znázorněná teplotní závislost ztrátového činitele. Ztrátový činitel se zvyšuje s rostoucí teplotou u všech vzorků. Až na vzorek 1 % TiO_2 (2), vykazují zbylé vzorky srovnatelné nebo i nižší hodnoty ztrátového činitele než čistý epoxid v celém rozsahu teplot. Vzorky 0,5 % TiO_2, 1 % TiO_2 (1), 1 % TiO_2 (3) a 3 % TiO_2 vykazují při teplotě 80 °C a 100 °C výrazně menší hodnoty ztrátového činitele než čistý epoxid. Lze si všimnout, že vzorky 0,5 % TiO_2, 1 % TiO_2 (3) a 3 % TiO_2 i při různém procentu plnění oxidem titaničitým od 0,5 % od 3 % prokazují téměř podobný dopad na výsledné hodnoty ztrátového činitele.

2.2.3 **Snímky použitého nanoplniva TiO_2 SEM mikroskopem**

Na Obr. 30 jsou pořízené snímky dvou modifikací nanočásticového prášku oxidu titaničitého. Pro nanokompozity byla vybrána modifikace TiO_2 anatas. Na Obr. 30 lze vidět, že při stejném zvětšení snímků (10 kx) je prášek anatasu značně tvořen shluky nanočástic než oproti prášku rutilu. Z toho vyplívá, že by zřejmě bylo lepší použít nanočástice TiO_2 v modifikaci rutilu než v modifikaci anatasu, protože by mohlo být dosaženo lepší homogenizace.



Obr. 30 Snímky modifikací TiO_2, vrchní anatas, spodní rutil

3. ZÁVĚR

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku nanokompozitních materiálů. V teoretické části je probrán pojem nanokompozit a rozdělení nanokompozitu podle matric. Dále byly prostudovány různé metody homogenizace nanoplniva v epoxidech, konkrétně metoda „Direct mixing“, Ultrazvuková metoda „Ultrasonic direct mixing“, metoda Sol-Gel a metoda modifikace povrchu TiO_2 estery kyseliny gallové.

V experimentální části byla vytvořena a optimalizována odlévací forma. Byly vyrobeny experimentální nanokompozitní vzorky tvořené epoxidovou pryskyřicí a nanočásticemi oxidu titaničitého TiO_2. Vzorky byly dotované 0,5; 1 a 3 hmotnostním procentem nanočástic. Byly proměřeny elektrické vlastnosti jako je vnitřní rezistivita ϱ_v, relativní permitivita ε_r a ztrátový činitel tg δ v závislosti na teplotě. Byly také pořízeny snímky rozprostření nanočástic v epoxidu pomoci SEM mikroskopu a XRD mapování. Z experimentálního měření byly vyvozeny tyto závěry:

- výroba vzorků je velmi náročná a zdlouhavá, také vyžaduje dávku trpělivosti a šikovnosti, zvlášť při odlévání do formy
- před smícháním nanočástic s epoxidem je potřeba nanočástice zbavit vlhkosti např. vysušením v peci
- před smícháním všech složek je vhodné všechny složky ohřát z důvody snížení viskozity
- ze snímku SEM mikroskopu se ukázalo, že je možné použít planetární mlýn k distribuci nanočástic v epoxidu
- při míchání směsi v planetárním mlýnu je vhodnější použít keramické kuličky s menším průměrem, pro jejích lepší efektivitu a lepší promíchání směsi
- při míchání směsi v planetárním mlýnu není vhodné volit příliš vysoké otáčky (900 ot./min), jelikož se vlivem třecí síly směs značně zahřívá a dochází tak k zjevné degradaci epoxidu

- z měření vyšlo najevo, že nanočástice TiO_2 v 0,5; 1 a 3 procentním plnění vykazovaly srovnatelné nebo nižší hodnoty relativní permitivity a ztrátového činitele než čistý epoxid, kde výrazné snížení hodnot dochází v oblasti teplot od 60 °C do 100 °C
- vlivem nanočástic TiO_2 v 0,5; 1 a 3 procentním plnění došlo ke zvýšení vnitřní rezistivity v teplotní oblasti 80 °C do 100 °C.
- je zajímavé, že vzorky 0,5 % TiO_2, 1 % TiO_2 (3) a 3 % TiO_2 vykazují podobné křivky relativní permitivity a ztrátového činitele, otázkou by mohlo být, zda na této skutečnosti nemá vliv i samotná příprava pomoci planetárního mlýnu, kde by použití planetárního mlýnu bez nanoplniva mohlo vést k modifikaci samotné epoxidové pryskyřice a bylo by vhodné tuhle možnost prozkoumat v dalších pracích
- ze snímku SEM mikroskopu TiO_2 prášku anatasu a rutilu vyplívá, že by forma rutilu mohla být vhodnější volbou zvoleného nanoplniva než námi zvolené formy anatasu, tato skutečnost by mohla být dále prozkoumána v dalších pracích

LITERATURA

[1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.

[2] M Zahra, Mohamed &Essai Ali, Mohamed Hassan &Refaee, Ali. (2013). Robust Neural Network Classifier| ISSN: 2321-9939. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING DEVELOPMENT AND RESEARCH | IJEDR. volume 1. pp-326.

[3] JONES, Robert M. Mechanics of composite materials. 2nd ed. Philadelphia, PA: Taylor & Francis, c1999. ISBN 1-56032-712-x.

[4] HOŠEK, Jan. Úvod do nanotechnologie. V Praze: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.

[5] EHRENSTEIN, Gottfried W. Polymerní kompozitní materiály. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.

[6] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.

[7] JIN, Fan-Long, Xiang LI a Soo-Jin PARK. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2015, **29**, 1-11 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026. ISSN 1226086X. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X15001033

[8] *Charakteristika cykloalifatické epoxidové pryskyřice* [online]. 2018 [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: http://cz.xinjingchem.org/info/use-of-cycloaliphatic-epoxy-resin-29592600.html

[9] TANAHASHI, Mitsuru. Development of Fabrication Methodsof Filler/Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-BasedApproachwithoutSurfaceModificationofNanofillers. *Materials* [online]. 2010, **3**(3), 1593-1619 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.3390/ma3031593. ISSN 1996-1944. Dostupné z: http://www.mdpi.com/1996-1944/3/3/1593

[10] Professor Paolo Di Sia. *Science and applications of Tailored Nanostructures* [online]. Italy, University of Padova: OneCentralPress (OCP) [cit. 2018-12-04]. ISBN 978-1-910086-19-3. Dostupné z: http://www.onecentralpress.com/science-and-applications-of-tailored-nanostructures/

[11] LIN, Feng. *Preparation and Characterizationof Polymer TiO 2 Nanocomposites via In-situPolymerization*. Waterloo, Ontario, Canada, 2006. Diplomová práce. University of Waterloo, Applied Science in Chemical Engineering.

[12] BARÁČEK, J.: Aplikace metody sol-gel na syntézu dikalciumsilikátu a jeho tuhých roztoků.Brno: Vysoké učení technické v Brně,Fakulta chemická, 2014. 12s. Vedoucí disertační práce: prof. Ing. Martin T. Palou, Ph.D

[13] *Sol-Gel methods* [online]. [cit. 2018-12-05]. Dostupné z: https://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100_2006_sol_gel_d.pdf

[14] EXNAR, Petr Exnar. *Metoda sol-gel a její použití v praxi* [online]. Liberec: Polyconsult, 2002 [cit. 2018-12-05]. Dostupné z: http://www.glassrevue.com/news.asp@nid=1423&cid=6.html. Technická univerzita Liberec - Technika.

[15] ADNAN, Mohammed, Antoine DALOD, Mustafa BALCI, Julia GLAUM a Mari-Ann EINARSRUD. In Situ Synthesisof Hybrid Inorganic–Polymer Nanocomposites. Polymers [online]. 2018, 10(10) [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.3390/polym10101129. ISSN 2073-4360. Dostupné z: http://www.mdpi.com/2073-4360/10/10/1129

[16] NAZARI, Ali a Shadi RIAHI. Al2O3 nanoparticles in concrete and differentcuring media. *Energy and Buildings* [online]. 2011, **43**(6), 1480-1488 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1016/j.enbuild.2011.02.018. ISSN 03787788. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378778811000624

[17] OVSÍK, J. Studium elektrických vlastností nanokompozitu-bakalářská práce. Brno, 2010. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Helena Polsterová, Csc. FEKT VUT v Brně

[18] MICHAL, O. Vliv stárnutí na elektrické vlastnosti nanokompozitů epoxid/SiO2. In *Elektrotechnika a informatika 2017. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2017. s. 51-54. ISBN: 978-80-261-0712-5

[19] RADOMAN, Tijana S., Jasna V. DŽUNUZOVIĆ, Katarina B. JEREMIĆ, Branimir N. GRGUR, Dejan S. MILIČEVIĆ, Ivanka G. POPOVIĆ a Enis S. DŽUNUZOVIĆ. Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO2 nanoparticles surfacemodified with gallic acid esters. *Materials & Design (1980-2015)* [online]. 2014, **62**, 158-167 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.05.015. ISSN 02613069. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026130691400377X

[20] ZAJÍČEK, Bc. Pavel. Vliv dispergace na tokové vlastnosti disperzí nátěrových hmot. Praha, 2015, 73 s. Diplomová práce. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, Fakulta strojní. Vedoucí práce Prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D.

[21] GOYAT, M.S. a P.K. GHOSH. Impact of ultrasonic assisted triangular lattice like arranged dispersion of nanoparticles on physical and mechanical properties of epoxy-TiO2 nanocomposites. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. 2018, **42**, 141-154 [cit. 2018-12-09]. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.11.019. ISSN 13504177. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417717305308

[22] YU, Yang-Yen, Yu-Cyuan RAO a Chao-Ching CHANG. Preparation and characterization of highly transparent epoxy/inorganic nanoparticle hybrid thin films. Thin Solid Films [online]. 2013, 546, 236-241 [cit. 2018-12-10]. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.05.038. ISSN 00406090. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013008535

[23] RADOMAN, Tijana S., Jasna V. DŽUNUZOVIĆ, Katarina B. JEREMIĆ, Branimir N. GRGUR, Dejan S. MILIČEVIĆ, Ivanka G. POPOVIĆ a Enis S. DŽUNUZOVIĆ. Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO2 nanoparticles surface modified with gallic acid esters. *Materials& Design (1980-2015)* [online]. 2014, **62**, 158-167 [cit. 2018-12-11]. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.05.015. ISSN 02613069. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026130691400377X

[24] ZIMÁKOVÁ, J. Měření pemitivity a ztrátového činitele vody : diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 61s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Špinka.

[25] SININGHA S., THOMAS J.M., *Dielectric properities of nanocomposites.* In IEEE Translacloons on dielectric and electrical insulation. Bangalore, India, 2008, s. 12-23

[26] MAITI, S., N. K. SHRIVASTAVA, S. SUIN a B. B. KHATUA. A strategy for achieving low percolation and high electrical conductivity in melt-blended polycarbonate (PC)/multiwall carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites: Electrical and thermo-mechanical properties. *Express Polymer Letters* [online]. 2013, **7**(6), 505-518 [cit. 2019-05-28]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.47. ISSN 1788618X. Dostupné z: http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0004277&mi=c

[27] OVSÍK, J. Sledování elektrických vlastností nanokompozitních materiálu-diplomová práce. Brno, 2010. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Helena Polsterová, CSc. FEKT VUT v Brně.

[28] HUDEC, J. Sledování vlastností nanokompozitních materiálů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 48 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Helena Polsterová, CSc.

[29] LIBRA, M. Elektrické vlastnosti nanokompozitů.Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 52s. Vedoucí diplomové práce Ing. Helena Polsterová, CSc..

[30] BĚHÁLEK, Luboš.Polymery[online]. 17. www.publi.cz, 2015 [cit. 2017-03-01]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: https://publi.cz/books/180/Cover.html

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

EP	Epoxidová pryskyřice
ORMOCER®	anorganicko-organické hybridní polymery vyvinuté společnosti Fraunhofer ISC
DGEBA	Diglycidylether bisfenolu A
TiO_2	Oxid titaničitý

Symboly:

tg δ	ztrátový činitel	[-]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
ε_r	relativní permitivita	[-]
ϑ	teplota	[°C]
ϱ_v	vnitřní rezistivita	[Ωm]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Teplotní závislost ztrátového činitele nanokompozitu „PC/MWCNT“ s různým procentuálním zastoupením vícevrstvých uhlíkových nanotrubic „MWCNT“ 12

Obr. 2 a) teplotní závislost relativní permitivity pro SiO_2 0,5 % a 1 %, b) teplotní závislost ztrátového činitele pro TiO_2 0,5 % a 1 % [27]..... 14

Obr. 3 Chemická struktura DGEBA[7]..... 15

Obr. 4 Chemická struktura cykloalifatické EP [7]..... 15

Obr. 5 Chemická struktura novolakové EP [7]..... 16

Obr. 6 Ztrátový činitel v závislosti na teplotě (TSA – EP, TSAN – EP+$SiO_2$1,25 hm. %, TSANPA – EP+SiO_2 1,25 hm. %+polyamid. nanovláknina) [18] 18

Obr. 7 SEM mikrograf Al_2O_3 nanočástic[16] 18

Obr. 8 Disperze nanoplniva TiO_2 v epoxidu při 10 % hmot. plnění [21] 21

Obr. 9 Teplota skelného přechodu T_g podle hmot. % plnění [21] 21

Obr. 10 Schémata znázorňující mechanický tok kapalin při různých metodách míchání:1)mechanické míchání 2) ultrasonické míchání 3) „Ultrasonic dual mixing (UDM)[21] 22

Obr. 11 Schematické znázornění struktury a) solu b) gelu a c) xerogelu 23

Obr. 12 Reakční schéma pro přípravu epoxid/TiO_2 hybridního filmu[22]... 24

Obr. 13 Teplotní závislost: (a) dielektrické konstanty a (b) ztrátového činitele (tg δ) čisté epoxidové pryskyřice a připraveného nanokompozitu, měřeno při 1 KHz. 26

Obr. 14 Vyrobená odlévací forma pro experimentální vzorky 30

Obr. 15 Vakuová pec 31

Obr. 16 Planetární mlýn FRITSCH premium line pulverisette 7 použitý pro homogenizaci složek nanokompozitů. 32

Obr. 17 Sada připravených vzorků 33

Obr. 18 Nanočástice oxidu titaničitého (TiO_2) od firmy Sigma Aldrich 34

Obr. 19 Měřicí přístroj od firmy TETTEX 2830, 2831 a 2914 35

Obr. 20 Megaohmmetr 4339B a přídavný modul 16008B od firmy Agilent 38

Obr. 21 Snímek pomoci XRD mapování, vzorek 1 % TiO_2 (2) 38

Obr. 22 Vzorek 0,5 % TiO_2 SEM 39

Obr. 23 Vzorek 1 % TiO_2 (1) SEM..... 39

Obr. 24 Vzorek 1 % TiO_2 (2) SEM..... 40

Obr. 25 Vzorek 1 % TiO_2 (3) SEM..... 40

Obr. 26 Vzorek 3 % TiO_2 SEM 41

Obr. 27 Graf teplotní závislosti vnitřní rezistivity 42

Obr. 28 Graf teplotní závislosti relativní permitivity..... 43

Obr. 29 Graf teplotní závislosti ztrátového činitele 43

Obr. 30 Snímky modifikací TiO_2, vrchní anatas, spodní rutil 44

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Naměřené hodnoty pro Čistý epoxid 36

Tab. 2 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 0,5 % TiO_2..... 36

Tab. 3 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 1 % TiO_2 (1) 36

Tab. 4 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 1 % TiO_2 (2) 37

Tab. 5 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 1 % TiO_2 (3) 37

Tab. 6 Naměřené hodnoty pro Epoxid + 3 % TiO_2..... 37