

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 796

ISSN 1213-4198

thesis IS

Ing. Marián Klampár

Štúdium nanokompozitov
pre elektrické izolácie

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV FYZIKY

Ing. Marián Klampár

ŠTÚDIUM NANOKOMPOZITOV PRE ELEKTRICKÉ IZOLÁCIE

STUDY OF NANOCOMPOSITES FOR ELECTRICAL INSULATION

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Fyzikální elektronika a nanotechnologie
Školitel: doc. Ing. Karel Liedermann, CSc.
Oponenti: prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.
doc. Ing. Michal Váry, PhD.
Datum obhajoby: 19. listopadu 2015

Klíčová slova:

Komplexná permitivita, dielektrická relaxačná spektroskopia, nanokompozit, epoxidové živice, infračervená spektroskopia, tepelné starnutie, elektrické namáhanie

Keywords:

Complex permittivity, dielectric relaxation spectroscopy, nanocomposite, epoxide resin, infrared spectroscopy, thermal ageing

Místo uložení práce:

Práce je k dispozici na Vědeckém oddělení děkanátu Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně, Technická 3058/10, Brno, 61600.

© Marián Klampár, 2015

ISBN 978-80-214-5306-7

ISSN 1213-4198

Obsah

1 ÚVOD	5
2 STAV PROBLEMATIKY	6
2.1 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTROSKOPIA	6
2.1.1 Základné veličiny v oblasti dielektrických meraní	6
2.2 PROCESY DEGRADÁCIE V POLYMÉROCH	8
3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	9
4 EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE	11
4.1 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÁ SPEKTROSKOPIA	11
4.1.1 Princíp metódy	11
4.1.2 Meranie teplotných závislostí	12
4.2 METÓDY MERANIA	14
5 VÝSLEDKY	15
6 ZÁVER	25
LITERATURA	26
PUBLIKACE	28
ŽIVOTOPIS AUTORA CURRICULUM VITAE	29
ABSTRACT	30

1 ÚVOD

V dnešnej dobe je počuť zo všetkých strán, najmä čo sa týka elektrotechnického priemyslu, a to či už sa jedna o silnoprúd alebo slaboprúd, že najdôležitejším prvkom pri výrobe a používaní dielektrík je práve vysoká kvalita a nízka cena, ktoré rozhodujú o aplikácii toho či onoho dielektrika. Bez ohľadu na to, či sa jedna o vysokofrekvenčnú techniku alebo rôzne súčiastky ako integrované obvody. Jedným zo smerov, ako dosiahnuť vyššej kvality a zníženia ceny, je dôkladné preskúmanie možností kompozitných materiálov. To zahŕňa stanovenie rizík a zistenie správneho pomeru použitého nanoplňiva, keďže nanoplňiva sú známe svojou vysokou cenou.

Ďalším problémom je samotná disperzia nanoplňiva v kompozitnom materiáli. S týmto problémom sa stretávajú pri výrobe všetci výrobcovia. Vzhľadom na to že, nanočastice sa pri výrobe rady zhľukujú do veľkých zhľukov, môžu vytvárať kanálik, kadiaľ môže dôjsť k elektrickým prierazom.

Predpokladá sa použitie nanokompozitných materiálov v rôznych oboroch a priemyselných odvetviach, a preto je na nanokompozitný materiál kladená požiadavka vysokej odolnosti a spoľahlivosti v rôznych podmienkach a rovnako i pri rôznej dĺžke doby použitia týchto špeciálne upravených dielektrických materiálov.

Revolučná myšlienka počítala s možnosťou, že sa plnivu podarí zabrániť prierazom zvaným tiež stromčeky. Množstvo kníh a článkov [1-4,10-19] a i mnohé výskumne centrá sa práve touto témou zaoberajú. Jedným z najväčších problémov použiteľnosti nanokompozitných materiálov v praxi je práve neistota v zmenách vlastností materiálov pri používaní počas stárnutia.

Použitím nanoplňiva sa dosiahlo požadovaného efektu; zároveň sa so zmenou izolačných vlastností zmenili i optické vlastnosti, väčšinou farba matricového základu. U oxidu kremičitého dochádzalo k sfarbeniu viac do žltá, u oxidu titaničitého do biela a u oxidu volfrámového do zelena; tieto zmeny boli zapríčinené tým, že nanoplňivo bolo tak malé, že zmenilo i optické vlastnosti izolačných materiálov. Najväčším problémom pri riešení zlepšovania izolačných vlastností dielektrických materiálov je samotné riešenie. Každé riešenie prinieslo nové a nové problémy, aké plnivo použiť, aké množstvo plniva použiť, aký tvar má mať plnivo a podobne. Preto si samotný výskum vyžadoval množstvo variácií a kombinácií štyroch oxidov s hodnotami plnenia 0 %, 1.5 %, 3 % a 6 %.

Hlavným cieľom predkladanej dizertačnej práce je sledovanie procesu degradácie nanokompozitného materiálu pri urýchlennom teplotnom namáhaní, čo má za následok simuláciu starnutia a vyhodnocovanie zistených zmien, a to pri nanokompozite s rozličným plnivom pri rôznej koncentrácii.

Skúmané boli zložky poskytnuté VUT firmou ABB zo sídlom v Brne; jednalo sa o epoxidovú živicu diánového typu, tvrdidlom bol anhydrid kyseliny metyltetrahydroftálovej, zmäkčovadlom polyetylén glykol a urýchľovačom benzyl dimetylamin. Tieto zložky boli spracované podľa postupu od firmy Vantico okrem pomeru plniva vo vzorkách.

2 STAV PROBLEMATIKY

2.1 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTROSKOPIA

2.1.1 Základné veličiny v oblasti dielektrických meraní

K základným elektrickým veličinám určeným k popisu vlastností dielektrika v elektrickom poli pri konkrétnej veľkosti, teplote a frekvencii patrí: relatívna permitivita ε' (-), rezistivita (vnútorný merný elektrický odpor) ρ_v (Ωm), povrchová rezistivita ρ_p (Ω), stratové číslo $\text{tg } \delta$ (-), elektrická pevnosť E_p (Vm^{-1}). Z pohľadu skúmania dielektrických vlastností materiálov je na prvom mieste frekvenčná závislosť komplexnej permitivity $\hat{\varepsilon}(f)$, ktorej imaginárna zložka $\varepsilon''(f)$ sa označuje ako dielektrické spektrum [32].

Relaxačné mechanizmy dielektrík, ktoré sa dajú zistiť na základe štúdia dielektrických spektier, sú často spájané s mechanizmami polarizácie a s celkovou vnútornou štruktúrou dielektrika na molekulárnej úrovni. V dielektrikách sa obvykle nachádzajú rôzne druhy elektrických dipólov, prípadne iónov, či elektróny, ktoré môžu vykonávať rôzne pohyby počas pôsobenia elektrického poľa; dôsledkom je existencia väčšieho počtu relaxačných mechanizmov. Tieto deje sú v získanom dielektrickom spektre $\hat{\varepsilon}(f)$ pozorovateľné ako lokálne maximá stratového čísla a ekvivalentne tiež ako lokálne poklesy relatívnej permitivity [32].

Pokiaľ v dielektriku výrazne prevažuje jeden typ polarizačných mechanizmov, najmä pokiaľ dielektrikum obsahuje voľne otáčavé, vzájomne nezávislé, dipóly, je frekvenčná závislosť komplexnej permitivity spomínaného dielektrika daná Debyeovým vzťahom:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{1}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau} \quad (2-1),$$

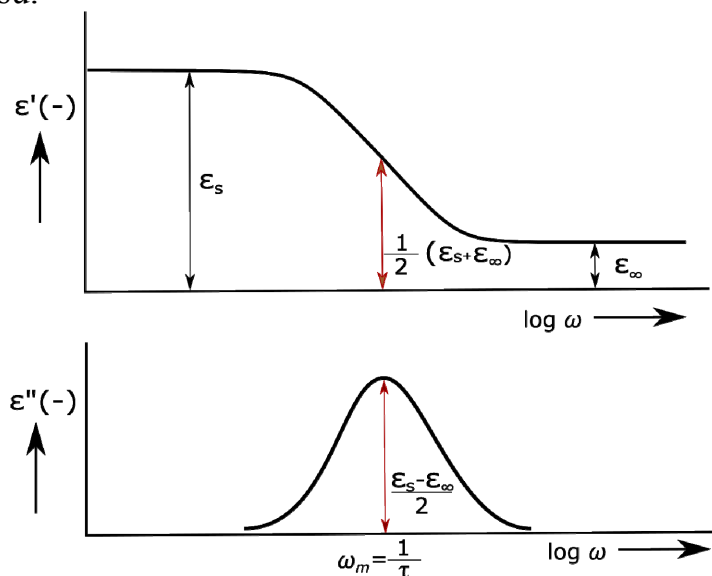
kde τ značí jedinou relaxačnú dobu dielektrika; jej prevrátenú hodnotu udáva uhlový kmitočet relaxačného maxima.

V nasledujúcom obr. 2.1 je uvedené zobrazenie oboch zložiek komplexnej permitivity v komplexnej rovine ako funkcie kmitočtu. Tento typ zobrazenia komplexnej veličiny, bežné pre veľké množstvo elektrotechnických oborov, sa v oblasti dielektrických merania označuje ako Coleho – Coleho diagram. Pri tomto spôsobe grafického zobrazenia tvorí každý bod grafu usporiadanie dvojice zložiek komplexnej permitivity (ε' ; ε''), pričom parametrom je uhlový kmitočet ω . Prvá časť obrázkov vystihuje Coleho – Coleho diagram dielektrika s jedným relaxačným procesom vyhovujúcim Debyeovej rovnici (2-1). Zostrojená krivka pre všetky prakticky možné kmitočty je polovičná kružnica so stredom ležiacim na horizontálnej osi. Za zmienku stojí, že Debyeova rovnica bola odvodená pre slabé polárne kvapalné dielektriká a pre reálne dielektrické systémy tvorí len prvý krok priblíženia.

Debyeov model zlyháva pri pokuse popísať relaxačné správanie mnohých materiálov, najmä pri nízkych teplotách, kedy sa vyskytujú podstatne širšie vrcholy

strát. V týchto prípadoch sa dynamika trochu "rozloží", a to je charakterizované distribúciou relaxačných dôb, skôr než v danom čase. Existuje niekoľko rôznych prístupov pre nedebyeovské správanie. Tu sme zvažovali empirické rozšírenia Debyeovej rovnice, ako je model Colea & Colea alebo Havriliaka & Negamiho.

Obrázok 2.1 sa zaoberá zložitejšou situáciou, kde dielektrikum vykazuje spojité spektrum relaxačných dôb. V obecnom prípade môže Coleho – Coleho diagram dosiahnuť podobu krivky rozdielnej od časti kružnice v závislosti na typu relaxačného procesu.



Obr. 2.1 Dielektrikum s jedným relaxačným procesom [32]

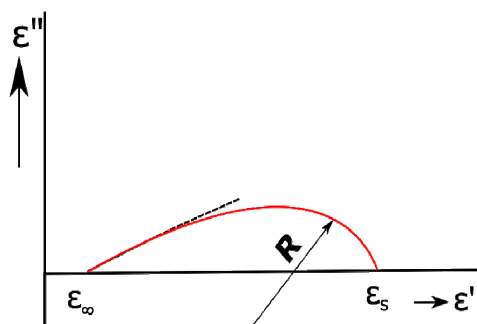
Havriliakovo – Negamiho rozdelenie

Toto rozdelenie bolo vytvorené z dôvodu ďalšieho priblíženia matematického modelu k chovaniu reálneho dielektrika. Aproximačná funkcia lepšie vystihuje chovanie zložitých vnútorných štruktúr v materiáloch, ako sú polyméry:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (j \cdot \omega \cdot \tau_0)^\alpha]^\beta} \quad (2-2)$$

Prvý z parametrov $\alpha \in (0;1)$ udáva informácie o šírke relaxačného spektra, parameter $\beta \in (0;1)$

o asymetrii disperznej krivky. Priebeh komplexnej permitivity na kmitočte v komplexnej rovine za konštantnej teploty ukazuje obr. 2.2 [23]. Použité parametre sú lepšie popísané v kompletnej verzii.



Obr. 2.2 Havriliakovo – Negamiho rozdelenie

2.2 PROCESY DEGRADÁCIE V POLYMÉROCH

Procesy degradácie nastavajú v polyméroch už pri ich výrobe, no často i počas ich používania. Zmeny, pri ktorých sa menia vlastnosti polymérov, sú mechanické, elektrické a estetické; väčšinou zo subjektívneho pohľadu užívateľa vedú k zhoršeniu vlastností polymérov. Tomuto javu sa hovorí starnutie a procesy, ku ktorým pri tom dochádza, sa nazývajú degradácia polymérov [23].

Degradačné procesy v polyméroch je možné pozorovať prostredníctvom mnohých metód. Medzi tieto metódy patrí dynamická termogravimetrická analýza (TGA), diferenciálna teplotná analýza (DTA), diferenciálna kalorimetria (DSC), infračervená spektroskopia (IRS) a iné. K metódam, ktorými sa dajú pozorovať zmeny pri starnutiach polymérov, patrí aj dielektrická relaxačná spektroskopia (DRS); touto metódou sa síce priamo nedajú identifikovať chemické väzby a teda ani chemická povaha vzniknutých zložiek, ale metóda poskytuje informácie o pohybe jednotlivých zložiek dielektrika, a tak prispieva k charakterizácii skúmaných polymérnych štruktúr a ich zmien [23].

Pojem degradácia polymérov sa nedá presne charakterizovať, keďže sa viaže vždy na presne zvolené a sledované vlastnosti, na ktorých sa postup degradácie sleduje. Rýchlosť degradácie sa tak líši podľa toho, ktoré vlastnosti polymérov sa považujú pre jeho aplikáciu za dôležité, či sa jedná o mechanické, estetické, elastické, tepelné či elektrické. Z hľadiska elektrických vlastností sa dá sledovať zmena stratového čísla $\varepsilon''(\omega)$, ktorého nárast je daný hromadením polárnych väzieb v látke bez toho, aby došlo k porušeniu reťazca, či k zosieťovaniu. To môže viesť k tomu, že takýto polymér má z mechanického hľadiska svoje vlastnosti v úplnom poriadku, ale jeho elektrické vlastnosti sú nepoužiteľné. Degradačné procesy sú vo väčšine prípadov chemickými reakciami. Len vo veľmi malom počte prípadov sa na degradácii podieľa aj tzv. fyzikálne starnutie, čo je pozvoľný prechod amorfneho polyméru do stavu termodynamicky rovnovážneho. Pod teplotou sklovitého prechodu T_g je polymér najčastejšie v amorfnom, poprípade z časti v amorfnom a z časti v kryštalickom stave. Chemické reakcie i fyzikálne starnutie prebiehajú postupne a v dôsledku toho majú spojitý charakter aj zmeny jednotlivých vlastností polymérov, na ktoré sa proces degradácie vzťahuje.

V bežnej praxi sa používa označenie životnosť, čo označuje obdobie životnosti; to znamená, že daný materiál je do určitej doby funkčný a po uplynutí tejto doby už nie.

Fyzikálne starnutie je samostatným degradačným mechanizmom, ktorý už bol spomínaný. Je definované ako proces pokračovania sklovitého prechodu pod teplotu T_g [23]. Pri rýchlom ochladení pod teplotu sklovitého prechodu zostáva v polyméri zachované veľké množstvo voľného objemu v dôsledku toho, že pri rýchlom ochladení nestihli polymérne reťazce zaujať rovnovážnu polohu; ide teda o sústavu v termodynamickej nerovnováhe. Pri teplotách výrazne nižších, ako je teplota sklovitého prechodu, prebieha fyzikálne starnutie zvoľna a sprevádzajúce zmeny makro-skopických vlastností sú veľmi malé. Keď je však polymér používaný pri zvýšených teplotách bližších bodu teplota sklovitého prechodu (ako je tomu okrem iného aj u dielektrík a izolácií elektrických strojov), fyzikálne starnutie postupuje rýchlejšie. Fyzikálne starnutie je teoreticky proces bez chemických reakcií, často však je doplnený pozvoľnými chemickými reakciami [23].

Termická degradácia je vyvolávaná zvýšenou teplotou. Čisto termická degradácia bez súčasného pôsobenia ostatných degradačných činiteľov sa vyskytuje pomerne zriedka.

Zvýšená teplota sa prejavuje fyzikálnymi i chemickými zmenami. Fyzikálne účinky nevedú k zmene chemického zloženia, ale len ku zmenám vzájomného usporiadania makromolekulárnych reťazcov či štruktúry polymérov (fyzikálne starnutie). Chemické účinky pôsobenia zvýšených teplôt spôsobujú chemický rozklad väzieb. K roztrhnutiu makromolekuly dochádza v mieste najslabších väzieb. Pri zvýšenej teplote rozsah degradácie stúpa; rýchlosť degradácie je závislá na chemickom zložení polymérov.

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Táto práca pojednáva o štúdiu dielektrických relaxácií pre polymérne nanokompozitné materiály. Hlavnou úlohou je detekcia zmien a vplyvov nanoplňiva v epoxidovej matrici na dielektrické vlastnosti. Skúmaný bol v súčasnosti už používaný nanokompozitný systém, do ktorého boli vkladané rôzne druhy nanoplňív ako SiO_2 , TiO_2 , WO_3 a Al_2O_3 [5]. Tieto vzorky boli vyrábané s rôznymi rozmermi nanočastíc, v rozmedzí 5 – 100 nm v počtoch po 10 vzoriek s rôznym percentuálnym zastúpením plniva.

Ďalším cieľom je podrobný popis a rozbor chovania nanokompozitných materiálov v elektrickom poli, najmä pozorovanie zmien dielektrických vlastností materiálov v teplotnom intervale 80 – 560 K. Výsledkom daného skúmania je získanie a úplný popis dielektrickej sústavy nanokompozitného materiálu.

Oblasť homogénnych dielektrík je v súčasnosti celkom podrobne preskúmaná; do výskumnej pozornosti sa v súčasnosti dostávajú heterogénne dielektriká, vďaka širokému použitiu kompozitov. Menej preskúmaná je nateraz oblasť starnutia heterogénnych dielektrík s nanoplňivami. Existuje obava [4], že nanokompozity

budú mať v dlhodobej perspektíve (20 – 30 rokov) nepriaznivé dôsledky na starnutie elektroizolačných systémov, pretože veľké množstvo povrchov, resp. rozhraní v nanoplňivách, zvyšuje pravdepodobnosť výskytu defektov; od nich sa môžu odvíjať neskoršie degradačné procesy.

Cieľom dizertačnej práce je:

- Zhrnúť a roztriediť doposiaľ známych teórií z oblasti dielektrických materiálov s nanoplňivami.
- Navrhnuť a vyrobiť formu pre rovnomerné rozdelenie plniva v materiáloch.
- Následné vytvorenie vzoriek s rôznymi plňivami, rôznymi hmotnostnými zastúpeniami plnív a následné sledovanie rozdelenia a vlastností materiálov.
- Zmerať dielektrické vlastnosti materiálov s nanoplňivami v čo najväčšom frekvenčnom rozsahu od 10 μ Hz až po 10 MHz, porovnať účinky plnív a zmenu vlastností pôvodného materiálu.
- Naznačiť možnosť použitia daných materiálov pre komerčné použitie v elektronickom priemysle.
- Sledovať proces degradácie materiálu a jeho vlastností pri starnutí.
- Priniesť nové poznatky o dôsledkoch rýchleho starnutia na dielektrických vlastnostiach nanokompozitov.

4 EXPERIMENTÁLNI PRÁCE

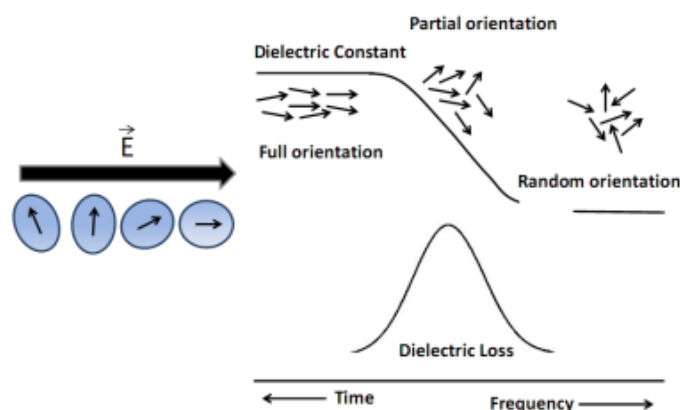
4.1 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÁ SPEKTROSKOPIA

4.1.1 Princíp metódy

Základným nástrojom pre skúmanie molekulárnej dynamiky je dielektrická relaxačná spektroskopia (DRS), ktorej teoretické koncepcie sú opísané v kapitole 2.1. V našom prípade boli predmetom skúmania dynamické zmeny v pevnom systéme epoxidu s nanoplňivom s obmedzeniami pohybu za pomoci relaxačných techník. Vzhľadom na to, že sme merali dielektrické vlastnosti vzoriek ako funkcie frekvencie pre rôzne teploty, umožnilo nám to získať informáciu o dynamike systému (relaxačný čas) a interakciách (cez hodnoty parametrov relaxačného maxima) jednotlivých zložiek nášho systému.

DRS je technika používaná k štúdiu polarizačných mechanizmov v materiáloch, či už vzhľadom na nabíjanie a migráciu, alebo v dôsledku orientácie permanentných dipólov. Keď je materiál obsahujúci permanentné dipóly umiestnený v striedavom (harmonickom) zvonku pôsobiacom elektrickom poli, dipóly sa v jeho dôsledku orientujú v smere aplikovaného elektrického poľa.

Pri použití vysokofrekvenčných polí sa molekulárny dipól bráni sledovaniu zmien v smere vonkajších polí a nameraná permitivita sa určí na základe indukovaných atómov a elektrickej polarizácie. Ak sa však frekvencia znižuje, molekulárny dipól sa bude pokúšať orientovať v smere aplikovaného elektrického poľa. Ďalší pokles frekvencie aplikovaného poľa zvyšuje počet orientovaných molekulárnych dipólov, ktoré zase zvyšujú permitivitu. Pri nižších frekvenciách (pod 1 MHz až 1 GHz) molekulárne dipóly nasledujú striedavé elektrické pole a je možné pozorovať hodnotu statickej permitivity. Toto správanie je znázornené na obr. 4.1, keď je znázornené správanie sa dipólov pri aplikácii vonkajšieho elektrického poľa.



Obr. 4.1 Schéma správania sa dipólov v elektrickom poli [30].

V experimente DRS je vzorka pri skúmaní umiestnená medzi dvomi rovnobežnými elektródami v tvare disku a jej kapacita je známa:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{d}, \quad (4-1),$$

kde C je kapacita, ε je relatívna permitivita vzorky, ε_0 je permitivita vákua, S je plocha elektród, a d je vzdialenosť medzi nimi. Tým, že využijeme sínusové budenia, rovnice (4-1) môže byť prepísaná ako :

$$\hat{C}(\omega) = \hat{\varepsilon}(\omega) \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{d}, \quad (4-2),$$

kde $\omega = 2\pi f$. Komplexná permitivita zase môže byť popísaná ako

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \hat{C}(\omega) \cdot \frac{d}{\varepsilon_0 S}, \quad (4-3).$$

Na druhej strane, napätie a intenzita s harmonickým priebehom sú

$$V(t) = V_{\max} \cos(\omega t) \rightarrow \hat{V} = V_{\max}, \quad (4-4),$$

$$I(t) = I_{\max} \cos(\omega t - \delta) \rightarrow \hat{I} = I_{\max} \cos \delta - jI_{\max} \sin \delta, \quad (4-5),$$

s tým, že $\delta = (\omega \Delta t)$.

Impedancia (Z) je

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{1}{j\omega \hat{C}} = \frac{\hat{V}(\omega)}{\hat{I}(\omega)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \delta}}, \quad (4-6),$$

Úpravami rovnice (III.7) získame

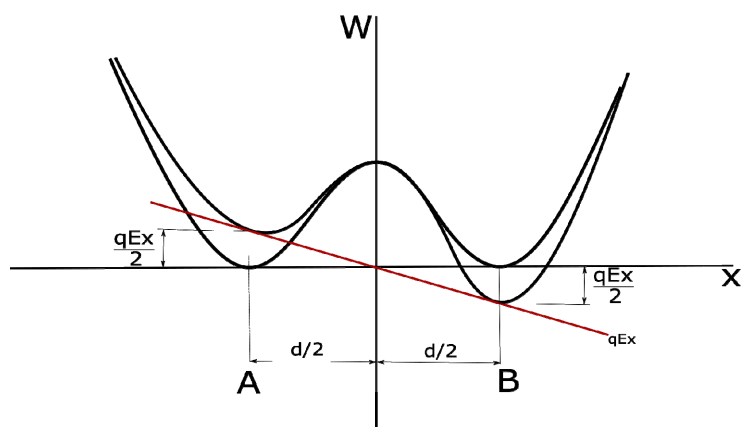
$$\hat{C}(\omega) = -\frac{j \hat{I}(\omega)}{\omega \hat{V}(\omega)}, \quad (4-7).$$

Súčasným meraním prúdu prechádzajúcim vzorkou a napätia na vzorke je teda možné zmerať komplexnú kapacitu vzoriek. Matematické operácie v rovnici 4-7. sú vykonané priamo v analyzátore.

4.1.2 Meranie teplotných závislostí

Arrheniova rovnica

Arrheniova rovnica (1889), pôvodne určená predovšetkým na popisovanie variácie rýchlostnej konštanty chemickej reakcie s teplotou, predstavuje široko používaný spôsob popisujúci teplotné závislosti relaxačnej doby. Arrheniova rovnica je založená na modele dvojitej potenciálovej jamy podľa obr. 4.2; súradnica x na horizontálnej osi má význam rotačnej súradnice, tj. uhla natočenia dipólu.



Obr. 4.2 Model dvojitej potenciálovej jamy [31]

Arrheniova rovnica sa najčastejšie zapisuje v tvare:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4-8),$$

kde E_a je aktivačná energia spojená s existenciou bariér, k je Boltzmannova konštanta, a τ_0 súvisí s molekulárnou dobu vibrácií. Tento prístup je založený na predstave, že častice sú otáčané tepelnými pohybmi, aby prechádzali medzi dvoma energetickými hladinami, kde je potrebné prekonať energetickú bariéru E_a .

Vogelova – Fulcherova – Tammannova rovnica

Sklotvorná kvapalina býva často charakterizovaná nelineárnym správaním sa funkcie

$\ln \tau = f(1/T)$, ktoré môže byť opísané pomocou Vogelovej – Fulcherovej – Tammannovej (VFT, 1926) rovnice [7]

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (4-9),$$

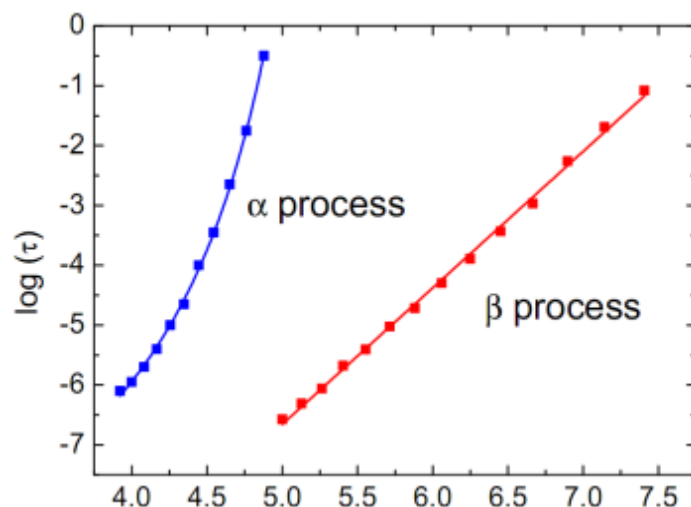
kde τ_0 môže byť chápané ako prevrátená hodnota frekvencie pokusov o prechod, B je teplotný súčiniteľ, T_0 je tzv. VFT teplota, ktorá sa zvyčajne nachádza o niekoľko stupňov pod teplotou sklovitého prechodu T_g .

Relaxačné procesy α a β

V sklotvorných systémoch sa môžu vyskytovať relaxačné procesy α a β . Relaxácia α je kooperatívny proces, ktorý zahŕňa segmentové pohyby a pohyby hlavného reťazca, t.j. interakcie intramolekulárnej a intermolekulárnej povahy. Jej teplotná závislosť je zvyčajne popisovaná zákonom VFT, rovnice 4-9.

Na druhej strane mnohé systémy vykazujú lokalizované sekundárne relaxácie, známe tiež ako relaxácie β , ktoré sú pripisované lokalizovaným rotačným výkyvom dipólových momentov (miestnej konformačnej prestavbe). V tomto prípade je

teplotná závislosť zvyčajne dobre popísaná pomocou Arrheniovej rovnice 4-8. Teplotné závislosti procesov α (VFT) a β (Arrhenius) sú porovnané v obr. 4.3.



Obr. 4.3 Príklad závislosti relaxačnej doby na prevrátenej hodnote teploty [30]

4.2 METÓDY MERANIA

Hlavná metóda bola použitá vyššie spomínaná dielektrická relaxačná spektroskopia (DRS).

Pre meranie bol spočiatku použitý LCR meter HP 4284 od spoločnosti Hewlett-Packard (neskorší Agilent) s kmitočtovým rozsahom 20 Hz – 1 MHz; neskôr bol tento prístroj nahradený novším modelom Agilent E4980A, ktorý okrem zmenšenia povrchu zmenil i frekvenčný rozsah 20 Hz – 2 MHz. Tento frekvenčný rozsah sa na začiatku javil ako dostačujúci, no neskôr sa použil prístroj HP 4285 s frekvenčným rozsahom 75 kHz – 30 MHz. Tieto digitálne LCR metre s automatickým vyvažovaním sa vyznačujú vysokou presnosťou. Ich veľkou výhodou je ich vynikajúce prispôsobenie rôznym aparatúram vďaka korekciám, ktoré prístroje poskytujú.

Spoločnosť Novocontrol vyvinula špeciálne pre účely dielektrických meraní analyzátor Alpha-A, ktorý dosahuje veľmi širokého frekvenčného rozsahu 3 μ Hz – 40 MHz. Tento prístroj dosahuje prvenstvo medzi nízkofrekvenčnými analyzátormi, nie len kvôli obrovskému frekvenčnému rozsahu, ale najmä rozlišovacej schopnosti. Výhoda tohto prístroju spočíva v schopnosti merať na deviatich dekádoch, čo ostatné prístroje ani zďaleka nedosahujú. Jeho schopnosť presnejšieho nastavenia frekvencie, o čo sa v prístroji stará doplnkové porovnávacie meranie, ktoré má za úlohu porovnávať meranie na každej meranej frekvencii s vnútorným kapacitným etalónom Alpha-A analyzátora. Nevýhodou je dvojnásobná doba merania.

Vyššie spomínané funkcie v kap. 4.1.2 sú implementované v programe WinDETA určenom pre vyhodnocovanie nameraných dát na analyzátore Novocontrol Alpha-A (UPV San Sebastian), ktorý je používaný pre štúdium epoxidových materiálov s nanoplňivami, vid' obr. 4.4. Meraný teplotný rozsah bol

100 až 550 K, za pomoci “*Quattro Cryosystem*”, a frekvenčný rozsah 10^{-2} Hz – 10^7 Hz, ak príslušná relaxácia sa objaví pri nízkych teplotách. Vzorky boli umiestnené medzi paralelnými pozlátenými elektródami s priemerom 10 – 40 mm a boli typicky s hrúbkou 0,4 – 0,9 mm. Po ochladení rýchlosťou rádovo $> 1-2$ K/min bolo snímanie záznamu vykonávané bez prestania cyklicky izotermicky od najvyššej teploty po najnižšiu každú 1 min, v teplotnom rozmedzí 120 až 520 K.



Obr. 4.4 Vľavo: Súhrnný pohľad na analyzátor Alpha-A, vpravo: vzorka epoxidu

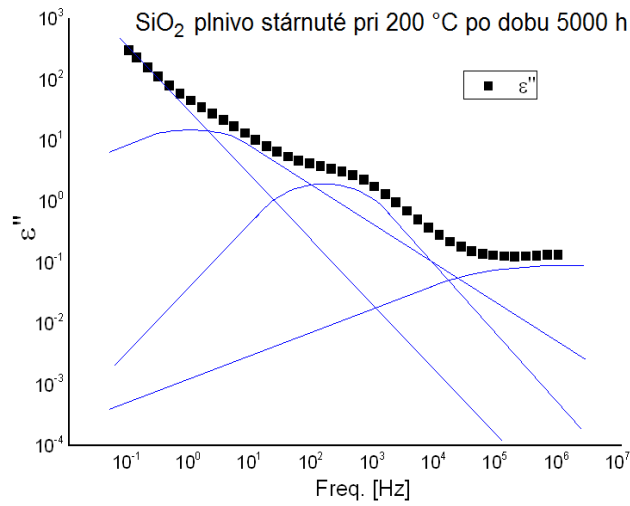
Pri skúmaní vzoriek boli tiež použité mnohé ďalšie metódy ako infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR), termogravimetrická analýza (TGA), elektrónová mikroskopia (SEM), a diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC).

Výsledky sú uvedené v kompletnej verzii a tam sú aj bližšie popísané.

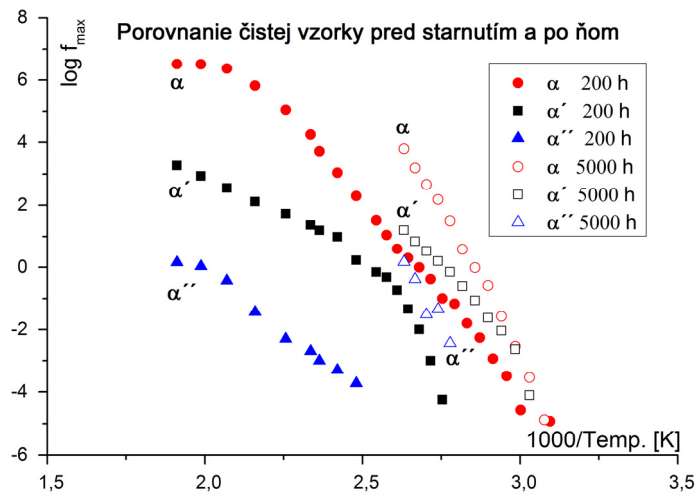
5 VÝSLEDKY

Pre popis výsledkov bolo nutné nájsť vhodné matematické parametre; v tomto prípade parametre HN rovnice, ktoré sa získali fitovaním. Príklad fitovania HN rovnicou je možné vidieť na obr. 5.1, kde je možné pozorovať, ako boli všetky priebehy fitované. Následne z nich boli vyhotovené relaxačné mapy, čo možno vidieť na nasledujúcich obrázkoch.

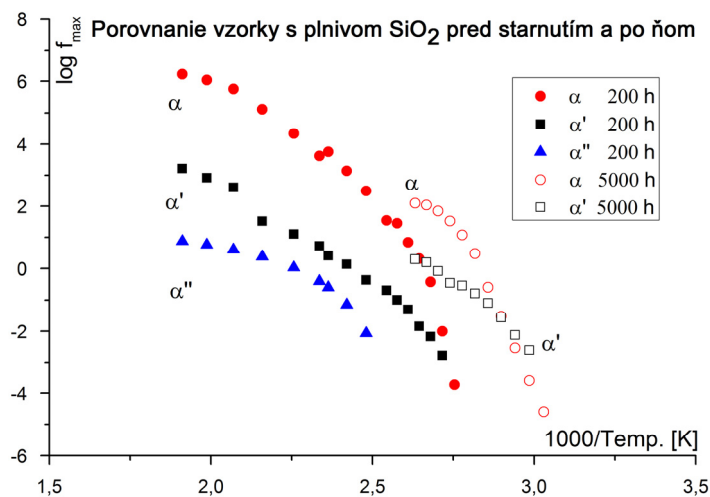
Relaxačné spektrá a mapy



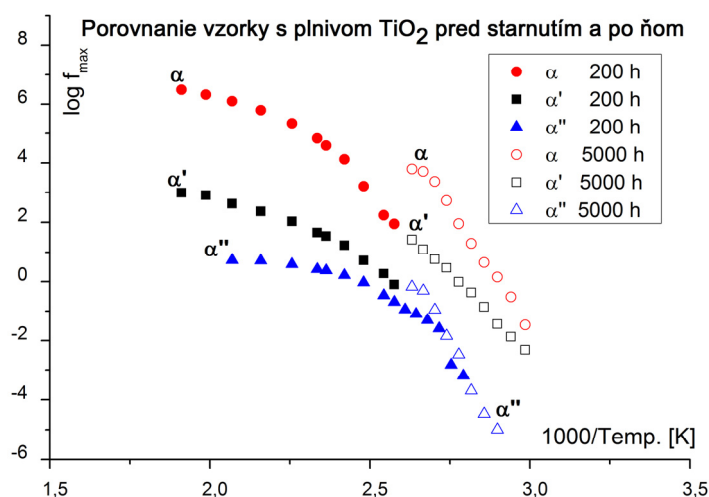
Obr. 5.1 Príklad frekvenčnej závislosti stratového čísla ϵ'' v log-log súradniciach epoxidovej živice s plnivom



Obr. 5.2 Porovnaní relaxačných máp čistého epoxidu pred stárnutím a po ňom



Obr. 5.3 Porovnaní relaxačných máp epoxidu s plnivom SiO₂ pred stárnutím a po ňom



Obr. 5.4 Porovnaní relaxačných máp epoxidu s plnivom TiO₂ pred starnutím a po ňom

Typ plniva	čistý			SiO ₂			TiO ₂		
VFT	T ₀ [K]			T ₀ [K]			T ₀ [K]		
Doba starnutia	α	α'	α''	α	α'	α''	α	α'	α''
200 °C 0 h	238,3	250,8	-	230,6	272,5	-	251,6	310,1	-
200 °C 200 h	232,6	285,5	27,16	287,1	288,8	-	218,4	193,8	221,6
200 °C 5000 h	199,8	328,4	89,7	326,1	228,7	372,9	343,2	323,8	333,1
300 °C 0 h	262,6	247,2	-	259,2	252,7	-	268	257,9	313,5
300 °C 200 h	283,4	277,8	339,8	297,3	292,4	351,1	288,5	254,7	290,4
300 °C 5000 h	120,9	198,7	-	254,3	23,11	-	184,2	85,83	515,8

Tab. 5.1 Všetky starnutia a typov vzoriek, pre ktoré boli vyhodnotenú VFT

Typ plniva	čistý			SiO ₂			TiO ₂		
Spôsob starnutia	E _a [eV]			E _a [eV]			E _a [eV]		
	β	β'	β''	β	β'	β''	β	β'	β''
200 °C 0 h	0,45	0,54	0,29	0,34	0,58	-	0,36	0,69	-
200 °C 200 h	0,32	0,63	-	0,22	0,31	-	0,33	0,57	-
200 °C 5000 h	0,24	0,38	-	0,20	0,14	0,04	0,14	0,63	-
300 °C 0 h	0,41	0,68	0,3	0,38	0,70	-	0,45	0,31	-
300 °C 200 h	0,44	-	-	0,30	0,56	-	0,24	0,65	0,66
300 °C 5000 h	0,90	-	-	0,14	0,29	-	0,14	0,9	-

Tab. 5.2 Všetky starnutia a typov vzoriek, pre ktoré boli vyhodnotenú aktivačné energie

Zhrnutie poznatkov získaných zo štúdia relaxačných máp

Z vyššie uvedených poznatkov sa dá pozorovať posun celých relaxačných máp počas doby starnutia u všetkých relaxácií, čo bolo možné pozorovať pomocou dielektrickej relaxačnej spektroskopie. Vzhľadom k tomu, že v odbornej literatúre sa píše o možnosti stanovenia relaxácie α okolo bodu sklovitého prechodu pomocou metódy DSC, boli vykonané overenie výsledkov za pomoci DSC, ale bod teploty

sklovitého prechodu bol na rovnakej hodnote ako mnou namerane hodnoty vyplývajúce z DRS; preto mám za to, že merania boli úspešné a presné.

To, že plnivo plní svoju funkciu, je možné najmä pozorovať pri relaxácii α , kde pri väčšom čase namáhania vzoriek starnutie spôsobuje značné zmeny v hodnote VFT parametrov relaxácie α ; kde čistý epoxid dosahuje hodnotu T_0 okolo 120,9 K, tam TiO_2 má $T_0 = 184,2$ K a SiO_2 až 254,3 K, čo je podrobnejšie rozoberané nižšie.

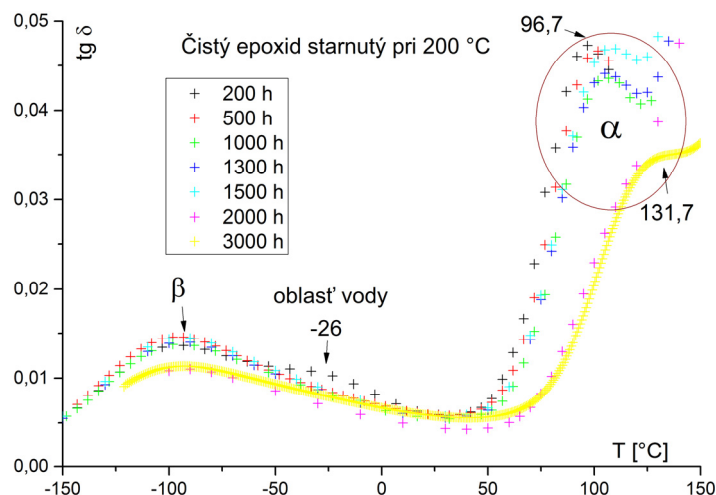
Z relaxácií β vyplýva, že pre materiál s plnivom TiO_2 sú rozdiely v starnutých vzorkách väčšie ako u vzoriek s plnivom SiO_2 , ktoré sa javia teplotne stabilnejšie.

Posun relaxačnej mapy smerom k nižším teplotám vo formáte $1000/T$ je v pravej časti. Naznačuje že sa znižuje molekulová hmotnosť živice a to je dôsledok štiepenia reťazcov, čo je bežný jav spomínaný v literatúre [36].

V tejto časti sú predstavené výsledky a analýzy meraní epoxidových vzoriek bez plniva, s plnivom SiO_2 i s plnivom TiO_2 v časovom vývoji starnutia, t.j. po 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 18, 20, 24, 50, 100, 200, 500, 1000, 1300, 1500, 2000, 3000 a 5000 hodinách urýchleného starnutia (t.j. starnutia pri teplote 200 °C, 250 °C a 300 °C). Pozornosť bola sústredená na interpretáciu dielektrických spektier pozorovaných v teplotnej oblasti, t.j. závislosti stratového činiteľa $\text{tg } \delta$ na teplote. Vo všetkých nasledujúcich obrázkoch teplotných priebehov je frekvencia merania 1 kHz a vo všetkých sú zjavné relaxácie α a β a pri najvyšších teplotách vodivosť.

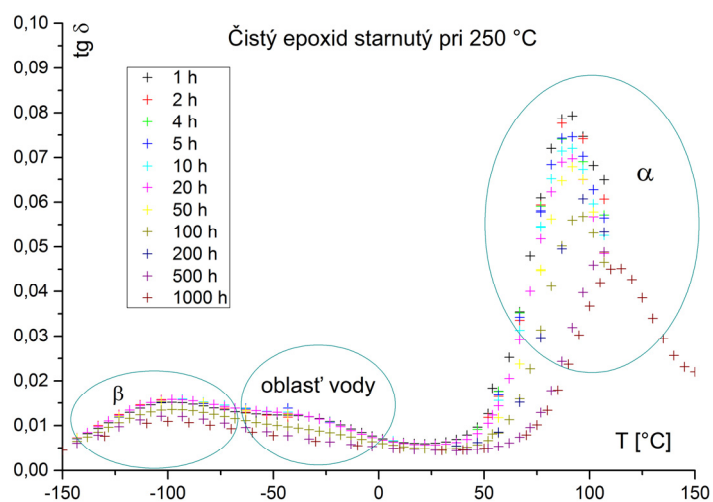
Pri pozorovaní odľava je možné najskôr vidieť relaxáciu β , ktorá s dobou starnutia takmer nemení svoju pozíciu; jej intenzita práve poklesla, čo mohlo byť spôsobené miernym poškodením epoxidových vzoriek, keďže pri vysokých teplotách dochádza k uhoľnateniu a čiastočnému rozpadu vzoriek. Následne je možné pozorovať prítomnosť vody, ktorá sa pri dlhšej dobe starnutia uvoľňuje a vyparuje; pík takto zaniká, nakoľko ho prekryje relaxácia α alebo β . Následne je možné vidieť relaxáciu α a pri ešte vyššej teplote je možné pozorovať už len vodivosť, pri ktorej nevieme určiť, ktoré eventuálne ďalšie relaxácie pohltila svojou silnou intenzitou. Tento charakteristický tvar teplotného priebehu je možné pozorovať u všetkých grafov nižšie.

Epoxid čistý bez nanoplňiva

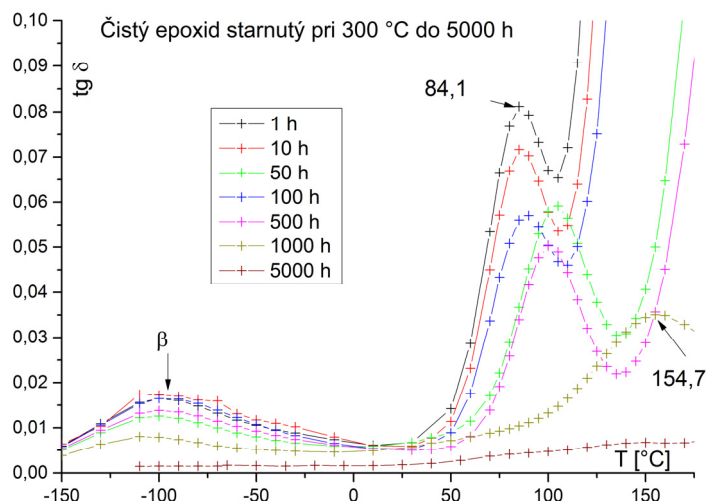


Obr. 5.5 Čistý epoxid pri starnutí na teplote 200 °C a rôznom čase pôsobenia

Pri porovnaní hlavného rozdielu v obr. 5.5 a 5.6 je možné pozorovať posun maxima relaxácie α , a to čím je teplota starnutia vyššia, tým väčší nastáva posun maxima k vyšším teplotám, teda doprava. Nie je to inak ani pri porovnaní obr. 5.6 a 5.7 kde pri pohľade na vzorku starnutú pri 1000 hodinách pri 300 °C je posun tak veľký, že maximum relaxácie α nastáva pri teplote 154,7 °C, zatiaľ čo pri teplote starnutia 250 °C je tato hodnota približne 115 °C. Je možné tu lepšie vidieť obrovsky posun, kde pri 24 hodinách starnutia pri teplote 300 °C nastáva relaxačné maximum α pri 117,7 °C a pri 1000 hodinách starnutia pri teplote 200 °C nastala α relaxácia pri teplote 105 °C; pri vyššej teplote starnutia sa posun relaxačného maxima prejavuje viac.



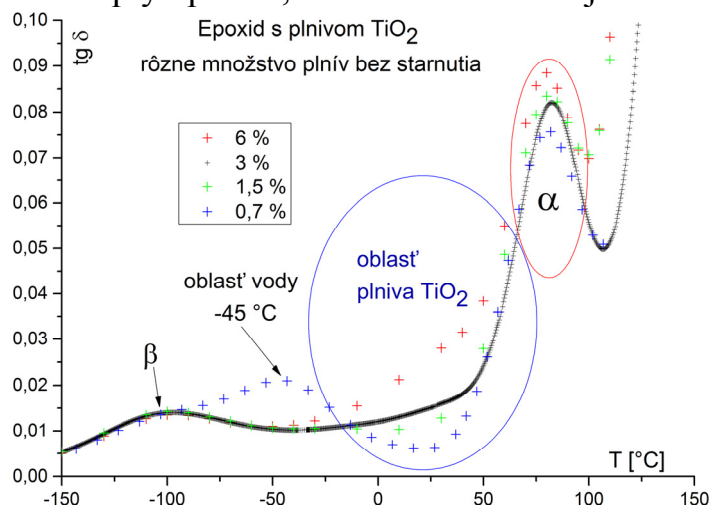
Obr. 5.6 Čistý epoxid pri starnutí na teplote 250 °C a rôznom čase pôsobenia



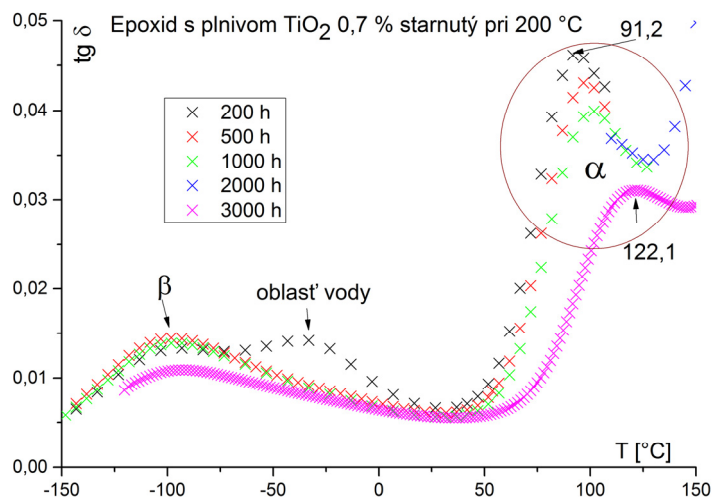
Obr. 5.7 Čistý epoxid pri starnutí na teplote 300 °C krokovo do 5000 h

Epoxid s nanoplňivom TiO_2

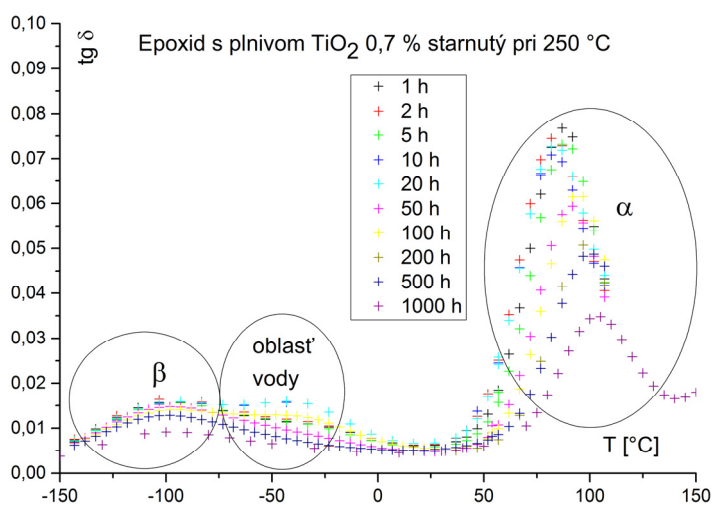
Ako prvé pri skúmaní bolo zvolené práve premeranie percentuálneho pomeru plniva vo vzorke a jeho vplyvu na epoxidovú živicu, čo je možné vidieť na obr. 5.8. Na tomto grafe je možné pozorovať, že poloha relaxácie β ostala nezmenená a u relaxácie α došlo len k malým rozdielom intenzity. Všetky zmeny sa odohrali medzi procesmi α a β relaxácie, a preto som vybral na meranie len niektoré vzorky, pretože sa zmeny u ostatných dali pomocou tohto odhadnúť. Najzaujímavejšou časťou je však oblasť pred relaxáciou α (modré zvýraznenie) a oblasti samotnej relaxácie α (červené zvýraznenie), kde je možné pozorovať jemný rozptyl a hlavne je možné pozorovať rozdiel v intenzite, keďže výška píku je ovplyvnená predchádzajúcim píkom. Rozptyl pred α relaxáciou je možné pozorovať oblasť nazvanou oblasťou plniva TiO_2 . Tato oblasť je vyznačená modrým krúžkom a krásne je na nej vidieť vplyv plniva, ako sa tam zobrazuje rameno píku.



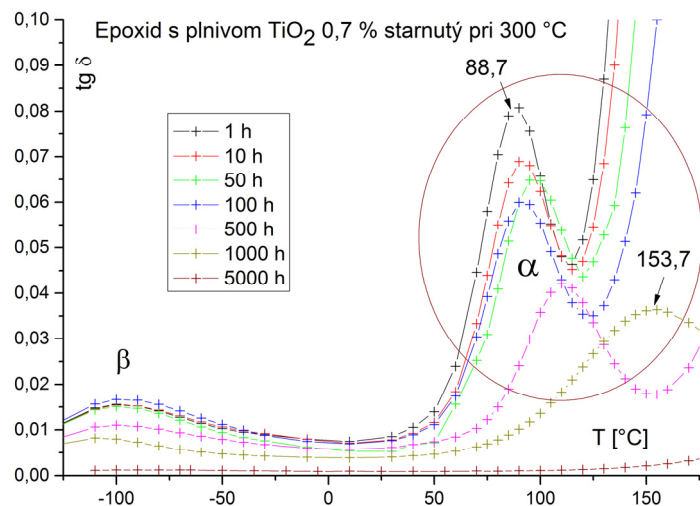
Obr. 5.8 TiO_2 pre rôzne percentuálne plnenie nanoplňivom bez tepelného starnutia



Obr. 5.9 TiO₂ 0,7 % pri starnutí na teplote 200 °C a rôznom čase pôsobenia



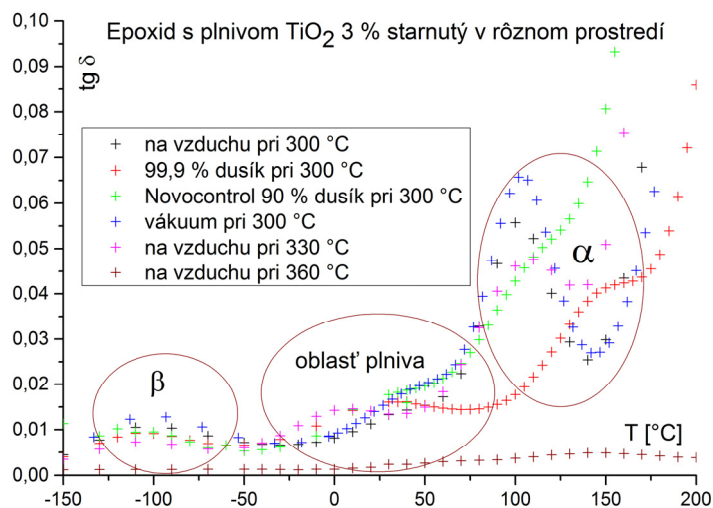
Obr. 5.10 Epoxid s plnivom TiO₂ 0,7 % starnutý pri 250 °C



Obr. 5.11 TiO₂ 0,7 % plniva v epoxidu stárnuté pri teplote 300 °C až po 5000 h

V obr. 5.11 je pozorovaná anomália popísaná vyššie pri čistom vzorku na obr. 5.7, avšak pri ostatných meraniach tento problém odznel a priebehy sú v poriadku. Keďže zohrievanie vzoriek bolo realizované v sérii, nie je divom, že tento problém

pretrváva u všetkých vzoriek, a to ako u čistého epoxidu, tak aj u epoxidu s plnivom SiO_2 a TiO_2 . V posledných meraniach po 2000 h a 5000 h nie je možné relaxačné maximum detegovať; maxima intenzita signálu sa blížila k nule, a tak bolo problematické nájsť maxima dielektrickej relaxácie. U relaxácie β nedochádzalo k dramatickým zmenám, a preto sa dá predpokladať, že i u týchto meraní ostala nezmenená, avšak α relaxácia vykazovala zmeny. Preto sa dá predpokladať, že maximum relaxácie α je posunuté za rámec nášho sledovania, teda nad hodnotu 200 $^{\circ}\text{C}$, a súčasne je čiastočne prekrytá vodivosťou.

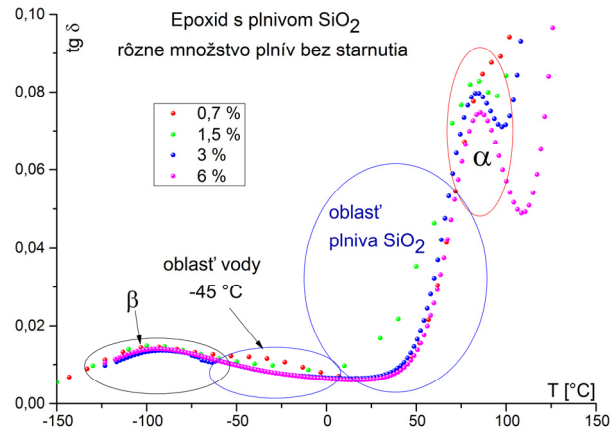


Obr. 5.12 Vplyv prostredia na starnutí, epoxid s plnivom TiO_2 3 % pri dobe starnutia 24 h

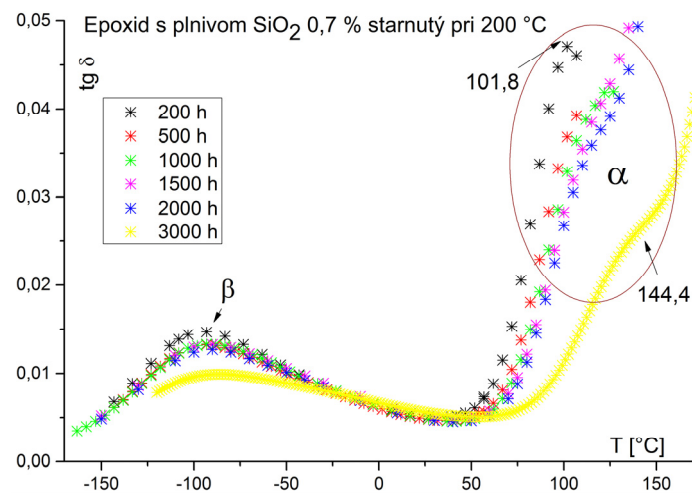
Na záver testovania nanokompozitného materiálu s plnivom TiO_2 som sa rozhodol otestovať vplyv prostredia na starnutie nanokompozitných materialov. Pri tomto výskume sa použili základné prostredia, ako je vzduch, prostredie s vyššou koncentráciou dusíku, prostredie vákuovane a prostredie s takmer čistým dusíkom (približne 99,9 %). Prvé známky zmien sú možné vidieť už v oblasti označovanej ako oblasť plniva (prostredná elipsa). Tu je možné vidieť u dvoch priebehov väčšie zmeny. Ich maxima sa priblížili akoby k teplote 0 $^{\circ}\text{C}$. Podľa všetkého došlo k vyzdvihnutiu a rozťahnutiu maxima; preto sa maximum javí ako posunuté.

Tento jav nastal v dvoch prostrediach; prvé bolo prostredie s väčšou koncentráciou dusíku. Teoreticky mohol dusík vyvolať reakciu v materiáli, ktorú nevieme predvídať [37]. Preto poklesá intenzita signálu epoxidového materiálu a objavilo sa jasné maximum prislúchajúce plnivu. Pri pohľade na relaxačné maximum α je možné vidieť posun; ich pozície na vzduchu a vo vákuu sa moc nelíšia. Len vo vákuu nedošlo k masívnemu poškodeniu epoxidu, a tak má vyššiu intenzitu.

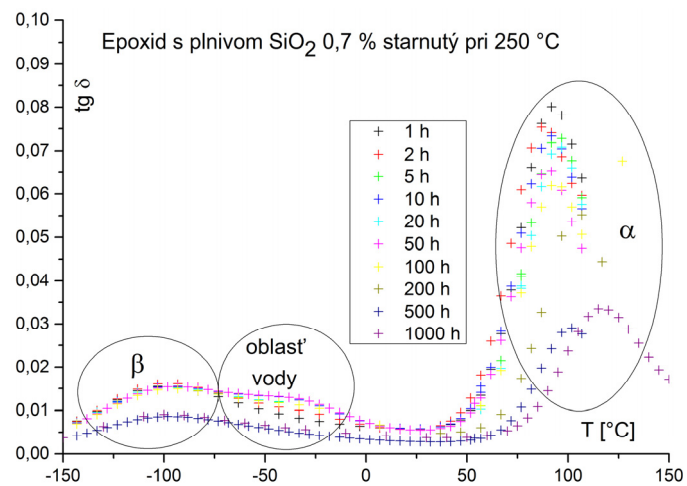
Epoxid s nanoplňivom SiO₂



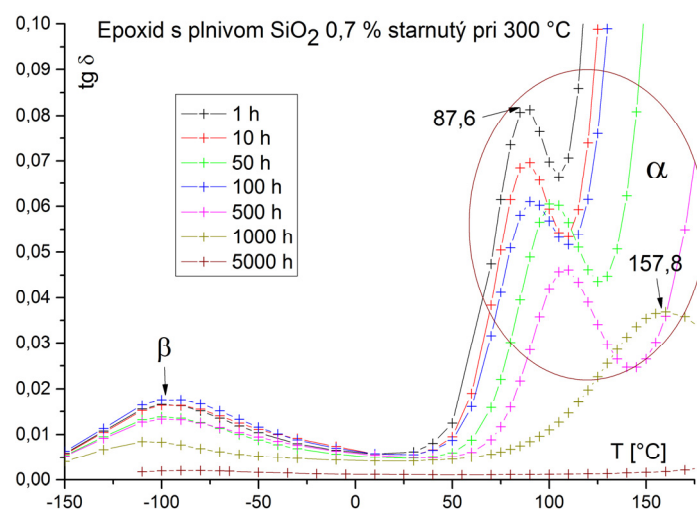
Obr. 5.13 SiO₂ pre rôzne percentuálne plnenie nanoplňivom bez tepelného starnutia



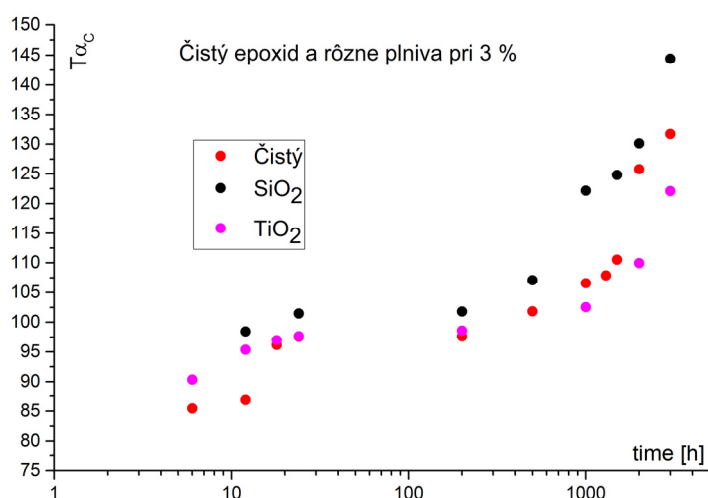
Obr. 5.14 SiO₂ 0,7 % pri starnutí na teplote 200 °C a rôznom čase starnutia



Obr. 5.15 Epoxid s plňivom SiO₂ 0,7 % starnutý pri 250 °C



Obr. 5.16 SiO₂ 0,7 % plniva v epoxide starnutom pri teplote 300 °C až po 5000 h



Obr. 5.17 Teplota maxima relaxácie α ako funkcia doby stárnutia

Zhrnutie poznatkov získaných zo štúdia dielektrickej relaxačnej spektroskopie

Za pomoci DRS sa podarilo preukázať, že počas procesu starnutia dochádza k degradácii materiálu, čo má za následok jeho poškodenie a následnú deštrukciu, avšak pridaním nanoplniva je možné pozorovať zmeny v oblasti α relaxácie a najmä vodivosti. V obr. 5.17 je možné pozorovať zmeny spôsobené plnivom z dlhodobého hľadiska. Najmä je tu možné vidieť, ako silno ovplyvňuje pozitívne plnivo SiO₂ a naopak ako slabo ovplyvňuje TiO₂. Je zaujímavé že u plniva TiO₂ je možné pozorovať na obr. 5.8 zmenu takú, že medzi relaxáciami α a β sa objavuje pík, ktorý nepriamo ovplyvňuje obe relaxácie α i β . Ďalšiu zmenu je možné vidieť na obr. 5.13; táto zmena sa práve medzi oblasťou relaxácie α a β výrazne neprejavuje, ale zato napravo od relaxácie α (pri vysokých teplotách) zoslabuje elektrickú vodivosť nižšie, a tak umožňuje lepšie vyniknúť relaxácii α .

6 ZÁVER

Predkladaná dizertačná práca sa zaoberá dielektrickými vlastnosťami epoxidovej živice s nanoplňivami počas stárnutia. Tento druh kompozitného materiálu ma veľký potenciál a už v súčasnosti sa plánuje jeho skoré využitie v praxi na rôzne účely, počnúc od medicíny až po elektrotechnický priemysel, kde v súčasnosti je vo veľkom zastúpení používaná epoxidová živica s mikroplňivami. Od epoxidovej živice s nanoplňivami sa v elektrotechnickom priemysle očakávajú lepšie dielektrické vlastnosti, predovšetkým zvýšená odolnosť oproti čiastočným výbojom.

Ťažisko dizertačnej práce spočíva v experimentálnej časti, ktorá sa opiera o skúmanie epoxidu s nanoplňivom metódou dielektrickej spektroskopie pri procese urýchleného starnutia vyvolaného tepelným namáhaním vzoriek.

Za prínosy DDP sa dajú považovať predovšetkým nasledujúce:

- v rámci práce bola vypracovaná metodika výroby epoxidového nanokompozitu s čo možno rovnomerným rozdelením nanočastíc po vytvrdení,
- z výsledkov dosiahnutých v experimentálnej časti bolo následne vyhodnotené, že materiály s rôznymi plňivami reagujú pri rovnakých koncentráciách rôznymi spôsobmi, čo spôsobuje samotne plnivo,
- zmeny sú predovšetkým zmeny pri relaxácii α , a to pri vzorkách s plňivom SiO_2 , ktoré pri vzrastajúcej koncentrácii nanoplňiva v epoxidovej matrici spôsobí pokles elektrickej vodivosti,
- odlišne sa prejavilo v matricovej sústave plnivo TiO_2 , ktoré pri rôznej koncentrácii nanoplňiva sa výrazne prejavuje v oblasti medzi relaxáciou β (resp. napravo od vodného piky) a relaxáciou α .

V rámci práce metódou dielektrické relaxačnej spektroskopie v časovej oblasti v kmitočtovom rozsahu $10\mu\text{Hz} - 6\text{MHz}$, boli identifikované relaxačné maxima, na ktorých bol pozorovaný posun pri 1 kHz. Následne sa podarilo odhaliť že nie každé plnivo pri starnutí negatívne vplyva na vlastnosti kompozitného materiálu; z pohľadu relaxačného maxima pri 1 kHz je možné vidieť na obr. 5.17, ako vzorka s SiO_2 má neustále lepšie vlastnosti ako epoxid bez nanoplňiva. A naopak TiO_2 pri zostarnutí negatívne ovplyvňuje relaxačné maximum. Z čoho vyplýva, že plnivo SiO_2 je ako s pohľadu ceny tak i s pohľadu vlastnosti lepšie použiť na miestach, kde je vyžadovaná vyššia životnosť u materiálu.

LITERATURA

- [1] KOVÁČIKOVÁ, S.; VICEN, R.; HUDEC, I.: Kompozitné materiály na báze polymerickej matrice a magnetického plniva. *Elektroizolačná a káblová technika*, 53, 2000, s. 43.
- [2] BAREŠ, A.: Kompozitní materiály. Praha: SNTL, 1988. 325 strán. ISBN 04-734-88.
- [3] TAGAMI, N. ET AL., “Dielectric Properties of Epoxy/Clay Nanocomposites – Effects of Curing Agent and Clay Dispersion Method”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 15 (2008), No. 1, s. 24 – 32.
- [4] PFAENDNER, R. “Nanocomposites: Industrial Opportunity or Challenge?”, *Polym. Degrad. Stabil.*, 95 (2010) s. 369 – 373.
- [5] Stránka o epoxide CY228 a jeho vlastnostiach s podrobným popisom [cit. 2014-04-19]. http://www.lindberg-lund.fi/files/Tekniske_datablad/VAN-CY228-TD.pdf.
- [6] Katalóg firmy Agilent k analyzátorom HP 4284, E4980A a HP 4285, 2010.
- [7] WEHN, R.: Dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der Glasdynamik im Nichtgleichgewicht. [*Disertační práce*]. Universita Augsburg 2005.
- [8] Stránka HP 4284 www: <http://uidm.estg.ipvc.pt/imgs/Agilent%20HP4284A.jpg> .
- [9] Stránka s obrázkom HP 4284 www: http://www.hensleytech.com/sites/default/files/imagecache/product_full/Agilent-E4980A.jpg.
- [10] HULL, D., CLYNE, T. W.: An Introduction to Composite Materials. *Cambridge University Press*, Cambridge 1996. ISBN 0-521-38855-4.
- [11] HOLCMAN, V.: Dielektrická spektroskopie kompozitních soustav [*Disertační práce*]. VUT Brno 2007.
- [12] LIDAŘÍK M. A KOL.: Epoxidové pryskyřice. Praha: SNTL, 1983. 732 strán. ISBN 04-622-83.
- [13] MLEZIVA, J.: Polymery – Struktura, vlastnosti a použití, 2. vyd., Praha, *Sobotales*, 1993, ISBN 80-901570-4-1.
- [14] TANAKA, T.; MONTANAMI, G. C.; MÜLHAUPT, R.: “Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation – Perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 11 (2004), No. 5, s. 763 – 784.
- [15] LEE, H.; NEVILLE, K.: “Handbook of Epoxy Resins“ *McGraw-Hill*, New York, 1967.
- [16] MAY, C.: “Epoxy Resins: Chemistry and Technology“, Sec. Ed., *M. Dekker*, New York, 1988.
- [17] Stránka japonského výrobcu epoxidov: <http://www.dic-global.com>.
- [18] CHEN, X. M.; ELLIS, B.: “ Chemistry and Technology of Epoxy Resins “ *Springer Netherlands*, Chapman & Hall, Mr Bryan Ellis, 1993, ISBN 978-94-010-5302-0.
- [19] JANČÁŘ, J.: “Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů“, *VUT Brno*, Brno 2003, ISBN: 80-214-2443-5.
- [20] Stránka s obrázkom chemického vzorca Novolaku: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ef/Novolak.png>.
- [21] JAHN, F.: Epoxidharze. *Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie*, Leipzig, 1969.
- [22] POTTER W. G. : Epoxy resins, Butterworth, London 1970, UK pat. 735 001, USA pat. 3073 804.

- [23] LIEDERMANN, K.: jun. Dielektrická relaxační spektroskopie polymerních látek. [Habilitationální práce]. VUT Brno, 1996.
- [24] DOLEŽAL, B.: Odolnost plastů a pryží. 1. vyd., Praha, SNTL 1981.
- [25] HAWKINS, W. L.: Polymer Degradation and Stabilization. 1. ed. Berlin, Springer Verlag, 1984.
- [26] LIEDERMANN, K., jun.: Nedestruktivní diagnostika a fyzika dielektrik. *Elektronická skripta*. FEKT VUT Brno, 2006.
- [27] LUNKENHEIMER P.: Dielectric Spectroscopy of Glassy Dynamics. [Habilitationální práce], Shaker Verlag, Augsburg, 1999, ISBN 3-8265-6802-8.
- [28] CAPACCIOLI, S.; PREVOSTO, D.; KESSAIRI, K.; LUCCHESI, M.; ROLLA P.; A SPOL. Relation between the Dispersion of α -Relaxation and the Time Scale of β -Relaxation at the Glass Transition, *J. Non-Crystal. Solids*, 353, (2007), s. 3984–3988.
- [29] GÜNTHER, H., HEMMINGER, W. F. and FLAMMERSHEIM, H.-J.: Differential Scanning Calorimetry, Springer-Verlag, Berlin & Heidelberg, 2003, ISBN 978-3-540-00467-7.
- [30] JAQUETI M. M.: On the Dielectric Properties of Water Confined in Cement-like Materials, *University of the Basque Country*, (2015), Donostia – San Sebastián.
- [31] POLJAK F.: Dielektriká izolanty, MDT 621.315.61, vyd. *ALFA Bratislava*, 1983.
- [32] PALAI-DANY, T.: Dielektrická spektroskopie karboxymetylcelulózy v časovej oblasti [Disertační práce]. VUT Brno, 2009.
- [33] DEUTSCH, K., HOFF, E. A. W., REDDISH, W.: Relation between the structure of polymers and their dynamic mechanical and electrical properties. Part I. Some alpha-substituted acrylic ester polymers, *J. Polymer Sci.*, 13, 1954, s. 565.
- [34] KLAMPÁR, M.; LIEDERMANN, K.; SPOHNER, M.; ŠKARVADA, P.; DALLAEVA, D.; KOBRTK, J.: Dielectric properties of epoxy resins with oxide nanofillers and their accelerated ageing. In *IEEE Catalog Number CFP13EEI- USB*. Canada: Ottawa, Ontario, 2013, s. 159-164, ISBN: 978-1-4673-4739- 6.
- [35] KLAMPÁR, M.; LIEDERMANN, K.: Dielectric relaxation spectroscopy of epoxy resins with TiO₂, Al₂O₃, WO₃ and SiO₂ nanofillers. In *2012 IEEE*. 1. Puerto Rico: Tzem, 2012, s. 637-640, ISBN: 978-1-4673-0487- 0.
- [36] YONGMING, Y.; GUIJUN, X.; HUI, L.; LILI, S. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability*, (2015).
- [37] Arrese-Igor Irigoyen, S. – osobné zdelenie, október 2014.
- [38] Imai, T.; Ozaki, T.; Sawa, F.; Shimizu, T.; Harada, M.; Ochi, M.; Tagami, N.; Ohki Y., Tanaka T.: Nanocomposite insulating materials for environmental-conscious heavy electric apparatuses, 2008, *International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM 2008)*, s. 674; ISBN:978-4-88686-006-4.
- [39] Imai, T.; Komiya, G.; Murayama, K.; Ozaki, T. *et al.*: Nano- and micro-filler combination enabling practical use of nanocomposite insulating materials, 2008, *International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM 2008)*, s. 299; ISBN: 978-4-88686-005-7.
- [40] Kremer, F.; Schönhalz (Eds.), A.; Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, Berlin, 2003, s. 231-251; ISBN 3-540-43407-0

PUBLIKACE

- [1] KLAMPÁR, M.; LIEDERMANN, K.; SPOHNER, M.; ŠKARVADA, P.; DALLAEVA, D.; KOBRTÉK, J. Dielectric properties of epoxy resins with oxide nanofillers and their accelerated ageing. *In IEEE Catalog Number CFP13EEI- USB*. Canada: Ottawa, Ontario, 2013, s. 159-164. ISBN: 978-1-4673-4739- 6.
- [2] KLAMPÁR, M.; LIEDERMANN, K. Dielectric relaxation spectroscopy of epoxy resins with TiO₂, Al₂O₃, WO₃ and SiO₂ nanofillers. *In 2012 IEEE.1*. Puerto Rico: Tzem, 2012, s. 637-640. ISBN: 978-1-4673-0487- 0.
- [3] KLAMPÁR, M.; SPOHNER, M. New findings in research of epoxides with nano fillers exposed to ageing. *In Proceedings of the 20th conference volume 3*. Brno: LITERA, 2014, s. 145-149. ISBN: 978-80-214-4924- 4.
- [4] KLAMPÁR, M.; LIEDERMANN, K. Dielectric measurement of a nanocomposite material at an early stage of accelerated ageing. *In Diagnostika 13*. Tribun EU s.r.o. 2013: University of West Bohemia in Pilsen, 2013, s. 86-89. ISBN: 978-1-4673-4739- 6.
- [5] DALLAEVA, D.; RAMAZANOV, S.; KLAMPÁR, M.; TOMÁNEK, P. Study of dry etching process for substrates preparation. *In International Interdisciplinary PhD Workshop 2013*. Brno, Brno University of Technology, 2013, s. 60-64. ISBN: 978-80-214-4759- 2.
- [6] KLAMPÁR, M. New ways of fabrication of experimental samples for dielectrical measurements. *In Proceedings of the 19th Conference STUDENT EEICT 2013*. Brno: Vysoké učení technické, 2013, s. 144-148. ISBN: 978-80-214-4695- 3.
- [7] KLAMPÁR, M.; LIEDERMANN, K.; SPOHNER, M.; DALLAEVA, D. Dielectric properties of epoxides with Al₂O₃ nanofillers and their exposure to accelerated ageing. *In IIPhDW 2013 Proceedings*. Brno: Brno, 2013, s. 100-103. ISBN: 978-80-214-4759- 2.
- [8] SERGEEV, E.; KNÁPEK, A.; MIKMEKOVÁ, Š.; GRMELA, L.; KLAMPÁR, M. Material characterization of the epoxy-coated cold-field- emission cathodes. *In Proceedings of the Scientific Conference Physics of Materials 2012*. 1. vyd., Košice, Slovensko, 2012, s. 109-112. ISBN: 978-80-553-1175- 3.
- [9] KLAMPÁR, M.; LIEDERMANN, K.; KNÁPEK, A.; PALAI-DANY, T. New technique for the production and preparation of samples. *In New Trends in Physics, Nové trendy ve fyzice NTF 2012*. Brno: Vysoké učení technické, 2012, s. 47-50. ISBN: 978-80-214-4594- 9.
- [10] KLAMPÁR, M. Sample preparation for dielectric spectroscopy. *In Proceedings of the 16th International Scientific Student Conference POSTER 2012*. 1. Czech Technical University in Prague, Libor Husník, 2012, s. 1-4. ISBN: 978-80-01-05043- 9.
- [11] KLAMPÁR, M.; Methods of production of samples for dielectric spectroscopy. *In Proceedings of the 18th Conference STUDENT EEICT 2012*. 1. Brno, Litera BRNO, 2012, s. 253-257. ISBN: 978-80-214-4462- 1.
- [12] KLAMPÁR, M.; LIEDERMANN, K. Dielectric properties of epoxy resins with TiO₂ nanofillers. *In Diagnostika ' 11*. 1. University of West Bohemia: MK. Tisk, Plzeň, 2011, s. 113-117. ISBN: 978-80-261-0020- 1.
- [13] KLAMPÁR, M. Epoxy resin with titanium dioxide nanofiller and its dielectric properties. *In Proceedings of 9th international conference*. 1. Brno: Brno: Atom. Ltd., 2011, s. 69-73. ISBN: 978-80-214-4319- 8.

ŽIVOTOPIS AUTORA CURRICULUM VITAE



Meno Priezvisko

Ing. Marián Klampár

E-mail(s)

marian.klampar@phd.feec.vutbr.cz

Národnosť

slovenská

Kvalifikácia a profesijná kariéra

Súčasná pozícia

2010 – do dnes

Študent doktorského študijného programu „Fyzikální elektronika a nanotechnologie“ a technicko-hospodársky pracovník na Ústavu fyziky, Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně.

Kvalifikácia

2010

Dosiahnutie titulu Ing. v oboru telekomunikační a informační technika, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně.

2007

Dosiahnutie titulu Bc. v oboru telekomunikační a informační technika, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně.

Pracovná kariéra

2010 – do dnes

Technicko-hospodársky pracovník (UFYZ, FEKT VUT v Brně).

2009 – 2013

Člen akademického senátu FEKT VUT v Brně

Stáže v zahraničí

29. 5. 2011 - 4. 6. 2011

Laboratory Course on Dielectric Relaxation, ESMI, UPV San Sebastian, Španielsko

31. 1. 2013 – 15. 2. 2013

ESMI, UPV San Sebastian, Španielsko

2. 2. – 6. 4. 2014

CEITEC R4I: UPV San Sebastian, Španielsko

7. 8. 2014 – 30. 8. 2014

ESMI, UPV San Sebastian, Španielsko

15. 10. – 15. 12. 2014

SYLICA: UPV San Sebastian, Španielsko

pokračování: leden – únor 2015

SYLICA pokračování: UPV San Sebastian, Španielsko

Projekty riešené autorom

Spolu riešiteľ

2011 – 2013

Evropský projekt „Nanovědy pro elektroinženýry – inovace studijních programů“, OP VK 2.2 – CZ.1.07/2.2.00/15.0147.

2010 – 2012

Doktorský grant „Diagnostika defektů v materiálech za použití nejnovějších defektoskopických metod“, GD102/09/H074.

2010 – 2013

Inkubátor vědeckých týmů pro fyzikální elektrotechniku a nanotechnologie, OPVK 2.3 – CZ.1.07/2.3.00/09.0214.

ABSTRACT

The dissertation thesis submitted deals with the study of dielectric properties of epoxy nanocomposites containing nanoparticles of inorganic oxides. These nanocomposites may have a promising technologic application for electric insulations in view of their higher resistance against partial discharges; yet information about their behavior in the course of ageing is not available. If at least a partial mass replacement of the currently used epoxy insulation with nanocomposite-based insulations is due to occur, the knowledge of the changes of their dielectric properties in the course of their operation will become indispensable.

Within the framework of this dissertation, ensembles of samples of epoxy resins without fillers and with Al_2O_3 , WO_3 , TiO_2 and SiO_2 fillers in the form of nanopowders, in concentrations up to 12 wt %, have been prepared. These ensembles have been measured prior to ageing and exposed to long-time (up to 5000 hours) ageing at increased temperatures 200, 250 and 300 °C and in a few cases also at 330 and 360 °C. Samples were measured in the course of ageing roughly in a logarithmic time series after 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 and 5000 hours. The measured quantities included complex permittivity ϵ , internal resistivity ρ_i and loss factor $\tan \delta$ at temperatures ranging from -153 °C to +167 °C and in the frequency range $10^{-2} - 10^6$ Hz. Changes in nanocomposites have been investigated using not just dielectric spectroscopy measurements, but other methods, too, namely Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM).

The experiments have proved that materials with different fillers respond to the same concentrations of various fillers in different ways. The addition of nanoparticles, without the addition of microparticles, at a relatively low concentration (max 12 wt %), was not sufficient for reaching fundamental changes in dielectric spectrum; only smaller changes of dielectric strength and shifts of relaxations α and β in relaxation maps have occurred. Out of more pronounced changes, increase of concentration of the SiO_2 filler in the epoxy matrix brings about a decrease of electrical conductivity in the resulting nanocomposite. The TiO_2 filler had a different impact. Different TiO_2 concentrations make their marked appearance in the region between the β relaxation and α relaxation. The TiO_2 -filled nanocomposites do not exhibit the unambiguous dependence of electrical conductivity on nanofiller concentration. It can be concluded that the mere addition of nanoparticles, without the addition of established microparticles, does not change the dielectric spectrum substantially.

Generally, a serious problem was the production of the nanocomposite with a uniform distribution of nanoparticles. The preparation of such a nanocomposite was not trivial and, in industrial applications, this issue will require a specific focus, so as to avoid the formation of undesirable aggregates.