ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Polymerní nanokompozity a jejich aplikace v elektrotechnice

Miroslav Svoboda **2015**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Miroslav SVOBODA**
Osobní číslo:	**E11B0164P**
Studijní prógram:	**B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor:	**Komerční elektrotechnika**
Název tématu:	**Polymerní nanokompompozity a jejich aplikace v elektrotechnice**
Zadávající katedra:	**Katedra technologií a měření**

Zásady pro vypracování:

1. Definujte termín "nanotechnologie"
2. Prostudujte a uveďte možnosti modifikování vlastností kompozitů nanopřísadami
3. Uveďte vhodná nanoplniva pro úpravu vlastností materiálů
4. S pomocí aktuální zahraniční literatury proveďte analýzu možností aplikace nanokompozitu v elektrotechnice

Rozsah grafických prací:	**podle doporučení vedoucího**
Rozsah pracovní zprávy:	**20 - 30 stran**
Forma zpracování bakalářské práce:	**tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Student si vhodnou literaturu vyhledá v dostupných pramenech podle doporučení vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:	**Ing. Lukáš Harvánek** Regionální inovační centrum elektrotechniky
Datum zadání bakalářské práce:	**15. října 2014**
Termín odevzdání bakalářské práce:	**8. června 2015**

Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan

L.S.

Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2014

Abstrakt

V překládané bakalářské práci je nejprve definován pojem nanotechnologie. Mluvíme-li o polymerních nanokompozitech, bylo třeba zmínit, co je to kompozit a polymer. Následně jsou uvedeny vhodné nanočástice pro disperzi v polymerní matrici. Vlastnosti polymeru se modifikují přidáním malého množství hmotnostních procent nanoplniv. Ty mění mechanické a elektrické vlastnosti polymeru. Například nanoplniva jako oxid kremičitý, oxid hlinitý nebo oxid titaničitý hrají v nanokompozitech důležitou roli ve zlepšení elektrické pevnosti a odolnosti proti částečným výbojům. Na závěr je v této práci uvedeno užití polymerních nanokompozitů. Ty se užívají především díky jejich dielektrickým vlastnostem v silnoproudé elektrotechnice, nicméně najdou mnohá uplatnění i v elektronice.

Klíčová slova

Nanotechnologie, nanoplnivo, nanopřísada, epoxid, silikát, matrice, polymer, pojivo, výztuž, fázové rozhraní

Abstract

This bachelor thesis was written primarily using literature from abroad. First, we define nanotechnology. Following this, we discuss composites and polymers in general. In the next chapter we discuss nanocomposites in general, along with nanofillers and their dispersion in a polymer matrix. The next topic is the modification of the properties of nanocomposites with nanofillers in order to improve certain properties of the matter. By adding a small amount of weight percentage (wt%) of nanofillers, the physical, mechanical, and electrical properties of polymers can be greatly enhanced. For instance, nanofillers in nanocomposites such as silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) and titania (TiO_2) play a big role in providing a good approach to increasing the dielectric breakdown strength and partial discharge resistance of nanocomposites. Finally, the application of nanocomposites in electrical engineering is discussed. They have a great use in a power system, but also in electronics.

Key words

Nanotechnology, nanoparticles, nanofillers, epoxide, silicate, matrix, polymer, bonding agent, reinforcement, interphase

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské/diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 7.6.2015 Miroslav Svoboda

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Lukášovi Harvánkovi za odborné a věcné připomínky, ochotu a trpělivost při konzultaci této práce.

Obsah

OBSAH **1**

ÚVOD **3**

1 DEFINICE NANOTECHNOLOGIE **4**

1.1 HISTORIE NANOTECHNOLOGIE 4

2 KOMPOZITY **7**

2.1 POLYMERY 9

2.2 POLYMERNÍ MATRICE - POJIVO 10

2.2.1 Reaktoplasty (termosety) *10*

2.2.2 Termoplasty *11*

2.3 PLNIVO 12

2.3.1 Vlákna *12*

2.3.2 Spojení matrice- vlákno *14*

2.3.3 Vláknové kompozity *14*

2.4 ČÁSTICOVÉ KOMPOZITY S POLYMERNÍ MATRICÍ 15

2.5 UŽITÍ POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ 16

3 NANOKOMPOZITY A JEJICH UŽITÍ **17**

3.1 NANOČÁSTICE A JEJICH VYUŽITÍ V ELEKTROTECHNICE 18

3.1.1 Silikonové oxidy (nanosilikáty) *18*

3.1.2 Oxidy kovů, hydroxidy *20*

3.1.3 Nanojíly *21*

3.1.4 Uhlíkové nanotrubice (CNT) *25*

3.1.5 Uhlíková nanovlákna (CNFs) *26*

3.1.6 POSS – oligomerní silsesquioxany *28*

3.2 PROJEKT ANASTAZIA 29

4 ZMĚNY VLASTNOSTÍ NANOKOMPOZITŮ **31**

4.1 RELATIVNÍ PERMITIVITA 31

4.2 ZTRÁTOVÝ ČINITEL TG Δ 32

4.3 ODOLNOST PROTI ČÁSTEČNÝM VÝBOJŮM 33

4.4 ELEKTRICKÁ PEVNOST 33

4.5 PROSTOROVÝ NÁBOJ 34

4.6 DIELEKTRICKÉ ZTRÁTY 34

4.7 REZISTIVITA 35

4.8 ELEKTRICKÁ VODIVOST 35

5 UŽITÍ POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ V ELEKTROTECHNICE. 36

5.1 PRŮMYSLOVÉ UŽITÍ NANODIELEKTRIK 36

5.2 APLIKACE POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ V ELEKTRONICE 38

ZÁVĚR 40

SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ 42

PŘÍLOHY 46

Úvod

Významné technologické pokroky s sebou často nesou velké změny v celé společnosti, jako tomu bylo již v minulosti. Civilizace je v dnešní době na vrcholu rozkvětu od jejího počátku, mnoho toho bylo již vymyšleno, ale mnoho toho ještě zbývá. V současnosti a v blízké budoucnosti se mnoho pozornosti věnuje výzkumu a rozvoji nanotechnologií. Ta má zhruba stejný potenciál ovlivnit a posunout kupředu technický vývoj v mnoha oblastech, jako měla svého času mikroelektronika.

Mezi první průkopníky nanotechnologie patřil R.P. Feynman, který v roce 1959 nastínil svou vizi o nanosvětě ve své historicky převratné přednášce na Kalifornské technologické univerzitě, kde uvedl svou přednášku "There´s Plenty of Room at the Bottom" (Tam dole je spousta místa), kde prohlásil: *„Rád bych teď popsal obor, v němž bylo vykonáno ještě málo, ale jenž v principu může zaznamenat obrovský rozvoj. Chci mluvit o problému, jak připravovat systémy o velmi malých rozměrech a kontrolovat jejich vlastnosti.“* [1]

Po tomto úvodu předložil slavný fyzik překvapenému publiku legendární otázku: „*Proč bychom nemohli zapsat na špendlíkovou hlavičku všech 24 dílů Encyklopedie Britanniky?“* Dále prohlásil, že porozumění a aplikace nanotechnologie nebude snadná, avšak bude to výzva pro další generaci. [1]

Dodnes již tento obor zaznamenal velký pokrok, velká část nicméně stále zůstává neprobádaná. Výzkum nanokompozitů je podstatný nejen pro elektrotechniku, ale je také důležitý v mnoha jiných technických odvětvích.

Tato skutečnost mě vedla k tomu, že jsem si vybral právě toto téma. Dalším důvodem byl fakt, že téměř veškerá literatura týkající se nanokompozitů, je psaná v cizím jazyce, což mi dává možnost využít své jazykové schopnosti a osvojit si odbornou terminologii.

1 Definice nanotechnologie

Nanotechnologie je nanotechnologickou, inženýrskou a technologickou komisí (National Nanotechnology Initiative Strategic Plan) definována takto:

„Nanotechnologie je porozumění a kontrola nad hmotou o rozměrech zhruba od 1 do 100 nanometrů, kde unikátní jevy umožňují nová využití. Nanometr je jedna miliardtina metru. Nanotechnologie zahrnuje snímání, měření, modelovaní a manipulaci s hmotou v těchto rozměrech. Na této úrovni se fyzikální, chemické a biologické vlastnosti materiálu liší v základních a podstatných vlastnostech od vlastností materiálu individuálních atomů a molekul nebo objemu hmoty. Nanotechnologie je směřována k porozumění a vytváření zdokonalených materiálů, zařízení a systémů, které využívají tyto nové vlastnosti.“ [2]

Nanotechnologie je interdisciplinární obor, který zahrnuje oblasti fyziky pevných látek, chemie a molekulární biologie. Cílem tohoto vědního oboru, který se nazývá nanověda, je přesné ovládání atomů a molekul tak, aby vznikl nový, dosud nenalezený objekt. V případě polymerních nanokompozitů jde o vylepšení požadovaných vlastností. Příkladem je využití polymerních nanokompozitů v izolačních systémech. Je známo, že přidání mikro plniva do matrice kompozitu zvyšuje jeho permitivitu, v případě nanoplniv tomu však může být jinak, ty mohou permitivitu naopak zmenšit. Podle modifikace nanokompozitu nanoplnivem lze snížit ztrátový činitel v určitých frekvencích. Toto se dá využít při použití nanokompozitů např. při výrobě kabelů, a tím výrazně snížit ztráty energie.

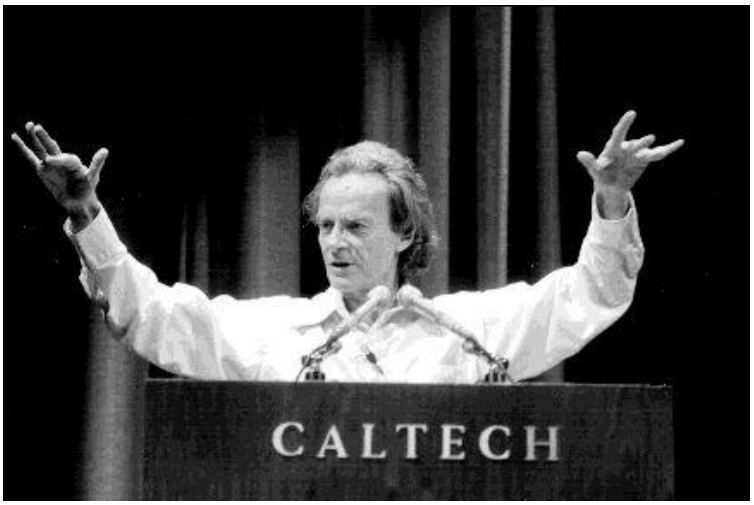
Nanotechnologii lze využít v celém spektru odvětví, od zdravotnictví přes textilní průmysl a snad i ve všech technických oborech. Příkladem může být využití nanotechnologie v textilním průmyslu, kde přidáním nanočástic některých kovů (především stříbra) dodává tkaninám antibakteriální vlastnosti. Jako specifický materiál můžeme uvést tkaninu Gore-Tex, užívanou díky schopnosti zadržet vodu, a zároveň propustit vodní páru, což se především používá k výrobě voděodolné obuvi a oblečení.

1.1 Historie nanotechnologie

Jak již bylo řečeno, nanověda je velmi mladým vědním oborem. První použití nanotechnologie, respektive nanopřísad, se objevilo už ve 4. století našeho letopočtu, byť nevědomky, neboť v té době lidé pochopitelně o něčem takovém neměli tušení. Skláři přidávali pro dosažení zajímavých barevných efektů do skel prášky z kovů a jiných látek, zejména ze zlata, stříbra, zinku, kadmia, síry a selenu. Jak se v nedávné době ukázalo, byly mezi nimi i částice v rozměru nanometrů, které způsobovaly unikátní barevnost skel. Známé jsou jako

takzvané Lykurgovy poháry, obsahující nanočástice na bázi slitiny Au - Ag (v poměru 3:7). Není známo, jakou technologii výroby těchto pohárů a podobných artefaktů římští skláři používali.[1]

Jak již bylo zmíněno v úvodu, Feynman byl průkopníkem v tomto oboru a proslavil se především tzv. Feynmanovými diagramy, které graficky popisují matematické vztahy a jejich chování v systémech interagujících částic. Feynman se zajímal o problémy moderní fyziky. Předpověděl existenci vnitřní struktury protonu a neutronu (partony), matematicky popsal chování kapalného hélia, zabýval se teorií časoprostoru na úrovni elementárních částic, očekával vynález kvantového počítače a přispěl k teorii kvantové chromodynamiky. [1]



Obr. č. 1 Feynman na své slavné přednášce „There´s Plenty of Room at the Bottom“, převzato z [1]

Dalšími významnými průkopníky jsou Herold Kroto, Richard Smalley a Robert F.C. Kenneth, kteří v roce 1985 objevili fullereny – novou formu uhlíku, a následně získali Nobelovu cenu za chemii. Gerd Karl Binnig a Heinrich Rohrer ukázali v roce 1981 možnosti skenovacího tunelového mikroskopu (STM) pro sledování světa atomů. James Gimzewski byl průkopníkem výzkumu elektrických kontaktů s izolovanými atomy a molekulami, k čemuž využil zmiňovaný skenovací tunelový mikroskop.[1]

V roce 1995 bylo demonstrováno vedení elektrického proudu jednou molekulou, což vedlo k vyrobení prvního nanotranzistoru v roce 2001. Jeho autorem byla společnost IBM, vytvořila tento tranzistor z nanotrubiček a umožnila tak sestrojení prvního nanolaseru - základu pro optický přenos dat v inteligentních nanosystémech. Byl vytvořen logický obvod v jedné molekule, tvořený dvěma tranzistory. V roce 2002 výzkumný tým firmy Hewlett-Packard

představil první molekulární paměť na světě, ve které jsou informace zapisovány do jednotlivých molekul čipu.

Společnost IBM v roce 2003 vyrobila první uhlíkový světelný zdroj, miniaturní baterku v podobě trubičky padesátitisíckrát tenčí, než lidský vlas. [1]

Historie polymerních nanokompozitů

První publikace o efektu nanorozměrného plniva vyšly v roce 1970, kdy se do polymerů začaly přidávat přírodní polysilikátové materiály, jako jsou bentonit, montmorillonit. První polymerní nanokompozit pro komerční použití je datován v roce 1990, kdy Toyota Motors úspěšně implementovala nylon-6/jílové nanokompozity pro krytí rozvodového řemenu jejich automobilů. Tento úspěch zahájil užívání polymerních nanokompozitů v automobilovém průmyslu. Později se rozšířil výzkum polymerních nanokompozitů do různých odvětví průmyslu, jako například optika, elektronika a balení jídla.

Ačkoliv výzkum těchto nanokompozitů probíhal v 90 letech v řadě průmyslových odvětví, jejich aplikace coby dielektrikum nebyla zdůrazněna až do roku 1994, kdy J. Lewis poukázal na budoucnost nově vznikajících materiálů ve světě elektrických izolací. Lewis očekával změny vlastností materiálu, které by byly k prospěchu elektrické izolace, z důvodu užití částic v řádu nanometrů.

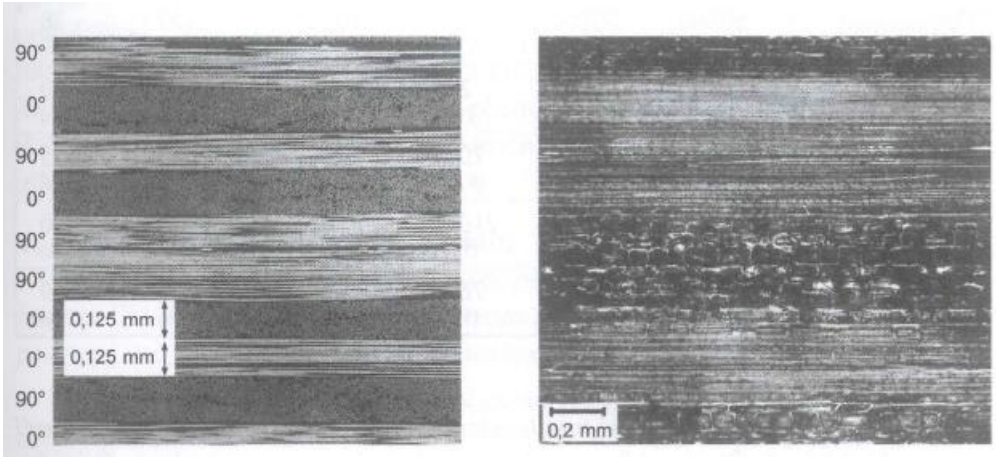
Další zásadní publikaci vydal v roce 2002 Nelson, který experimentálně ukázal slibné užití elektrických izolačních materiálů a od té doby vyšla celá řada vědeckých článků na toto téma. [3,4]

2 Kompozity

Kompozit je materiál ze dvou či více složek. Skládá se z plniva, pojiva – matrice a nosné složky – výztuže. Je to materiál, jehož vlastností by dané složky nemohly samostatně dosáhnout, ale dohromady dávají materiálu unikátní vlastnosti. Tomuto jevu se říká synergismus.

Jeden z historicky prvních kompozitů je datován 800 l. př. n. l. a představují jej vysušené kousky hlíny s kousky slámy. Dále mongolské luky, vyrobené ze dřeva a vysušených zvířecích šlach, díky čemuž měly zlepšený dostřel až 300 m nebo damascenská ocel, která kombinuje nízkouhlíkové a vysokouhlíkové oceli. Z příkladů je vidět, že vlastnosti materiálů byly ovlivňovány již v dávné minulosti. Ve 20. století došlo k rychlému rozvoji kompozitních materiálů na začátku 60.let, kdy byla v USA vyvinuta uhlíková a borová vlákna. [5,6]

Je běžné, že i sama příroda využívá synergických účinků pro lepších vlastnosti a vytváří tak materiály, které jsou podobné těm kompozitním. V přírodě lze nalézt kompozity jako např. dřevo, kde spirálovitá celulózová vlákna jsou vázána ligninem při růstu stromu, kost, která je tvořená organickými vlákny, malými anorganickými krystaly, vodou a tukem. Umělým kompozitem je například železobeton, či asfaltová silnice. Obvykle jedna látka dává kompozitu pevnost, je tedy výztuž a druhá plní funkci pojiva. Na Obr č.2 lze vidět porovnání vrstvené struktury epoxidové pryskyřice vyztužené uhlíkovými vlákny se strukturou bambusového stonku. [7]



Obr. č.2 Řez laminátem z epoxidové pryskyřice a uhlíkových vláken (a) a bambusovým stonkem (b), převzato z [7]

Dělení kompozitů

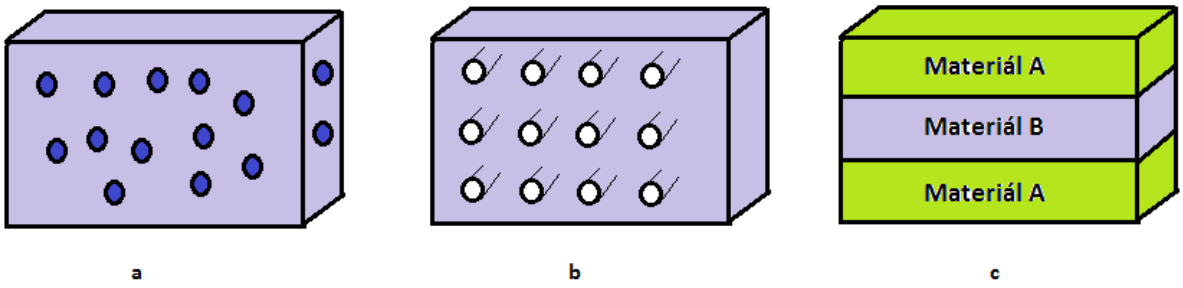
Kompozitní materiály lze dále dělit na makrokompozity, mikrokompozity a nanokompozity.

Makrokompozity jsou užívané především ve stavebnictví, například již zmiňovaný železobeton. Železné tyče jsou v tomto případě výztuž, zatímco beton je pojivo. Makrokompozit má průměr částic od 10^{0}-10^{-2} mm. Jako makrokompozit může být považována i silnice, kde asfalt je pojivo a štěrk je výztuž.

Mikrokompozity jsou v dnešní době nejvíce užívané kompozity napříč technickými odvětvími, ačkoliv jsou v některých aplikacích stále více nahrazované nanokompozity. Výztuž je v rozměrech 10^{0}-10^{-2} μm. [9,10]

Nanokompozity jsou kompozity s nejčastěji polymerní matricí, které mají výztuž v jednotkách nanometrů. Používají se především kvůli jejich vylepšeným elektrickým, mechanickým a tepelným vlastnostem, jako je např., elektrická pevnost a vodivost. Jako výztuž se používají silikonové oxidy, oxidy kovů, nanojíly a nanotrubičky. [9,10]

Kompozity lze dále dělit na částicové, vláknité a laminátové jak lze vidět na Obr. č. 3



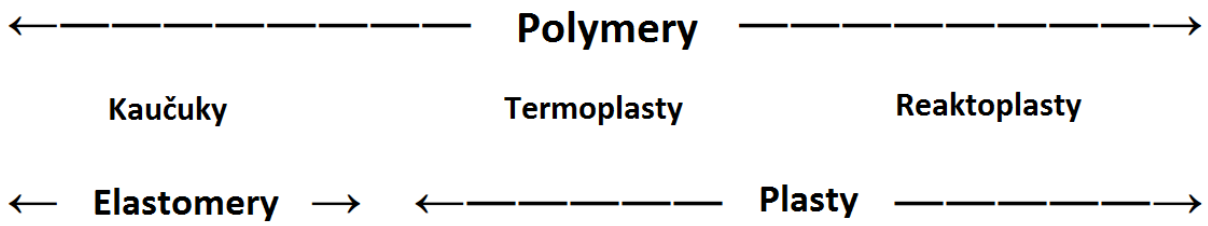
Obr. č. 3. Dělení kompozitů podle použité výztuže. a) částicový kompozit b)vláknitý kompozit c) laminátový kompozit, převzato z [10]

Vlastnosti kompozitních materiálů jsou dány výrobním postupem kompozitu, ale hlavně použitím vhodné matrice a výztuže, a tedy jejich vzájemné interakce. Nelze zobecnit vlastnosti kompozitů, avšak jak již je patrné, vyrábějí se za účelem zlepšení určité vlastnosti daného materiálu, přičemž výroba a vývoj určitého kompozitu může být zdlouhavá a finančně nákladná.

2.1 Polymery

Nejprve je nutné zmínit, co to je vlastně polymer. Jsou to přírodní nebo syntetické látky, v jejichž makromolekule se jako článek v řetězu mnohonásobně opakuje základní monomerní jednotka. Příkladem přírodních polymerů můžou být například bílkoviny, celulóza a kaučuk.

Polymery představují chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek [11]. Polymery se dělí na elastomery a plasty, jak lze vidět na Obr. č. 4.



Obr. č.4 Základní rozdělení polymerů, převzato z [8]

Elastomery jsou velmi snadno tvarovatelné a už při malém působení síly značně deformovatelné. Tato deformace je převážně vratná. Ze značně elastických elastomerů se vyrábí pryž, která je pro většinu lidí známá pod nespisovným označením guma.

Polymery nemají oproti většině pevných látek plynný stav, protože se materiál ničí při nižší teplotě, než je jeho bod varu.

Termoplasty i reaktoplasty jsou používané jako matrice polymerních kompozitů, či nanokompozitů. Polymery se vyrábí polymerací, polykondenzací a polyadicí. [11]

Polymerace je řetězová reakce, sloučeniny s násobnými vazbami, přičemž polymer má stejné chemické složení jako monomer a molekulová hmotnost roste lavinovitě. Jednotlivá stádia polymerace jsou: iniciace- rozvoj řetězce, propagace- růst řetězce a terminace- jeho ukončení. Řetězová polymerace se dále dělí na radikálovou, iontovou a iontově – koordinační. Těmito reakcemi se vyrábí následující polymery: Polyetylen, polypropylen, polyizobutylen, polystyren, polyvinylchlorid, polymetakrylát, polytetrafluoretylen.

Polykondenzace je pomalá stupňovitá reakce. Monomery nesou minimálně dvě funkční skupiny, které spolu reagují a odštěpují nízkomolekulární reakční zplodiny, např. voda, methanol, amoniak. Polykondenzát má tedy jiné chemické složení, než monomer. Polyamidy, polyestery, polykarbonáty, polyimidy, fenoplasty, polyestery a polysiloxany jsou vyráběny touto reakcí.

Polyadice probíhá obdobně jako polykondenzace s tím rozdílem, že neuvolňuje nízkomolekulární reakční zplodiny. Polyadicí se vyrábějí epoxidy a polyuretany. [11]

2.2 Polymerní matrice - pojivo

Matrice se dělí na keramické, kovové a polymerní. Kovová matrice má dobré fyzikální vlastnosti, jako je nehořlavost, vysokou elektrickou a tepelnou vodivost a vysoký koeficient tepelné roztažnosti. Kompozity s keramickou matricí se dají použít na místech, kde je vyžadována vysoká spolehlivost při vysokých teplotách. Avšak ze všech matric se nejčastěji používá polymerní. [8]

Pod pojmem matrice se rozumí materiál, který tvoří základní stavební prvek výsledného kompozitu, dává mu tvar a chrání vlákna před vlivy prostředí. Dalším úkolem matrice je přenos namáhání z vlákna na vlákno.

Polymerní matrice se dělí do tří skupin, termoplasty, termosety a elastomery. Co je pro kvalitní kompozit velice důležité, je zajištění dobré adheze (přilnavosti) na fázovém rozhraní matrice – vlákno. Z důvodu lepších fyzikálních a chemických vlastností mezi matricí a vláknem se musí na vlákno nejprve nanést apretace (obsahuje vazebné prostředky zvyšující adhezi mezi vlákny a matrice), která je vhodná pro určitý druh matrice. Je důležité, aby matrice měla vhodnou viskozitu a povrchové napětí, aby vlákno smočila úplně a bez bublin [12].

Termoplasty a reaktoplasty (termosety) mají rozdílné vlastnosti a způsoby výroby a mají také jinou strukturu. Termoplasty mají strukturu lineární a rozvětvenou, zatímco reaktoplasty mají strukturu prostorově síťovou.[13]

2.2.1 Reaktoplasty (termosety)

Termosety jsou plasty, které jsou převedeny do netavitelného a nerozpustného stavu účinkem tepla, záření nebo katalyzátoru. Dodávají se ve formě tekutých látek – pryskyřice. Po smísení s tvrdidlem a jejich následným zahřátím dojde ke tvrdnutí tohoto plastu. Tento proces je nevratný. To znamená, že při dalším zahřívání látka nebude již mít medovitou strukturu pryskyřice, ve které byla dodávána, protože původní molekuly byly pospojovány kovalentními vazbami a vytvořily tak hustou síťovou strukturu.[12]

Reaktivní pryskyřice jsou skupinou termosetů, které se nejčastěji používají jako pojivo při výrobě kompozitů. Jsou to kapalné nebo tavitelné pryskyřice, které se vytvrzují samostatně, nebo za pomoci tvrdidel.

Nejdůležitější typy reaktivních pryskyřic:

Nenasycené polyesterové pryskyřice- skládá se z jedné nebo více složek. Nenasycená karbonová kyselina a alkohol, který je většinou vícemocný. Pryskyřice je rozpuštěna v monomerním rozpouštědle, se kterým je kopolymerizovatelná. Díky nízké viskozitě, snadnému smáčení vláken, rychlému vytvrzování a to při nízké ceně se UP-R velmi často používají pro výrobu polymerních kompozitů.

Vinylesterové nebo **fenakrylátové** pryskyřice z fenylových nebo fenylenových derivátů – jako koncovou skupinu řetězce mají kyselinu akrylovou. Pryskyřice je rozpuštěna v monomerním rozpouštědle, se kterým je kopolymerizovatelná.

Epoxidová pryskyřice – je bezbarvá nebo nažloutlá látka, která obsahuje více než jednu epoxidovou skupinu. Vyniká výbornou adhezí k řadě materiálů, chemickou odolností, tvarovou stálostí a svými mechanickými a elektrickými vlastnostmi. Velmi často je to používaná matrice do polymerních nanokompozitů. Je schopna pracovat ve velkém rozsahu teplot. Epoxidová pryskyřice hraje velkou roli v průmyslu s elektronikou, používají se také do transformátorů, motorů, rozvaděčů, průchodek, chrání elektrické komponenty od zkratu, prachu a vlhkosti.

Fenolické pryskyřice – vyrábějí se kondenzací fenolů a vodných roztoků aldehydů.

Metakrylátové pryskyřice – vyrábějí se z polymerovatelné směsi polymerních a monomerních esterů kyseliny metakrylové.

Izokyanátové pryskyřice – obsahují dostatečné množství izokyanátových skupin potřebných pro vytvrzení. [7]

2.2.2 Termoplasty

Termoplasty jsou za normální teploty pevné látky, při zahřátí na teplotu tání se dají tvarovat, ohýbat, táhnout, lisovat a vyfukovat. Po zahřátí na teplotu většinou okolo 200 ºC se stávají látkou tekutou a dají se poté zpracovávat dalšími technologiemi, jako je například vstřikování. Poté co se plasty ochladí v teplotním intervalu charakteristickým pro daný plast, přemění se na pevné látky a jejich vlastnosti se už nemění. Tento proces je opakovatelný.[11] V příloze A jsou vidět rozdíly mezi termoplastem a reaktoplastem.

Hlavními zástupci termoplastů jsou: polystyren (PS), polyetylen (PE), polyamid (PA), polykarbonát (PC), polyetyléntereftalát (PET), polypropylen (PP), polymetylmetakrylát (PMMA).

2.3 Plnivo

Plnivo dělíme na částicové a vláknité a vrstvené (laminátové).

2.3.1 Vlákna

Vlákna mají za úkol vyztužit matrici a tedy zvýšit pevnost a tuhost kompozitu. Musí být splněné následující podmínky.

- Vyztužující vlákna musí být pevnější než matrice
- Vyztužující materiál musí mít vyšší tuhost než matrice
- Matrice se nesmí porušit dříve než vlákno [7]

Důvod, proč se vlákna používají jako konstrukční prvky, vychází ze čtyř paradoxů:

Paradox pevného materiálu

Skutečná pevnost materiálu je podstatně nižší, než je pevnost zjištěná empiricky.

Paradox vláknité struktury

Materiál ve formě vlákna má mnohonásobně vyšší pevnost, než stejný materiál v kompaktní formě. Čím je vlákno tenčí, tím je jeho pevnost vyšší.

Většina vláken je vyráběna o průměru cca 14 μm. Tenčí vlákna není vhodné vyrábět z důvodu jejich možného průniku do plic, kde mohou působit jako karcinogeny. Čím je vlákno tenčí, tím větší má pevnost v tahu.

Paradox délky zatížení

Čím kratší je zatěžovaná část, tím vyšší je jeho naměřená pevnost. V kompozitu je použito velmi mnoho vláken, a čím je vlákno kratší, tím je u něj menší pravděpodobnost výskytu poruchy. Rovnoměrným rozložením vláken v kompozitu lze dosáhnout lepšího rozložení tlaku na vlákna, čímž se místní poruchy projeví mnohem méně.

Paradox kompozitního materiálu

Kompozitní materiál jako celek může převzít napětí, které by jeho slabší složku porušilo. Od pevnější složky kompozitu může převzít vyšší podíl její teoretické pevnosti, než kdyby byla namáhána samostatně. [7]

Paradox platí při zatížení celého kompozitu tahem, při zatížení tlakem, ohybem, nebo smykem nemohou často jednotlivé složky kompozitu převzít svůj podíl na přenosu porušujících sil, zejména pokud nemohou zachovat při zatížení své geometrické uspořádání. [7]

Jako výztuž pro polymerní matrice se používají následující vlákna:

Textilní skleněná vlákna jsou amorfní. Jejich vlastnosti jsou v podélném i příčném směru shodné [11]. Mají průřez 3,5 až 24 μm. Jsou výborným elektrickým izolantem, mají vysokou pevnost v tahu, nízký modul pružnosti. Lze se setkat s několika typy sklovin, které mají upravené vlastnosti pro dané použití. Je to E-sklovina (electrical), S – sklovina (strength) a C-sklovina (chemical). Ze skleněných vláken se také zhotovují izolace proti žáru nebo chemickým vlivům ve formě rohoží (soudržnost je zajištěna lisováním nebo prošíváním vrstvy vláken) a hadic, stuh a šňůr. [14]

Uhlíková vlákna jsou krystalické látky. Uhlíkové vlákno je název pro dlouhý, tenký pramen materiálu o průměru 5–8 μm složeného převážně z atomů uhlíku. Atomy uhlíku jsou spojeny dohromady v mikroskopické krystaly, které jsou více méně orientovány paralelně k dlouhé ose vlákna. Prekurzor je surovina používající se pro výrobu uhlíkových vláken. Asi 90% uhlíkových vláken je vyrobeno z polyakrylonitrilových vláken (PAN). [14] Mají široké uplatnění v dopravním průmyslu, díky jejich střednímu až extrémně vysokému modulu pružnosti a to v závislosti na výrobě.

Polymerní (především aramidová) vlákna musí mít pro kompozitní konstrukce srovnatelnou pevnost a tuhost se skleněnými vlákny. Jsou to vlákna odolná při vysokých teplotách k 400 ºC. Pod značkou Kevlar jsou vyráběna vlákna s velmi vysokou pevností v tahu a to za nízké hmotnosti.[14] Jak je obecně dobře známo, z kevlaru se vyrábí neprůstřelné vesty.

V tabulce č. 2 si lze všimnout rozdílných hodnot různých vláken v modulu pružnosti a v pevnosti v tahu. Výběr vlákna závisí na jeho požadované vlastnosti v závislosti také jeho ceně.

Tab. č. 2 vybrané mechanické vlastnosti jednotlivých typů vláken [9]

Materiál	Modul přužnosti v [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]
Skleněné vlákno typu E	73	2500
Sklovina E	73	100
Uhlíkové vlákno	230 až 950	2000 až 6000
Polykrystalický grafit	10	20
Keramické vlákno SiC	300	3000
SiC monolitický	410	500
UHMW polyethylenové vlákno	90 až 170	3000
Lineární polyethylen	0,4	26

2.3.2 Spojení matrice- vlákno

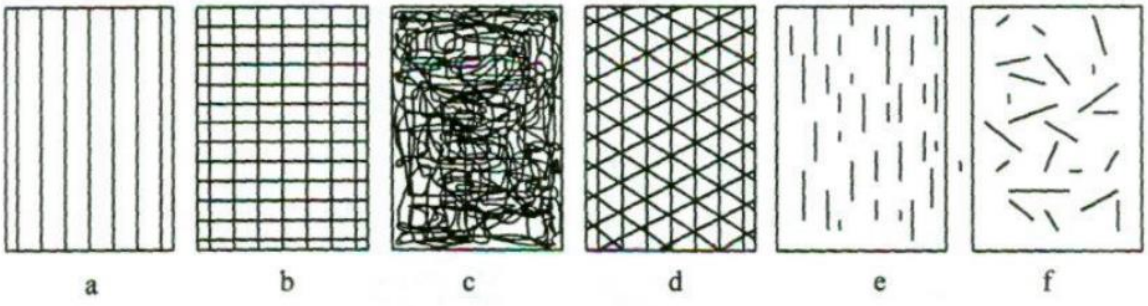
Spojení plniva z matricí kompozitu je velmi důležitým krokem. V dnešní době se používají technologie na rozptýlení plniv v polymerní matrici během zpracovatelského procesu. Míchání probíhá v jednošnekových, či vícešnekových strojích. Dosažení optimálních vlastností kompozitu lze pouze tehdy, podaří-li se převést všechny působící síly na vlákna. Proto je třeba zajistit výborné spojení mezi vláknem a matricí, tzv. adhezi. Většina polymerů je svým chemickým složením jiná, než je složení vláken, proto je nutné na vlákna použít apreturu. Apretura je mezivrstva mezi vláknem a matricí, která se vyrábí převážně z organosilanů. [7]

2.3.3 Vláknové kompozity

Vláknové kompozity lze dělit na:

- **jednosměrná** (orientace vláken v jednom směru)
    - s krátkými vlákny (poměr stran je menší než 100)
    - s dlouhými vlákny (poměr stran je větší než 100)
- **vícesměrná**
    - s krátkými vlákny (l/d < 100)
    - s dlouhými vlákny (l/d > 100)

Na Obr. č. 5 lze vidět příklady uspořádání vláken v matrici. Na (a) a (e) jsou vlákna orientována v jednom směru na ostatních subobrázcích lze vidět strukturu mnohosměrnou.



Obr. č. 5 Příklady uspořádání vláknové výztuže v kompozitech: (a) jednosměrné uspořádání, (b) tkanina, (c) rohož, (d) víceosá výztuž z kontinuálních vláken, (e) krátká vlákna jednosměrně orientovaná, (f) krátká vlákna s nahodilou orientací, převzato z [14]

Plasty vyztužené vlákny obsahují 3,5 až 24 μm silná vlákna z uhlíku, skla, nebo aramidu a matrici mají z termosetu nebo termoplastu. U vyztužených plastů se v mnoha případech požaduje cílené vyztužení ve směru namáhání, takže výsledkem je anizotropní materiál, což je takový materiál, který vykazuje v různých směrech jiné vlastnosti. [7]

Nejčastěji jsou používané vyztužené plasty ze směsi polyesterových, vinylesterových pryskyřic nebo skleněných vláken. Většina vyztužených plastů je uspořádána vrstevnatě, tzv. lamináty. Tento materiál má řadu výhod i nevýhod, které rozhodují o jeho uplatnění na trhu.

2.4 Částicové kompozity s polymerní matricí

Anorganické částice jsou většinou výztuží pro polymerní matrice. Částicový kompozit má oproti polymeru větší tvarovou stálost za tepla, větší tepelnou vodivost, menší smrštění a menší tepelnou roztažnost. Do kompozitů se používají minerály, které jsou namleté na částice v řádu milimetrů. Složením jsou to především hlinitokřemičitany (mastek, kaolin), vrstevnaté hlinitokřemičitany (slídy) a uhličitany (vápenec a těživec). Pro zlepšení kluzných vlastností a otěruvzdornosti je možno kombinovat kovové částice bronzu s částicemi grafitu, sulfidu molybdenu nebo polytetrafluoretylenu. Díky vysokému podílu anorganických částic mají polymery sníženou hořlavost. Polyolefiny (PE a PP) při použití částic $Mg(OH)_3$ nebo $Al(OH)_3$ jako výztuže jsou samozhášivé, díky expozici plamenu se z hydroxidu uvolňuje chemicky vázaná voda [15]

2.5 Užití polymerních kompozitů

V elektrotechnice se kompozitní materiály využívají kvůli jejich vynikajícím mechanickým, tepelným a elektrickým vlastnostem. Jsou využívány především v elektroizolačních systémech elektrických strojů a přístrojů. Používají se při výrobě izolátorů a izolačních součástek a ve slaboproudé elektrotechnice jako konstrukční prvky. [15]
Kompozity se dále dělí na dvousložkové a třísložkové.

Dvousložkové kompozitní materiály se skládají z nosné složky a pojiva**.** Jsou vyztužené papírem a textilní nebo skelnou tkaninou. Používají v slaboproudých aplikacích, jako konstrukční prvky desek plošných spojů. V silnoproudé elektrotechnice jsou dvousložkové kompozity využívané jako plošné a profilové izolanty, podpěrné kruhy vinutí statorů, kryty elektrických točivých strojů, drážkové klíny, zhášecí komory vypínačů nebo podklínové podložky. V tomto kompozitu je papír, textilní či skelná tkanina výztuží. [16]

Třísložkové kompozitní materiály

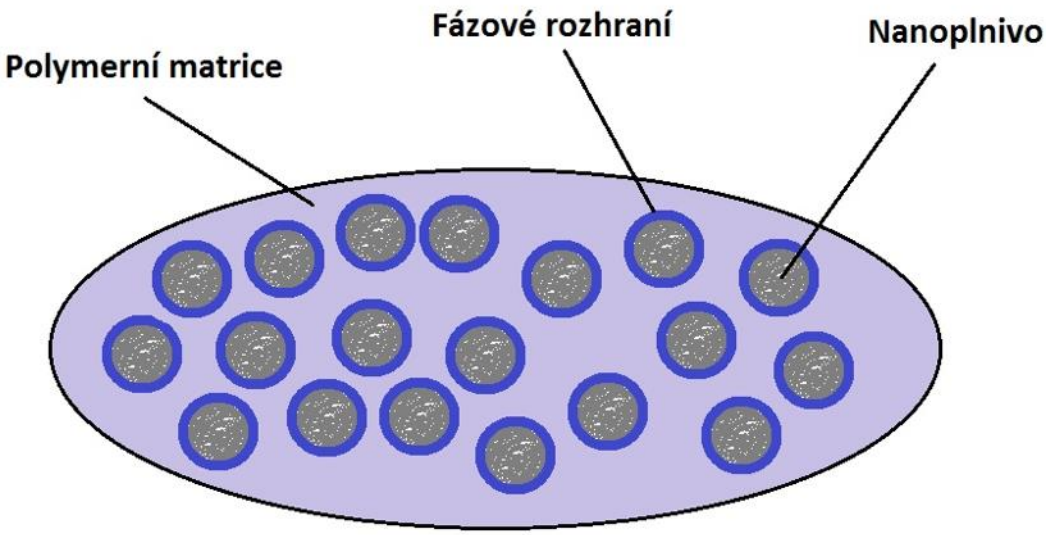
Izolační systémy elektrických točivých strojů jsou velmi často vyráběny právě z třísložkového kompozitu. Tyto kompozity se používají při výrobě ohnivzdorných pásek na ovíjení speciálních kabelů. Jejich výhodou je, že fungují i po shoření plastového obalu. Z důvodu zlepšení výkonu stroje je třeba vylepšit dielektrické, chemické a tepelné vlastnosti, odolnost proti ozonu, statickému a dynamickému namáhání.
Třísložkový kompozit se skládá z:

- nosné složky, která určuje mechanické vlastnosti izolačního systému (bavlněná tkanina, polyetylenaftalátová (PEN) tkanina, polyetylentereftalátová (PET) tkanina, papír, polyesterové rouno, polyimidová fólie, skleněná tkanina)
- pojiva, které zajišťuje propojení všech složek kompozitního materiálu, závisí na něm výsledná tepelná třída izolačního systému (epoxidová, silikonová, polyesterová pryskyřice)
- dielektrické bariéry, která zabezpečuje velkou výslednou elektrickou pevnost daného kompozitu (slídový papír) [16]

Tyto kompozity splňují svůj účel, avšak v mnoha aplikacích mají stále rezervy a vývoj lepších kompozitů se dostal téměř na hranici technických možností, proto je zde snaha o vytváření nových materiálů. Aktuálním trendem v elektrotechnice, ale i napříč technickými odvětvími jsou nanomateriály, o kterých bude psáno v následující kapitole.

3 Nanokompozity a jejich užití

Polymerní nanokompozity jsou definovány jako polymery, které obsahují nanoplnivo v řádu nanometrů, které je homologně dispergováno, a to při nízkém procentu hmotnosti nanoplniva (wt%) ku celkové hmotnosti polymeru. Obecně nanokompozity obsahují tři hlavní složky: matrice, plnivo a interakční zóna [17]. Na Obr. č. 6 je zobrazen zjednodušený obrázek nanokompozitu. Nanoplniva jsou rozděleny do tří skupin v závislosti na jejich rozměru. Montmoritové nanojíly patří do skupiny jedno-rozměrných nanoplniv, zejména z důvodu jejich nanoskopické povahy pouze v jedné dimenzi. Dvou-dimenzionální nanoplniva jako jsou uhlíkové nanotrubičky, vykazují nanoskopický charakter ve dvou dimenzích. Sférické (kulovité) částice jako je oxid křemičitý, oxid titaničitý a oxid hlinitý vykazují nanoskopický charakter ve třech dimenzích, a proto jsou tedy označovány jako tři-dimenzionální nanočástice. Zóna interakce, také známá jako fázové rozhraní je oblast mezi matricí a plnivem, tato zóna se pokládá za klíčovou úlohu, která vede k unikátním vlastnostem nanokompozitů.



Obr. č.6 popisuje jednotlivé složky nanokompozitu, převzato z[3]

V běžných kompozitech musí být přidáno mnoho (běžně i více než 50 %) mikroplniva do polymerní matrice. Z důvodu přidání tak velkého množství mikroplniva do polymeru se výrazně změní materiálové vlastnosti samotného polymeru. Nanokompozity obsahují velmi malé množství (méně než 10 %) nanoplniva v polymerní matrici. Díky tomu, si je schopen polymer ponechat své přirozené vlastnosti, ale zároveň se projevují unikátní vlastnosti na fázovém rozhraní, ve kterém nanoplnivo chemicky i fyzicky reaguje s polymerní matricí.[3] Výsledkem jsou vlastnosti nanokompozitu, které nepatří ani do atomového, ani do

makroskopického rámce, tyto vlastnosti nanočástic se v tomto měřítku řídí kvantovou fyzikou.[10]

Nanokompozity se od kompozitů liší ve třech oblastech. Jak již bylo zmíněno, nanokompozity se liší od kompozitů, procentuálním použitím plniva. Dále se liší velikostí částic, nanokompozity mají částice v řádu nanometrů, mikrokompozity v řádu mikrometrů, čím menší jsou částice, tím více se jich do určitého objemu vejde. Nanoplniva mají mnohem větší povrch než běžná plniva. Z těchto třech odlišností vyplývá výrazná změna vlastností mezi nanokompozity a mikrokompozity.

Ve zdroji [3] se uvádí, že některé nanokompozity mají potenciál zlepšit mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti zároveň, zatímco přidání mikročástic do kompozitu zlepšuje mechanické a tepelné vlastnosti, ale jen velmi zřídka vylepšuje elektrické vlastnosti. Příkladem může být zmenšení průrazného napětí po přidání mikroplniva.

3.1 Nanočástice a jejich využití v elektrotechnice

Existují různé typy komerčně dostupných nanočástic, které jsou používány při výrobě polymerních materiálů k vylepšení jejich vlastností. V závislosti na tom, jaké vlastnosti jsou modifikovány, je důležité vybrat vhodné nanoplnivo a polymerní matrici. Nanokompozit je třeba testovat a určit, kolik nanoplniva je pro zlepšení určité vlastnosti nejvhodnější. [18]

Pro elektrotechniku se používají pro zlepšení elektrických vlastností, ale často také pro vylepšení tepelných a mechanických vlastností.

Nanoplniva lze rozdělit do 4 skupin:

- Silikonové oxidy
- Oxidy kovů, hydroxidy (oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid manganičitý, oxid zinečnatý)
- Nanojíly
- Uhlíkové materiály

3.1.1 Silikonové oxidy (nanosilikáty)

Oxid křemičitý (SiO_2) vyniká tvrdostí, kterou si je schopný udržet po dlouho dobu. Sám nebo v kombinaci s oxidy kovů vytváří tzv. silikáty. V přírodě se běžně vyskytuje jako písek a je také základní složkou skla. Vyskytuje se velmi hojně v zemské kůře. Oxidy kovů jsou často používány k vytvoření dielektrického nanostrukturního materiálu.[18]

Vznik:

Oxid křemičitý se vyráběl v padesátých letech minulého století hydrolýzou metalických oxidů za vysoké teploty, jejímž výsledkem jsou velmi jemné částice oxidu. Tento proces se používá i při velkovýrobě oxidu hlinitého a oxidu titaničitého. Oxid křemičitý se v této podobně prodává dodnes pod označením AEROSIL.[18]

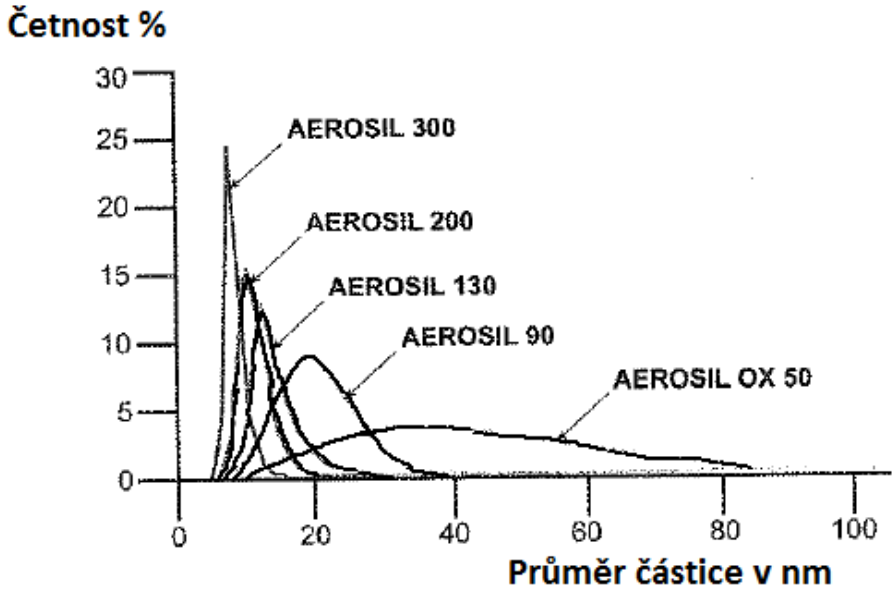
Za poslední desetiletí se syntéza nanočástic oxidu křemičitého výrazně vylepšila. V dnešní době jsou nanočástice vysoce kompatibilní s cílovou matricí a lze je získat pomocí sol-gel procesu. [2]

Toto nanoplnivo je běžně užíváné v termoplastických i reaktoplastických izolačních materiálech s hustotou od 1-20 % v závislosti na typu polymerní matrice (hydrofobní/hydrofilní).

Vlastnosti:

AEROSIL je vysoce disperzní, amorfní a velmi čistý oxid křemičitý, který je vyráběn hydrolýzou silikonového tetrachloridu v plamenu kyslíkovodíku za vysoké teploty. Je to bílý, kyprý prášek tvořený z kulově tvarovaných částic. AEROSIL má různě veliké částice, pod obchodním označením lze najít AEROSIL 50-380, kde velikost primárních částic je u AEROSILU 380 cca 7 nm a u AEROSIL OX 50 cca 40 nm. AEROSIL nemá jasně definovanou velikost částic, částice jsou uvedeny, podle procentuálního zastoupení daných velikostí. To znamená, že např. AEROSIL 90 má velikost částic od cca 10 nm do 40 nm. Toto je demonstrováno na Obr. č. 7.

Velikost povrchu částic si lze představit tak, že 20 gramůAEROSILU 200 (s průměrnou velikostí primárních částic 12 nm) má stejnou plochu jako fotbalové hřiště. AEROSIL obsahuje pouze amorfní oxid křemičitý. Krystalizace nastane pouze za tepelných úprav. Při teplotě 1200 ºC se začne spékat a stane se z něj sklo. AEROSIL je téměř nerozpustný ve vodě i v kyselinách, nicméně se rozpouští v silných zásadách a formuje tak silikáty. [2]



Obr. č. 7 Rozložení velikosti částic v různých druzích AEROSILU, převzato z [2]

Užití:

- Poškrábání a odření odolné materiály, průhledné materiály
- Výjimečná tuhost a tvrdost
- Snížená tepelná roztažnost
- Vylepšená tepelná izolace
- Zlepšená tepelná vodivost
- Vyšší bod T_g – možnost většího rozsahu provozních teplot

3.1.2 Oxidy kovů, hydroxidy

Jsou často používané jako nanoplniva pro vytvoření dielektrického nanostrukturního materiálu. Mají elektricky izolační chování a můžou být jednoduše dispergovány díky jejich hygroskopické povaze. Jsou využívané především v polárních polymerech, např. epoxidové pryskyřice, guma, ethylen-vinylacetátový kopolymer (EVA).[2]

Oxid titaničitý (TiO_2) je přírodně se vyskytující oxid titanu a vyskytuje se v několika krystalických modifikacích, rutil, brookit a anatas. Používá se jako nanopřísada pro epoxidové pryskyřice. Jako nanoplnivo může být produkováno ve whiskerech a sférických částicích. Užívá se jako nanopřísada do některých polyolefinů a epoxidových pryskyřic. Je to aplikačně nejčastěji používaný anorganický materiál ve formě nanočástic, nanodrátů, a povlaků třídimenzionálních částic.[2,4]

Oxid titaničitý pod technickým označením P25 má průměrnou velikost primárních částic cca 21 nm a plochu cca 50 m^2/g, má tedy mnohem jemnější strukturu než běžný oxid titaničitý, který je běžně průmyslově vyráběný (0,3 μm).

Vlastnosti:

TiO_2 P25 se osvědčil jako přísada ke zlepšení stability teploty vulkanizovaného silikonového lepidla (těsnění). Oxid titaničitý P 25 může nabídnout dlouhodobě stálou teplotu za vysokých teplot. Přispívá také ke zlepšení retardantů hoření (i ve velmi malém množství). Oxid titaničitý P25 se dá potenciálně využít ve vysokonapěťových izolačních materiálech, pro substráty integrovaných obvodů, tonery, fluorescenční trubky, UV opalovací krémy a polystyren.

Oxid hořečnatý (MgO) je tvořen iontovou vazbou mezi hořčíkem a jedním atomem kyslíku. Díky jeho hygroskopické povaze je třeba zajistit ochranu před vlhkostí. Je užíván pro polyetyleny s nízkou hustotou (LDPE- low-density polyethylene).

Oxid hlinitý (Al_2O_3) je získáván pomocí Bayerova procesu z bauxitu. Nanočástice Al_2O_3 se vyrábí sol-gel procesem a plazmovou depozicí. Pro nanokompozity se užívá oxid hlinitý typu C, který má průměrnou velikost primárních částic cca 13 nm a plochu 100 m^2/g.

Užití:

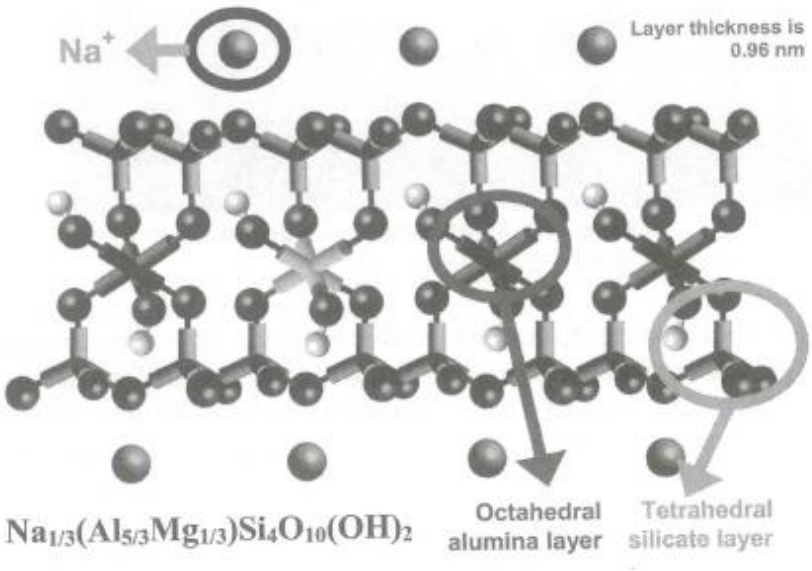
produkce nitridu hliníku, inkoustový papír, tisknutí za pomocí přenosu tepla, izolace kabelů, izolátory vysokého napětí, průhledný coating, akrylátová suspenze obsahující barvivo, pájce rezistentní masky, coating železa, tepelně izolující směsi, práškový coating.

Oxid zinečnatý (ZnO) Jedná se o levný materiál, čistě bílé barvy. Tento prášek je široce používán jako přísada do řady materiálů a produktů včetně plastů, keramiky, baterií, retardantů hoření, skla a gumy, atd. Chová se jako polovodič typu n a vykazuje velkou elektronovou mobilitu a luminiscenci, proto se komerčně využívá pro výrobu elektronických součástek, jako jsou LED diody a tranzistory. ZnO se nejčastěji se vyrábí metodou VLS (Vapor-liquid-solid) Jako matrice pro nanokompozit se často využívá LDPE. [2,4]

3.1.3 Nanojíly

Nanojíly jsou důležité částice pro řadu aplikací. Bentonit je přírodní nanojíl, který pochází z usazeného vulkanického popela. Jeho věk se odhaduje na 85 milionů let [1]. Nanojíly patří do skupiny filosilikátů, takzvaných vrstvených silikátů. Silikát – křemičitan je směs složená především z křemíku a kyslíku, které formují čtyřstěnnou (tetraedrovou) strukturu. Protože každý tetraedr má nadbytek elektrického náboje, silikát musí mít náboj

vykompenzován kationty nějakého kovu (Fe, Mg, K, Na a Ca). Tyto kovy jsou též čtyřstěnné. Filosilikáty dále obsahují osmistěnný oxid uhličitý, vázaný s třemi čtyřstěnnými silikáty. Vrstvená struktura montmorillonitu (MMT) se získá částečnou substitucí tří valenčních kationů hliníku, za dvojmocný kationt hořčíku. Přebytek negativního náboje je vyrovnán v mezivrstvě hydratovanými ionty Na^+ a Ca^+. MMT, hectorit a saponit jsou nejběžnější vrstvené silikáty využívané jako NC izolační materiály. Na Obr. č. 8 je zobrazena jedna vrstva montmorilonitového nanojílu. [18]

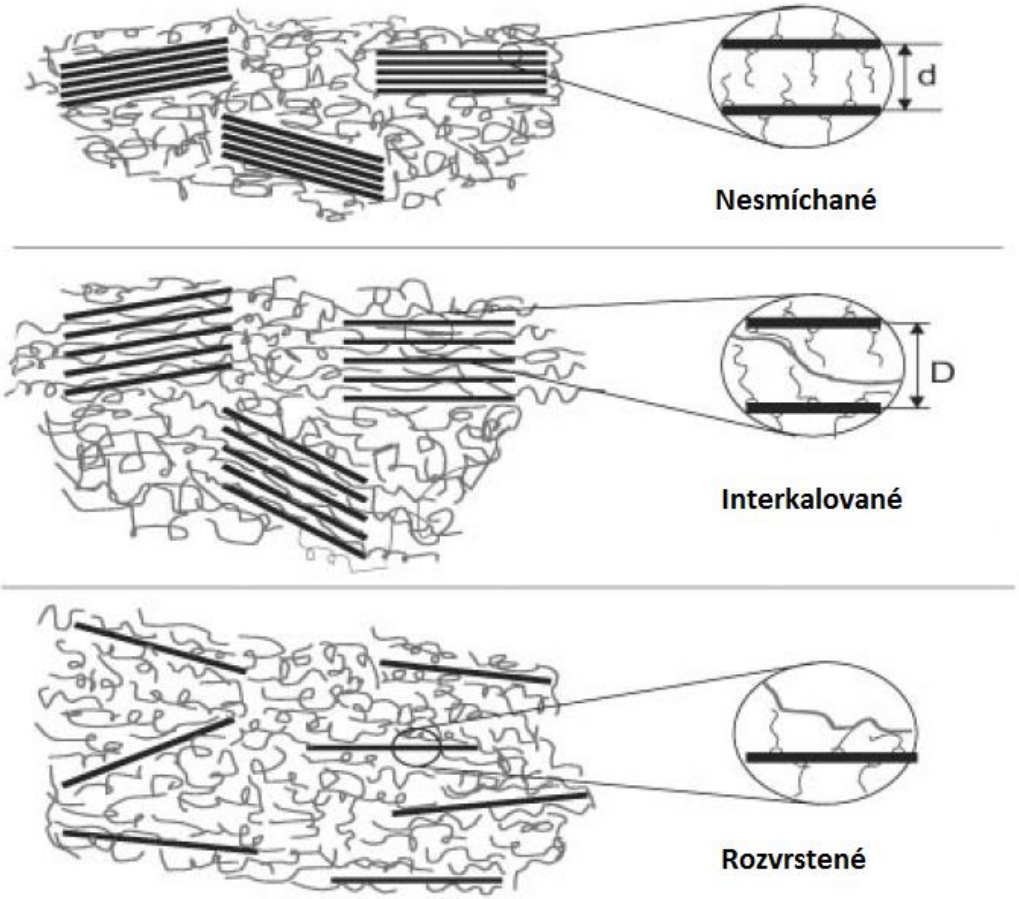


Obr. č.8 Chemická struktura montmorilonitového nanojílu, převzato z [2]

Výroba polymer-jílového nanokompozitu je závislá na skupenství polymeru. Používá se několik metod, jak vhodně dopravit nanojíl do matrice polymeru a to in situ polymerace, melt blending a solution blending.

Fáze výroby polymer-jílových nanokompozitů se dělí do tří skupin: nesmíchané, interkalované a rovnoměrně rozmístěné (exfoliované) [18,19]. Pro některé aplikace je dostačující fáze interkalace (kde se vrstvy jílů od sebe oddálí na 1,5 - 12 nm), ale nejvíce požadované jsou rovnoměrně a směrové odlišně rozmístěné nanočástice v polymerní matrici. Fáze exfoliace je dosaženo při plnění menším než 3 %. Nesnadné disperze užití nanojílů ztěžuje a může ovlivnit vlastnosti kompozitu. Obecně u všech typů nanočástic je kvalitní disperze v matrici nemalým problémem, avšak právě u jedno-dimenzionálních nanočástic, jako je právě nanojíl, je tento problém větší, než u tří-dimensionálních částic, jako jsou silikonové oxidy [3].

Z Obr č. 9 jsou patrné fáze propojení nanojílu s polymerní matricí, kde v a) se částice shlukují a nedochází tak k propojení s matricí, zatímco v c) jsou částice homologně dispergovány.



Obr. č. 9 a) nesmíchané b) částečně propojená vrstva nanojílu s polymerní matricí c) plně propojené nanoplnivo s matricí, převzato z [18]

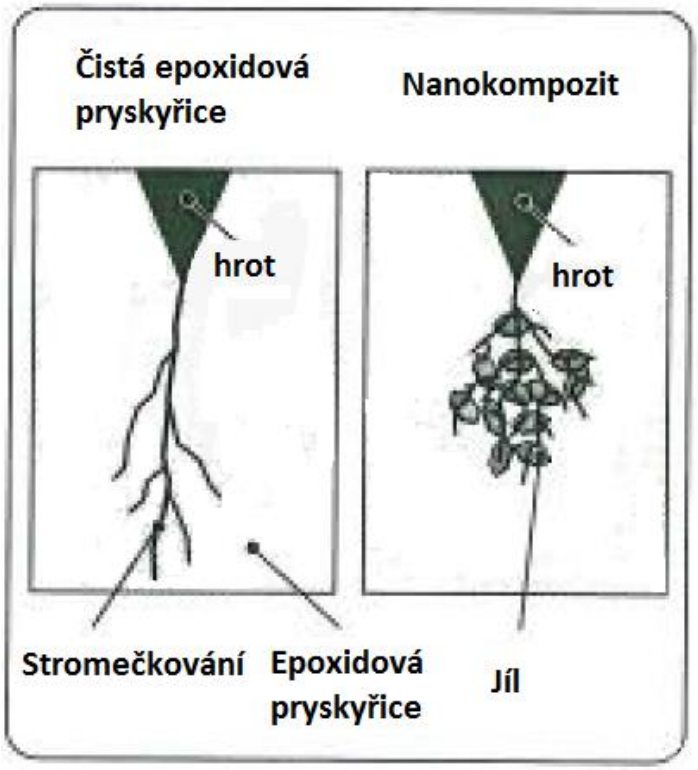
Vrstvené silikáty jsou hydrofilní materiály, musí být zhotoveny hydrofobně, aby byly kompatibilní s většinou polymerů, jako jsou polyolefiny, polyetyleny a polypropyleny. [3,18]

Elektrické vlastnosti:

Odolnost proti částečným výbojům byla zhodnocena ve zdroji [20]. Základní polymer a nanokompozit byly narušovány částečným výbojem pomocí elektrodového systému. Povrchová drsnost se snižovala se zvyšujícím se podílem jílu v nanokompozitu. Základní polyamidový polymer postupně degradoval, zatímco v nanokompozitu se dostal nanojíl odolnější proti částečným výbojům na povrch, a chránil tak polyamid před částečnými výboji. Proto lze tvrdit, že odolnost proti částečným výbojům je větší v polyamido-jílovém kompozitu, než v čistém polyamidu.

Doba do průrazu izolačního materiálu je zdvojnásobená po přidání nanojílu do epoxidové pryskyřice. Nanokompozit byl tvrzen anhydridem karboxylových kyselin a bylo přidáno 5 hmotnostních procent modifikovaného nanojílu alkylo-amonnými ionty.

Elektrické stromečkové výboje jsou v nanokompozitu mnohem více rozvětvené oproti čisté epoxidové pryskyřici, kde šíření je tohoto výboje více přímé. Toto je lépe ilustrováno na Obr. č. 9.



Obr. č. 10 Zpomalování stromečkování v nanokompozitu oproti čisté pryskyřici, převzato z [18]

Zdá se, že rozdíl v šíření stromečkového výboje ovlivňuje chování schopnosti průrazu materiálu. V nanokompozitu se šíří stromečkový výboj pomaleji, protože elektrické pole kolem rohů větví stromečkového výboje je menší, což způsobuje delší dobu průrazu.

Nanojíly se také přidávají do retardantů hoření, protože jsou méně nehořlavé a méně jedovaté. Používají se polystyren-jílové kompozity.[4,18]

Užití:

O tyto materiály je velký zájem v oblasti elektrických izolací. Jsou používané k vylepšení elektrických vlastností, především k minimalizaci akumulace prostorového náboje a zlepšení elektrické pevnosti, odolnosti proti erozi při částečných výbojům a dále díky jejich tepelným a mechanickým vlastnostem [2,18].

3.1.4 Uhlíkové nanotrubice (CNT)

CNT jsou alotropy uhlíku, které jsou tvořené hexagonální sítí atomů uhlíku. Tyto atomy tvoří válec s průměrem okolo 1 nm a délce mezi 100 - 10000 nm. CNT poskytují výjimečné mechanické a tepelné vlastnosti. Mohou být vodiči, polovodiči, či izolanty, a to v závislosti na jejich chiralitě. [18]

CNT se snadno shlukují dohromady, což vede ke špatné disperzi CNT v polymerní matrici. Kompozit se stane vodivým, pokud jsou uhlíkové nanotrubice ve vzájemném kontaktu, proto jsou většinou vyžadovány jejich povrchové změny. Tato modifikace povrchu může navíc vylepšit kompatibilitu mezi uhlíkovými nanotrubicemi a polymerní matricí. [18]

Výroba:

Bylo vyvinuto několik metod pro přípravu CNT, organická úprava a in situ polymerizace CNT se speciálními organickými molekulami. Uhlíkové nanotrubice mohou být vyrobeny obloukovým odpařováním, laserovou ablací, pyrolýzou a elektrochemickými metodami. V roce 1993 byla experimentálně objevena jednostěnná uhlíková nanotrubice, ale tato syntéza byla zdokonalena až v roce 1996. Tato metoda zahrnuje laserové vypařování grafitu. Tento proces nabídl významné možnosti pro kvantitativní a experimentální studie uhlíkových nanotrubic.

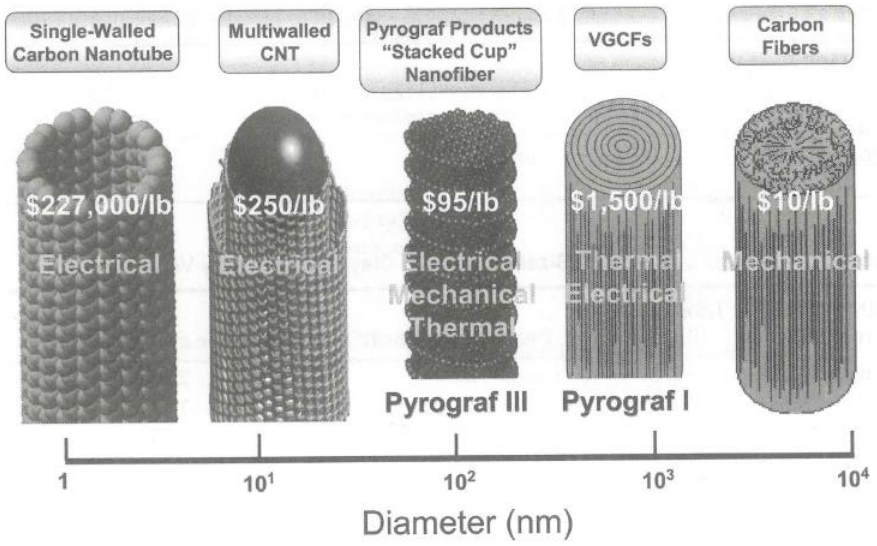
Uhlíkové nanotrubice jsou výborným kandidátem pro tuhé a robustní struktury, protože vazba mezi dvěma atomy uhlíku v grafitu je jedna nejsilnějších v přírodě. Z dat z elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že uhlíkové nanotrubice jsou flexibilní a nezlomí se při ohybu. Tepelná vodivost individuálních uhlíkových nanotrubic je mnohem vyšší, než vodivost grafitu. CNT mají velmi široké spektrum užití. Dají se využít pro: skladování vodíku a jiných plynů, biologické buňkové elektrody, v elektronice a mechanických zařízeních o rozměrech v řádech nanometrů, hroty skenovací sondy, elektronická balení, komponenty pro mikroobvody, skladování energie v superkapacitorech a palivových článcích, snímače průtoku a samozřejmě nanokompozity. V polymerech pro použití v elektrotechnice mohou být CNT užity ke zhotovení polovodičových nanostrukturálních materiálů se zlepšenou vodivostí.[2,18]

Rozdělení:

Uhlíkové nanotrubice mohou být rozděleny do tří skupin. Single-wall (jednostěnné), multi-wall (vícestěnné) a small diameter (malý průměr). Single-wall nanotrubice mají průměr 1 nm a délku v mikrometrech, multi-wall nanotrubice mají vnitřní průměr od 2-10 nm a vnější od 10- 70 nm s délkou cca 50 μm. Small diameter nanotrubice mají průměr 3,5 nm a mají od jedné do tří stěn.

3.1.5 Uhlíková nanovlákna (CNFs)

Uhlíková nanovlákna jsou v páře pěstovaná uhlíková vlákna, která jsou nesouvislá vlákna uhlíku, vyráběna v plynném skupenství pyrolýzou uhlovodíků. Kvůli velikosti, zlepšení výkonu a ceně produktu jsou CNFs vyplněna sazemi a fullereny. Cena uhlíkových trubic je dána především jejich velikostí, jak můžeme vidět na Obr. č. 11.



Obr. č. 11 porovnání velikosti a ceny uhlíkových nanotrubic a nanovláken, převzato z [18]

Uhlíková nanovlákna mají transportní a mechanické vlastnosti, které se blíží teoretickým hodnotám jednokrystalického grafitu, podobnému fullerenům. CNF mohou být zhotoveny ve vysokém objemu za nízkou cenu, dokonce nižší než je cena běžných uhlíkových vláken. Uhlíková nanovlákna jsou dělána ve stejném objemovém množství, kde mají cenu za 1 kg srovnatelnou s cenou E-skla, přičemž mají vlastnosti, které překonávají vlastnosti těchto skel. Vlastnosti mají CNF stejné či lepší, než mnohem nákladnější klasická uhlíková vlákna.[2]

Výroba:

Uhlíková nanovlákna jsou vyráběna pyrolytickým rozkladem metanu za přítomnosti částic katalyzátoru na bázi železa a to při teplotách nad 900 ºC. Práškový katalyzátor o hmotnosti 100 mg je vložen do keramické misky, která je umístěna v křemíkové trubici umístěné ve výhni. Katalyzátor je redukovaný v rozředěném proudu vodíku a helia za teploty 600 ºC, tím se rychle dostavuje požadovaná tepelná reakce. V dalším kroku je zavedena směs uhlovodíků, vodíku a interních plynů do systému, reakce probíhá cca 2 hodiny. Touto metodou je vytvořeno 20 g uhlíkových vláken.[2]

Vlastnosti:

Na Obr. č. 11 jsou vidět typy uhlíkových trubic, vláken a nanovláken. Pyrograf III je velmi kvalitní a vysoce tuhové uhlíkové nanovlákno. Je dostupný v průměrech od 50-200 nm a délkách od 50-200 μm. CNF jsou mnohem menší, než klasická uhlíková vlákna, ale zároveň mnohem větší, než uhlíkové nanotrubice 1-10 nm, jak je demonstrováno na Obr. č. 11. V porovnání s běžnými uhlíkovými vlákny je morfologie CNF unikátní v tom, že mají ve vláknech mnohem méně nečistot. Uhlíková nanovlákna nejsou tak reaktivní při spojení s materiálem matrice a jsou více odolná vůči oxidaci. CNF jsou vyráběny pouze v nespojité formě, kde se délka vlákna může lišit, od 100 μm až po několik cm s průměrem okolo 100 nm. Výsledkem je, že uhlíková nanovlákna mají poměr svých stran 100 – 1000 (větší strana CNF ku menší straně). Uhlíková nanovlákna mají výjimečné mechanické a transportní vlastnosti a jsou velmi vhodnou složkou pro materiály, které se užívají v technice.

Jeden z mnoha cílů užití uhlíkových nanovláken je poskytnout mechanickou výztuhu srovnatelnou se spojitým taženým uhlíkovým vláknem, a to za cenu, která se blíží ceně výztuhy skleněných vláken při použití levných metod pro výrobu kompozitu, jako je např. injekční vstřikování. Teoretické modely říkají, že výztuha nespojitými vlákny jako je CNF se může úzce přiblížit k té ze spojitých vláken, pokud budou mít vlákna velký poměr a jejich uspořádání bude dobré. Uhlíková nanovlákna jsou vylepšována povrchovou modifikací z důvodu zlepšení materiálních a chemických vazeb s polymerní matricí. Takovéto modifikace vyústily v silové a modulové vylepšení s hodnotami 4-6x lepšími, než hodnoty čisté pryskyřice, nicméně tyto hodnoty jsou stále pouhými střípky toho, co by mohlo být od ideálního rozhraní vlákno-matrice očekáváno. Další možností pro užití v konstrukčních kompozitech spočívá ve změně vlastností materiálu matrice. Například užití malého objemu uhlíkových vláken v epoxidové pryskyřici může zapříčinit vylepšení interlamelární pevnosti ve smyku polyakrylnitrilových (PAN) kompozitů. Přidáním uhlíkových nanovláken do kompozitů skelných vláken může poskytnout řadu výhod, jako je tepelná a elektrická vodivost.[18]

Kompozity z uhlíkových nanovláken mohou nabídnout využití v mnoha oblastech dnešního průmyslu a to:

- EMI stínění, elektrostatický coating, antistatika
- Tepelná vodivost vesmírných lodí, baterie a elektronika
- Vylepšení mechanické vlastnosti polymerů, kompozitové struktury, injekčně vstřikované části, pneumatiky
- Zmenšení koeficientu tepelné roztažnosti.

Tabulka č. 3 užití uhlíkových nanovláken

Obecně	Vojenství	Civilní
Statický rozptyl	Kontrola nabíjení satelitů, vedené paliva, hadice, trubky, munice	Palivové hadice a trubky pro automobily, elektronická montáž
Elektrostatický sprej na malování	Letadla, pozemní vozy, lodě, solární články, elektronika, skenování elektronovým mikroskopem	Komponenty do autokaroserií, letadla, jiné dopravní prostředky
Zmírnění elektromagnetické interference	Zmírnění nárazů letadla, letecká technika, zabezpečená zařízení	Vysokorychlostní výpočty, komunikace
Zmírnění úderu blesku	Letadla (především kompozitová kostra letadla)	Letadla, elektronika

3.1.6 POSS – oligomerní silsesquioxany

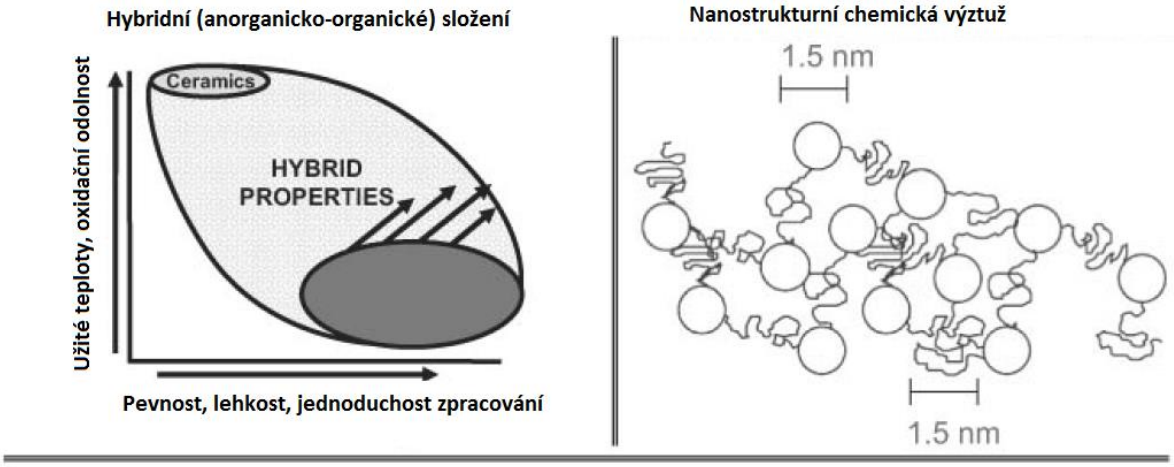
POSS jsou prostorově složité křemičitanové polymerní makromolekuly, vyráběné synteticky. Jsou nejčastěji z křemíku, kyslíku a vodíku. Částice POSS je vázána na polymerní matrici a tvoří uzly anorganicko-organické sítě. Vhodným navázáním POSS do matrice se dá velmi omezit shlukování částic, což je velká výhoda těchto nanokompozitů.

Vlastnosti:

Chemická skladba je přechodná směsice ($RSiO_{1.5}$) mezi oxidem křemičitým a silikonem (R_2SiO). Molekuly POSS mají velikost od 1 do 3 nm. Tyto materiály jsou teplotně a mechanicky robustnější, než silikony. Tvar a velikost jejich nanostruktury poskytují unikátní vlastnosti díky kontrole pohybu polymerního řetězce na molekulární úrovni.

Molekuly POSS jsou schopné adaptovat se v dané struktuře, čímž je umožněn návrh mnoha nanostrukturních materiálů. POSS materiály mají multifunkční vlastnosti a anorganickou stavbu oxidu křemičitého. Tato konstrukce je velmi podobna keramické. POSS je přesný, třídimenzionální silikon. Firma Hybrid Plastics se zabývá výrobou POSS a v současnosti nabízí přes 250 nanostrukturních chemikálií. Účelem technologie POSS je vytvoření hybridních materiálů, které jsou tvrdé, lehké a na výrobu jednoduché jako polymery

a jsou schopné pracovat při vysokých teplotách a mají vysokou oxidační odolnost, stejně jako keramika. Toto je znázorněné na Obr. č. 12



Obr. č. 12 Klíčové aspekty POSS materiálu, převzato z [18]

Výhody a užití POSS:

Snížená hořlavost, oxidační odolnost, zmenšená viskozita, nižší hustota, zvýšená permeabilita kyslíku, nižší tepelná vodivost, možnost většího rozsahu teplot [18]

3.2 Projekt Anastazia

Existují i projekty na využití polymerních kompozitů v elektrotechnice. Jedním z takovýchto projektů je projekt ANASTAZIA (Advanced Nano-Structured Tapes for electrotechnical high power Insulation Applications). Je to mezinárodní projekt financovaný Evropskou unií. Tento projekt byl spuštěn v roce 2010. Jeho cílem je vyvinout novou procesní technologii, která výrazně zlepší vlastnosti páskové izolace. Tento projekt má 9 partnerů včetně průmyslových podniků a výzkumných laboratoří.

Úspora energie je podstatným společenským problémem, který se netýká pouze elektrotechniky, ale mnoha technických odvětví, avšak velmi podstatným místem, kde se dá ušetřit je, výroba a distribuce elektrické energie. Základní koncept, který je stěžněm tohoto projektu, je efektivita přeměny energie ve velkých generátorech. Momentálně je efektivita přeměny energie omezena limity elektrické pevnosti především samotných izolátorů. V současné době jsou páskové izolační struktury tlusté, špatně tepelně vodivé a vyžadují energii spotřebovávající chladicí systémy. Možnost pro vylepšení technologií vysokonapěťových pásek je velká a vyústí ke zlepšení efektivity výroby elektrické energie. To je důvodem, proč

projekt ANASTAZIA zavádí do tohoto odvětví moderní izolační pásky, které díky své nanostruktuře zlepší energetickou efektivnost.

Hlavní charakteristika klasických izolačních pásek používaných v dnešní době je heterogenita jejich struktury. Obsahují skelná nosná vlákna, slídový papír (dielektrická vrstva) a impregnaci polymerní pryskyřicí. Tento systém může být potenciálním zdrojem nežádoucích vysokonapěťových částečných výbojů. K ochraně proti částečným výbojům je třeba velké množství slídového papíru (1 mm tlustý). Z tohoto důvodu páska vykazuje velmi špatnou mechanickou stabilitu a velkou citlivost na okolní prostředí, především vodu. K vylepšení izolačních pásek je třeba zajistit lepší homogenitu v tomto materiálu. Toho se dosáhne začleněním anorganických materiálů, které umožní výraznou změnu fázového rozhraní mezi polymerní matricí a plnivem. Multifunkční izolační páska bude mít vylepšené elektrické, tepelné a mechanické vlastnosti. Výrobci výkonových generátorů zvažují, že vylepšení vzduchem chlazených systémů může být realizováno kombinací izolátoru s vyšší dielektrickou pevností, lepší tepelnou vodivostí a vylepšenou tepelnou stabilitou. V souladu s těmito změnami se zmenší i tloušťka izolace. K dosažení výše uvedených vylepšených vlastností si projekt ANASTAZIA dává za cíl dospět následujícími způsoby [20]:

- Polymerní matrice se začleněním dielektrických nanočástic
- Struktura slídového papíru s dielektrickými nano-vločkami

Tento projekt má i další plány do budoucna, které jsou podrobně uvedené v [20].

4 Změny vlastností nanokompozitů

Nanokompozity se liší různými vlastnosti od běžných materiálů. Existuje zde silná vazba mezi nanoplnivem a matricí, která omezuje molekulový pohyb. Z důvodu přidání nanoplniva jsou v kompozitu větší transportní vzdálenosti nosičů náboje. Tvorba nanometrických útvarů a zachytávání nábojů obsaženými plnivy, mají za následek zmenšení volných cest a potlačení nárazové ionizace. [21,23]

Nanočásticemi jsou ovlivňovány mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti polymeru, a to již při plnění několik málo procent. Pokud chceme ovlivnit pouze elektrické vlastnosti, velmi často dojde i k ovlivnění mechanických a tepelných vlastností polymeru, ačkoliv jak již bylo řečeno v kapitole 3, výsledné mechanické vlastnosti nanokompozitu jsou ovlivňovány mnohem méně, než v případě mikrokompozitů. Pro elektrotechniku jsou důležité také změny mechanických vlastností, především tepelné vodivosti, tepelné odolnosti a koeficientu tepelné roztažnosti [3,23].

Je nutné zmínit, že ačkoliv existuje mnoho důkazů, že polymerní nanokompozity mají vylepšené dielektrické vlastnosti, základní fyzika a chemie týkající se změn vlastností není dobře pochopena. Spekuluje se o tom, že interakční oblast hraje klíčovou roli ve vylepšení izolačních vlastností nanokompozitů. [25]

Použití nanočástic do izolačních polymerů má významný vliv na permitivitu, ztrátový činitel, elektrickou pevnost a odolnost proti částečným výbojům.

4.1 Relativní permitivita

Relativní permitivita závisí na vlastnostech daného materiálu. Musí být větší než 1. Je běžné, že se zvyšuje permitivita v případě, že se plní polymery anorganickými plnivy o rozměrech v řádech mikrometrů, které se do polymeru přidávají v desítkách procent hmotnosti samotného polymeru. Zvýšení permitivity je vysvětleno Lichtenecker-Rotherovo logaritmickým zákonem mísení [23]:

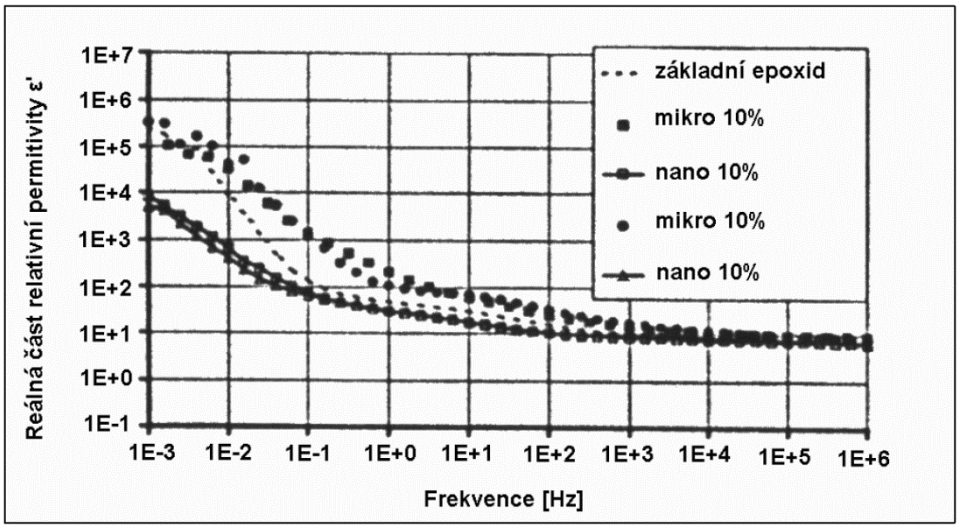
$$\log \varepsilon_s = x_1 \cdot \log\varepsilon_1 + x_2 \cdot \log\varepsilon_2 \qquad (4.1)$$

ε_1, ε_2….. permitivita izolantu a jeho složek

x_1, x_2 ….. objemové koncentrace složek

Plniva mají přirozeně vyšší permitivitu než neplněné polymery a také způsobují mezivrstevní polarizaci Maxwell - Wagnerova typu, která přirozeně také zvyšuje tg δ. Pokud je ale kompozit plněn nanočásticemi v řádu několika procent, je v mnoha případech pozorován pokles permitivity Obr č. 13. Toto chování může vyplývat ze způsobu upevnění nanočástic v matrici, které dává možnost vzniku disperze na rozhraních. Zmenšení relativní permitivity může být užito jako způsob snížení jalového proudu, což má velký význam například u kabelových izolací.

Lze ale pozorovat i zvýšení hodnot permitivity, především z důvodu nesnadné výroby. Problematickými faktory mohou být: nerovnoměrný rozptyl plniva v matrici, shlukování plniva, zbytky nečistot, neúmyslně přidané do výsledného kompozitu. [21,23]



Obr. č. 13 Srovnání permitivit epoxidového kompozitu neplněného, 10% mikro- a nano- plněného při 293 K, převzato [23]

4.2 Ztrátový činitel tg δ

Snížení tg δ bylo zjištěno v nanokompozitu s epoxidovou matricí a nanoplnivem oxidu titaničitého, a to především při nízkých frekvencích a vysoké teplotě. Z měření uvedených v [24] vyplývá, že tg δ díky nanosložení vzrůstá proti běžným materiálům v oblasti nízkých frekvencí, a klesá v oblasti středních a vysokých frekvencí. Oproti tomu křemičitan-epoxidový nanokompozit vykazuje nižší hodnoty tg δ než základní pryskyřice při síťovém kmitočtu, opačně je tomu při frekvencích vyšších než 100 kHz. Pokles tg δ je při nízkých frekvencích a slabých polích citlivý na existenci pohyblivých iontových nečistot a polárních radikálů s dipólovým momentem.[23]

4.3 Odolnost proti částečným výbojům

Částečné výboje vznikají ve všech typech polymerních izolátorů. Jsou definovány jako lokální elektrické výboje, které jenom částečně přemosťují izolaci mezi vodiči, a může a nemusí nastat v blízkosti vodiče. Částečné výboje jsou následky lokálního elektrického namáhání uvnitř izolace, nebo na jejím povrchu. [25]

Existují 4 typy částečných výbojů: Vnitřní výboj, povrchový výboj, koróna (doutnavý výboj) a tzv. „stromečkování“. Vnitřní výboje nastávají z důvodu slabé elektrické pevnosti. Tenhle typ výboje je velmi důležitý a má velký vliv na izolaci z polymerů. Stromečkový výboj nastává po sérii vnitřních výbojů.

Od představení polymerních nanokompozitů existuje řada experimentálních prací na téma částečných výbojů v izolačních materiálech. Tanaka a kolektiv [27] zkoumali odolnost proti částečným výbojům nanokompozitu polyamid – vrstvený křemičitan. V tomto experimentu autoři přišli na to, že odolnost proti částečným výbojům polymerních nanokompozitů může být výrazně zlepšena přidáním pouze malého množství nanoplniva do matrice epoxidové pryskyřice. Toto tvrzení potvrdil i Kozako [22], který uvádí, že stačí pouze 2% plnění polyamidové matrice nanočásticemi vrstveného křemičitanu ke zlepšení odolnosti proti částečným výbojům. [25]

Tanaka v [28] uvádí, že epoxid-jílové nanokompozity měly lepší odolnost proti částečným výbojům v porovnání s čistou polymerní pryskyřicí. Tento závěr byl učiněn na základě hloubky eroze kompozitu. Pan Maity [29] zkoumal povrchové částečné výboje nanočástic oxidů kovů v epoxidu. Bylo zdokumentováno, že nanočástice oxidu hlinitého a oxidu titaničitého jako plnivo pro epoxid výrazně zlepšují odolnost proti povrchovým, částečným výbojům. [25]

4.4 Elektrická pevnost

Jedna z nejdůležitějších změn vlastností, které nanokompozity umožňují, je vylepšení elektrické pevnosti, která se zvýší po přidání nanoplniv, jak je dokumentováno v mnohé literatuře [25]. Při konkrétním měření uvedeném ve zdroji [24] vyplývá, že nanokompozit epoxid – oxid titaničitý nevykazuje téměř žádnou změnu ve stejnosměrné krátkodobé elektrické pevnosti až do přidání nejméně 10 % hmotnosti nanoplniva. Mikrokompozit oxidu titaničitého a epoxidu oproti nanokompozitu má výrazně sníženou elektrickou pevnost. Tento nález lze považovat za důkaz toho, že nanokompozity mají kladný vliv na elektrickou pevnost ve srovnání s mikrokompozity. Nanokompozity epoxid – ZnO a epoxid – vrstvený křemičitan také

vykazují lepší elektrickou pevnost ve střídavém elektrickém poli. Je překvapivé, že přidání velmi malého množství (0,5 až 1 % hm.) ZnO nanočástic do epoxidové pryskyřice má za následek podstatné zvýšení doby do průrazu.

Elektrická pevnost nanokompozitu epoxid – vrstvený křemičitan je proti základní pryskyřici o 10 % vyšší. Zjednodušeně si můžeme toto chování vysvětlit tím, že je růst průrazného „stromečku“ zpomalen, nebo je jeho rozšiřování blokováno částicemi nanoplniva. Z toho plyne, že čas do průrazu bude vzrůstat. Bylo přímo experimentálně pozorováno, že elektrické „stromečkové“ výboje jsou blokovány nanočásticemi, a poté tvoří klikaté cesty plné odboček. Nedávno bylo dokázáno v několika nanodielektrických systémech, že disperze tak malých částic dokonce při plnění několik procent, může způsobovat u těchto vzájemně se ovlivňujících oblastí tvoření shluků, vedoucích k místnímu vedení bez zasažení celkové vodivosti. [23]

Ve zdroji [25] se objevují tvrzení, že transport náboje je velmi důležitý k vylepšení elektrické pevnosti nanokompozitů. Montanari a kolektiv ve [26] zkoumali nanosilikáty plněné polypropylenovými a etylen-vinylacetylenovými nanokompozity. Přišli na to, že náboj je zachycen ve fázovém rozhraní nanokompozitu, je tedy v nanokompozitech mnohem menší.

4.5 Prostorový náboj

Prostorový elektrický náboj je nejčastěji vytvořený volně nabitými částicemi (ionty, elektrony). Byl zjištěn v nanokompozitech epoxid – oxid titaničitý, oxid hlinitý a ZnO, PP a EVA nanokompozitech s vrstvenými křemičitany a v nanokompozitech LDPE – oxid titaničitý. Nanostruktury mají tendenci snižovat prostorový náboj, což je žádoucí. Při použití mikroplniva je elektrické pole prostorového náboj téměř dvojnásobné, oproti tomu, když se použije nanoplnivo. Je důležité, předběžně nanoplniva čistit od iontových nečistot, kvůli kterým může docházet anomáliím nanokompozitu. Například v základním polymeru EVA při 6% plnění nanoplniv dochází v důsledku přidání nanočástic ke snížení náboje v silném poli a naopak ke zvýšení ve slabém poli. [23]

4.6 Dielektrické ztráty

Dielektrické ztráty jsou úbytky energie, které vznikají v dielektrickém materiálu v důsledku působení elektrického pole. Vznikají při působení stejnosměrného i střídavého elektrického pole, a tato ztracená energie se přeměňuje na teplo. Jsou závislé na obsahu nečistot, chemickém složení, vnitřní stavbě a vnějších fyzikálních podmínkách materiálu. Elektrické

pole způsobuje pohyb volných a vázaných elektrických nábojů v dielektriku a tím vznikají tyto ztráty. Za dielektrické ztráty se považují všechny ztráty, ať už vznikly z jakékoli příčiny [21].

4.7 Rezistivita

Rezistivita je materiálová konstanta, která určuje elektrickou vodivost látky. Jedním z důležitých ukazatelů nanokompozitu je jeho vnitřní a povrchová rezistivita. Přidáním nanoplniva do matrice lze v mnoha případech ovlivňovat rezistivitu, která je závislá na velikosti, tvaru a množství přidaných nanočástic. V praxi jsou pro změnu rezistivity nejvhodnější například uhlíkové nanotrubice. Polymerní nanokompozity mají většinou pozitivní závislostí rezistivity na teplotě (Positive Thermal Coefficient). Vzhledem k provázaným vazbám v blízkosti perkolačního prahu bylo dokázáno, že tyto vazby mají zásadní vliv na zvýšení rezistivity výsledného nanokompozitu v závislosti na teplotě. U polymerních nanokompozitů je cílem, aby se pozitivní teplotní koeficient PTC projevil již při vytvrzovací teplotě polymeru [21,24].

4.8 Elektrická vodivost

Převážná většina polymerů se řadí mezi izolanty. U zcela čistých nepolárních polymerů by měla být vodivost prakticky nulová. Existují ale i polymery, které mají spíše polovodivý charakter, tedy vodivost 10^{-8} až 10^{2} S. Vodivost polymerů je větší částí způsobena ionty ve formě příměsí, např. nečistot. Nanokompozity obsahující elektricky vodivé příměsi mohou být lépe elektricky vodivé. Pro lepší vodivost je nezbytná dostatečná koncentrace vodivých nanočástic v polymeru a plnivo musí být v matrici rozmístěné tak, aby bylo schopné mezi sebou vytvořit vodivou sít. Toto lépe vysvětluje perkolační teorie v [18]. Při shlukování nanočástic (tedy špatné disperzi) v polymeru dochází ke zvýšení elektrického odporu, což snižuje vodivost celého nanokompozitu. U kompozitů s nerovnoměrným rozložením nanoplniva v matrici a vysokým procentem plnění je elektrická vodivost závislá na množství vytvořených paralelních vodivých cest [21,24].

5 Užití polymerních nanokompozitů v elektrotechnice.

Jeden z důvodů použití polymerních nanokompozitů v elektrotechnice je jejich schopnost změnit určité elektrické, ale i jiné pro elektrotechniku důležité vlastnosti, které jsou pro určité aplikace podstatné. V elektrotechnice mají široké spektrum užití od silnoproudé techniky až po elektroniku. Jsou schopné změnit permitivitu, ztrátový činitel, zlepšit elektrickou pevnost a odolnost proti částečným výbojům. Jak již bylo psáno ve 3. kapitole, pro danou aplikaci je důležité vybrat vhodnou polymerní matrici a do ní vhodné plnivo, které při určitém procentu plnění má nejlepší vlastnosti. Například v kapitole 4.3 bylo psáno, že polymerní nanokompozity mají schopnost zmenšit relativní permitivitu [23], a to může být užito jako způsob snížení jalového proudu, což má velký význam například u kabelových izolací. O dalších užití se zmíním v následující kapitole.

Dalším důvodem je možnost užití zcela nově vytvořených materiálů. Příkladem může být tzv. „all in one kabel“, který by byl celý z polymeru a byl by schopný efektivně transportovat energii, a zároveň by měl i izolační vlastnosti, potřebné ke snížení elektrických ztrát. [30]

5.1 Průmyslové užití nanodielektrik

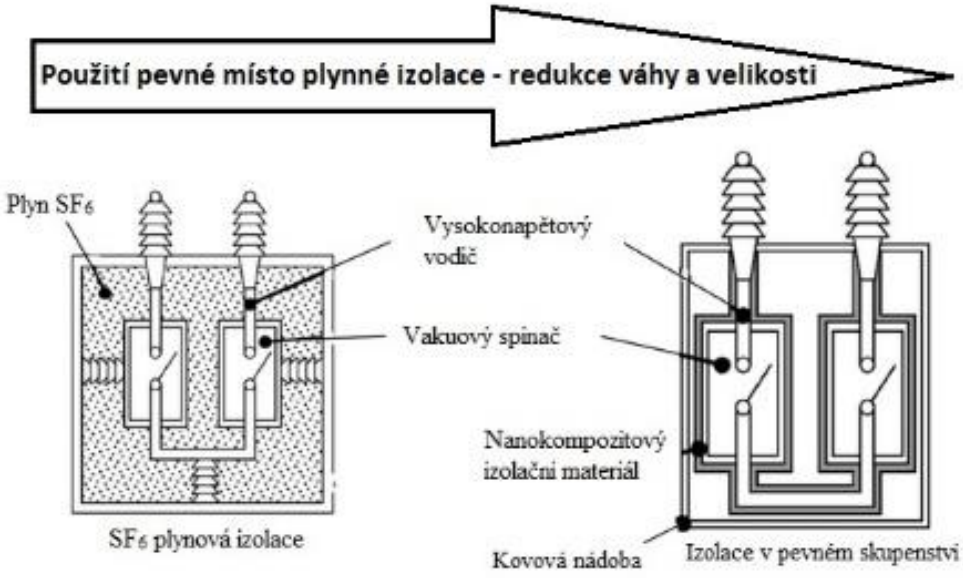
Zájem o nanodielektrika začala až od roku 2002, kdy Nelson [31] ve své publikaci demonstroval jejich experimentální využití. Polymerní nanokompozity mají řadu výhod, jako je jednoduchost výroby nebo tepelná a mechanická stabilita. Dielektrické chování může být měněno množstvím a typem nanoplniva. Předpokládá se, že polymerní nanokompozity nahradí stávající izolační materiály v řadě aplikací. [32]

V roce 2004 Tanaka a kolektiv vydali publikaci [31], kde zkoumali v polymerní nanokompozity a jejich využití v elektrické izolaci, vysokovýkonných přístrojích, vysokonapěťových kabelech a venkovní izolaci. O 4 roky později [33] komise institutu elektrotechniky v Japonsku určila nanodielektrika pro průmyslové využití, a to: venkovní izolace, spínače, DC kabely, vývoj magnetických drátů, elektrochemické kapacitory a izolace pro invertorový motor.

V dnešní době se užívají nanokompozity v silnoproudé technice k vylepšení izolace materiálu. Například při distribuci elektrické energie přidáním ZnO do svodičů přepětí má za následek vynikající výkon tohoto zařízení. Dalším příkladem je nanokompozit polyethylen/TiO_2, který byl zkoumán pro použití při přenosu stejnosměrného proudu. Tento typ nanokompozitu zmírňuje akumulaci prostorového náboje.

Rozvadeč s izolací polymerním nanokompozitem

Od roku 2011 je ve vývoji nanokompozit pro izolační materiál vysokonapěťových elektrických přístrojů jako jsou rozvaděče. Lze jej využít místo izolačního plynu fluoridu sírového (SF_6). Na Obr. č. 14 je vidět vývoj pevné izolace s využitím nanokompozitů, které redukují velikost a hmotnost rozvaděče. [34]



Obr. č. 14 Příklad užití nanokompozitů v rozvaděčích, převzato z [23]

Možnosti užití NC díky lepší odolnosti proti částečným výbojům

Polyimide je používán jako hlavní izolační materiál do nízkonapěťových motorů, nicméně často vznikají částečné výboje, kvůli vysokým frekvencím obdélníkového průběhu pulsu v zátěži. Z tohoto důvodu byla odolnost proti částečným výbojům v [22,27,35] (podrobněji v kap. 4.4) studována. Nanokompozit vrstvený křemičitan/polyimid má lepší odolnost proti částečným výbojům a dá se užít pro izolaci nízkonapěťových motorů.

Možnosti užití při zvýšené elektrické pevnosti

Díky zvýšení elektrické pevnosti polymerního nanokompozitu si mohou výrobci dovolit dělat tenčí izolace pro stejnou hodnotu napětí a to vede k ušetření na elektrických izolacích. Užití polymerních kompozitů, které mohou těžit ze zvýšené elektrické pevnosti, jsou vysokonapětové kabely, transformátory a kondenzátory. Díky možnosti slabší izolace ve vysokonapěťových kabelech by se mohlo v hustě zabydlených oblastech přivádět více elektrického proudu kabelem. Úspora místa na izolaci by mohla být užita pro širší průřez vodiče. Existuje však ještě jiný systém pro zvýšení toku elektrického proudu. Kryogenický

kabel, vodivý za vysoké teploty, který může vést desetkrát větší proud. Tento kabel je prozatím dlouhý 2 kilometry, delší kabel je teprve ve vývoji. [18]

Zlepšená tepelná odolnost a ohnivzdnornost

Příkladem nanokompozitu, který zlepšuje tepelnou odolnost a ohnivzdornost je hydratovaný oxid hlinitý/křemíková guma, který je užíván ve vysokonapěťových venkovních izolacích a převodkách.[18]

Užití dielektrik při vysokých teplotách

V silnoproudé technice jsou třeba materiály, které jsou dobrými izolanty a zároveň jsou schopné pracovat za vysokých teplot. Užívají se v zařízeních, které potřebují odvádět teplo, (pasivní chlazení vzduchem). Používají se především v generátorech, uzavřených transformátorech a speciálních kondenzátorech. Takovéto vlastnosti vykazuje nanokompozit epoxidová pryskyřice/tekuté krystaly nebo epoxid/uhlíkové nanotrubice nebo nanovlákna. [18]

5.2 Aplikace polymerních nanokompozitů v elektronice

Jeden z důvodů velkého rozvoje nanotechnologie je právě potřeba miniaturizace elektroniky. V dnešní době se nanotechnologie již využívá k vytváření nových, pokrokových zařízeních pro elektroniku a optoelektroniku. Užití nanokompozitů na bázi polymerů v těchto odvětvích je velmi různé:

- Užívají se v chemických senzorech, elektroluminiscenčních zařízeních, při elektrokatalýze, v bateriích, chytrých oknech a paměťových zařízeních
- Další potenciální užití zahrnuje fotovoltaické články, fotodiody, superkapacitory, tisknutelné vodiče, LED diody, unipolární tranzistory a v technologii OLED [19,37]
- Zvýšené elektrické vodivosti uhlíkových nanotrubic v izolačních polymerech lze využít v elektromagnetické stínění (EMI), průhledný a vodivý coating, elektrostatický rozptyl, superkapacitory, elektromechanické aktuátory a různé užití do elektrod [38,39]
- Konjugované polymery obsahující různá nanoplniva byla zkoumána pro využití v plynových, bio a chemických senzorech. Užitá nanoplniva zahrnují oxidy kovů, nanodráty, uhlíkové nanotrubice, nanočástice zlata, stříbra, niklu, mědi, platiny a paladia[40]
- Moorův zákon má své limity. Grafen může nabídnout slibné uplatnění v elektronice při nahrazení křemíku. [41]
- Polymerní polovodičové nanokompozity přislibují novou generaci hybridních materiálů s řadou využití, jako jsou optické displeje, fotovoltaiku, fotovodiče a superkapacitorová zařízení. [42]

- Vývoj je zaměřen především na zlepšení přenosu tepelné a elektrické vodivosti uhlíkových nanotrubic v polymerní matrice a v současné době se už takto používají [19,43]
- Naděje jsou vkládány do nanokompozitu polymer/uhlíkové nanotrubice, který by měl přispět významným způsobem přispět k miniarituzaci elektrických zařízení. [43]

Závěr

V této předkládané bakalářské práci bylo objasněno, co jsou to kompozity a polymery, což je bezpodmínečně nutné znát, mluvíme-li o polymerních nanokompozitech. Byla zde uvedena vhodná nanoplniva implementovaná do polymerní matrice, jako jsou nanojíly, oxidy kovů a silikonové oxidy. V další kapitole byly zmíněny možnosti modifikace elektrických vlastností. Nanoplniva, která jsou součástí polymerního nanokompozitu, jsou zodpovědná za změnu elektrických a mechanických vlastností čistého polymeru. Také mohou regulovat tepelnou vodivost, umožňují větší rozsah pracovních teplot polymeru, zlepšují elektrickou pevnost a odolnost proti částečným výbojům aj..

Byla provedena řada pokusů, například na zlepšení odolnosti proti částečným výbojům nanokompozitu polyamid/vrstvený křemičitan. Při 2% hmotnostním plnění nanokompozit vykazoval výrazné zlepšení oproti základnímu polymeru. Z tohoto důvodu se domnívám, že polymerní nanokompozity jsou bez diskuze dobrým elektroizolačním materiálem. Příkladem může být i rozvaděč, který je v současné době ve vývoji, a kde místo jeho plynné izolace SF_6 byl užit polymerní nanokompozit, který měl pevné skupenství. Došlo tak zároveň i ke snížení hmotnosti a zmenšení velikosti tohoto zařízení.

Polymerní nanokompozity mají široké uplatnění v mnoha technických odvětvích. Ve své práci jsem zmínil aplikaci nanokompozitů v elektrotechnice. Ty mají, dle mého mínění, velkou budoucnost především v již zmiňovaných izolačních systémech. Uplatnění najdou také v elektronice, například v LED diodách, chemických senzorech, aktuátorech a paměťových zařízeních. Je velmi pravděpodobné, že současná mikroelektronika bude nahrazena nanoelektronikou z důvodu udržení platnosti Moorova zákona. Mnoho plánů užití nanotechnologie v oblasti elektrotechniky, které jsou očekávány, se dle mého názoru stanou brzy skutečností, neboť za posledních 20 let tento vědní obor zaznamenal obrovský rozmach.

Ačkoliv nanokompozity jsou velmi diskutovaným izolačním materiálem, základní fyzika a chemie, která stojí za změnami vlastností, není prozatím dobře probádaná, což mě právě na nanotechnologii zaujalo. Je to vědní obor, který spojuje několik odvětví techniky a chemie, a mnoho jevů zde ještě není objasněno. V mnoha zdrojích se objevovaly názory, že nanotechnologie postihne „boom“, jaký zažila mikroelektronika v posledních desetiletích, proto mi přijde dobrý nápad se v tomto technickém odvětví pohybovat.

Nanotechnologie je vědní obor s velkým potenciálem, který nesporně přinese mnoho nového. V důsledku prostudování řady materiálů při sepisování této práce, bych svoje poznatky z oblasti nanotechnologie rád prohloubil ve své diplomové práci, zaměřující se i na praktickou část.

Seznam literatury a informačních zdrojů

[1] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: *http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano_historie.pdf*

[2] KOO, Joseph H. *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. New York: McGraw-Hill, c2006, xii, 272 p. ISBN 9780071458214.

[3] LAU, Kwan Yiew. *Structure and Electrical Properties of Silica-based Polyethylene Nanocomposites* [Disertační práce], University of Southampton, Faculty of physical sciencies and engineering, 2013

[4] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologií.* 1. vyd. Praha: ČVUT, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.

[5] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: *http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_bakalari/ZMI/06kompozityzmi.pdf*

[6] Kompozitní materiál. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: *http://cs.wikipedia.org/wiki/Kompozitn%C3%AD_materi%C3%A1l*

[7] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.

[8] SKÁLOVÁ, Jana a spol. *Nauka o materiálech*, V plzni: Západočeská univerzita 2010, ISBN 978-80-7043-244-0

[9] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z*: http://umi.fs.cvut.cz/files/6_kompozitni-materialy.pdf*

[10] HARVÁNEK, Lukáš. *Nanomateriály pro elektrotechniku* [Diplomová práce]. Plzeň: FEL ZČU, 2011.

[11] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z*:* http://old.vscht.cz//ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf

[12] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z*:* http://umi.fs.cvut.cz/files/5_nekovove-metrialy.pdf

[13] KUČEROVÁ, Eva. *Elektrotechnické materiály*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2002, 174 s. ISBN 80-7082-940-0.

[14] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z*:* http://www.ateam.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf

[15] Skřivan V.: *Kompozitní materiály v elektrotechnice*, ZČU Plzeň, 2010, Bakalářská práce, knihovna ZČU

[16] TOMÁŠKOVÁ, Tetjana. *Perspektivní kompozity pro elektrotechniku* [Diplomová práce]. Plzeň: FEL ZČU, 2012.

[17] LEWIS, T.J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2004, vol. 11, issue 5, s. 739-753 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1109/tdei.2004.1349779.

[18] NELSON, J. *Dielectric polymer nanocomposites*. New York: Springer, c2010, x, 368 p. ISBN 9781441915917.

[19] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/carbon-nanotubes-and-semiconducting-polymer-nanocomposites

[20] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://cordis.europa.eu/result/rcn/55573_en.html

[21] LIBRA, Miroslav. *Elektrické vlastnosti kompozitů* [Diplomová práce]. VUT Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013 Dostupné z WWW:
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=68106

[22] KOZAKO, M., N. FUSE, Y. OHKI, T. OKAMOTO a T. TANAKA. Surface degradation of polyamide nanocomposites caused by partial discharges using IEC (b) electrodes. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*[online]. 2004, vol. 11, issue 5, s. 833-839 [cit. 2015-05-21]. DOI: 10.1109/tdei.2004.1349788.

[23] MENTLÍK, Václav; BOČEK, Jiří. *Aspekty užití nanokompozitních dielektrik*. Plzeň: Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni. [cit. 21-04-2012]. Dostupné z WWW: <http://ketsrv.fel.zcu.cz/diagnostika/konference/Sbornik/Sekce4/95.pdf>

[24] TANAKA, T. Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties. In IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation. roč. 12, č. 5. Říjen 2005. ISBN 1070-9878/05

[25] LAU, Kwan Yiew and Piah, M. A. M. (2011) *Polymer nanocomposites in high voltage electrical insulation perspective: a review.* Malaysian Polymer Journal, 6 (1). pp. 58-69. ISSN 1823-7789

[26] MONTANARI, G. C., Palmieri, F., Testa, L., Motori, A., Saccani, A., and Patuelli, F., *Polarization processes of nanocomposite silicate-EVA and PP materials, IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials,* 126 (11), 1090-1096, 2006.

[27] TANAKA, T., Montanari, G. C., and Mülhaupt, R., *Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation- perspectives for processing technologies, material characterization and future applications*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 11 (5), 763-784 (2004).

[28] TANAKA, T., Ohki, Y., Ochi, M., Harada, M., and Imai, T., *Enhanced partial discharge resistance of epoxy/clay nanocomposite prepared by newly developed organic modification and solubilization methods*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 15 (1), 81-89 (2008).

[29] MAITY, P., Basu, S., Parameswaran, V., and Gupta, N., *Degradation of polymer dielectrics with nanometric metal-oxide fillers due to surface discharges*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 15 (1), 52-61 (2008).

[30] TANAKA, T., G.C. MONTANARI a R. MULHAUPT. Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2004, **11**(5): 763-784 [cit. 2015-06-03]. DOI: 10.1109/tdei.2004.1349782.

[31] NELSON, J.K., J.C. FOTHERGILL, L.A. DISSADO a W. PEASGOOD. Towards an understanding of nanometric dielectrics. In: *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* [online]. 2002 [cit. 2015-06-03]. DOI: 10.1109/ceidp.2002.1048793.

[32] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: *http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0000689_article.pdf*

[33] TJONG, Sie Chin a Y MAI. *Physical properties and applications of polymer nanocomposites*. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2010, xxiii, 912 p. Woodhead Publishing in materials. ISBN 1845696727.

[34] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: *http://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/735070/*

[35] PEIHONG, Zhang, Zhang WEIGUO, Liu YAN, Fan YONG a Lei QINGQUAN. Study on corona-resistance of polyimide-nano inorganic composites. In:*Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (Cat. No.03CH37417)* [online]. 2003 [cit. 2015-06-03]. DOI: 10.1109/icpadm.2003.1218624.

[36] CAO, Yang, P.C. IRWIN a K. YOUNSI. The future of nanodielectrics in the electrical power industry. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2004, **11**(5): 797-807 [cit. 2015-06-03]. DOI: 10.1109/tdei.2004.1349785.

[37] BAIBARAC M, GOMEZ-ROMERO P., *Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes from Fancy Materials to Functional Applications*, J Nanosci Nanotechnol 2006;6:1–14

[38] BAUGHMAN RH, ZAKHIDOV AA, De Heer WA. *Science* 2002;297:787–92.

[39] MONIRUZZAMAN M, WINEY KI. *Macromolecules* 2006;39:5194–205.

[40] SANDLER JKW, Kirk JE, KINLOCH IA, SHAFFER MSP, Windle AH. *Polymer* 2003;44: 5893–9.

[41] VAN NOORDEN R., *Transformation of graphene into graphane in the absence of hydrogen*, Nature 2006;442:228–9.

[42] KOTHURKAR N.K. *Solid state, transparent, cadmium sulfide-polymer nanocomposite*, University of *Florida 2004*

[43] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: *http://www.ripublication.com/irph/ijeee_spl/ijeeev7n6_10.pdf*

[44] [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: *http://doras.dcu.ie/15336/1/encyclopedia_materials.pdf*

Přílohy

Příloha A - P*řehled rozdílů mezi termoplasty a termosety*

	Termoplasty	Termosety
Matrice	Polymerová, vysokoviskozní tavenina, špatně se spojuje	Nevytvrzená, nízkovyzkozní, dobře se spojuje lepení a opatřuje se náterem
Cena matrice	Nízká i vysoká	Nízká
Předimpregnace	Obtížné smáčení a prosycování	Snadné
Skladování	Neomezeně skladovatelné	Omezená skladovatelnost, reakce pomalu pokračuje
Polotovar	Termoplasty vyztužené skleněnou rohoží, pásky	Lisovací hmoty SMC (prepregy)
Přímé zpracování	Granulát (krátká vlákna), přímo zpracovaný dlouhovláknity polotovar	Výztuž a reaktivní pryskyřice
Teplota při zpracování	Teplota taveniny	Teplota okolí
Tvarování	Vhodné pro velké série	Nevhodné
Ruční kladení	Nevhodné	Vhodné pro velkoplošné díly
Kladení pásu	Vysoká automatizace, malá lepivost, svařování	Vysoká automatizace, dobrá lepivost, citlivé vyzvrzování
Teplota nástroje při lisování	Teplota taveniny 150-180 ºC	Reakční teplota 140 -160 ºC
Lisovací tlak	Krátká vlákna 200-300 $N \cdot mm^{-2}$, dlouhá vlákna 30-100 $N \cdot mm^{-2}$	SMC 20-50 $N \cdot mm^{-2}$
Plocha povrchu	Přiměřená, svařitelná	Dobrá, tvrdá, lze ji slepit a natírat
Mechanické chování	Houževnaté	Dynamicky zatížitelné, křehký lom
Chování za tepla	Výrazně změknutí při T_g	Méně závislé na teplotě
Stárnutí	Málo odolné až odolné	Velmi odolně proti stárnutí
Možnost opravy	Omezená	Dobrá