

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

Katedra technologií a měření

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Nanomateriály pro elektrotechniku

vedoucí práce: prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.

2012

autor: Bc. Lukáš Harvánek

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lukáš HARVÁNEK**
Osobní číslo: **E10N0019P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Nanomateriály pro elektrotechniku**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

Zásady pro vypracování:

1. Uveďte současné možnosti aplikování kompozitních materiálů v elektrotechnické výrobě
2. Uveďte vlastnosti predikující aplikování kompozitů s nanopřísadami v elektrotechnice
3. Uveďte možnosti modifikování vlastností kompozitů nanoplňivy pro účely jejich využití v izolačních systémech elektrických zařízení



Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Takaliero, I.: Insulation Properties of Nano- and Micro- Composite. In CEIDP 2005
2. Baralaszová, K.: Nanotechnologie a nanomateriály, VŠB Ostrava 2006
3. Keithley: Nanotechnology Measurement Handbook, Ohio 2007
4. Mentlík, V., Boček, J.: Nanokompozit DGEBA/POSS, ZČU, FEL 2010
5. Elektronické informační zdroje

Vedoucí diplomové práce:

Prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.

Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: 17. října 2011

Termín odevzdání diplomové práce: 11. května 2012

Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.

děkan



Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 17. října 2011

Anotace

Předkládaná diplomová práce se zabývá implementací nanočástic do kompozitních systémů pro elektroizolační aplikace. Teoretická část obsahuje možnosti použití kompozitních materiálů v elektrotechnice. Dále přináší poznatky o nanokompozitech a změnách elektrických vlastností při použití těchto nanokompozitů. Závěr teoretické části poukazuje na izolační vlastnosti, které jsou potřebné pro ochranu veškerých elektrických zařízení. Praktická část diplomové práce vznikla spoluprací s ÚMCH Akademie věd ČR a obsahuje výsledky a diskuze výsledku nanokompozitu na bázi epoxidové pryskyřice a silikátové fáze připravené in situ sol-gel procesem z tetraethoxysilanu (TEOS).

Klíčová slova

dielektrika, kompozity, nanokompozity, nanoplňiva, epoxidové pryskyřice, polymery, fenomenologické měřicí metody, strukturální měřicí metody

Abstract

Submitted thesis deals with the implementation of nanoparticles into composite systems for electrical applications. The theoretic part contains the possibility of using composite materials in electrical engineering. Also it brings knowledge of the nanocomposites and changes of electrical properties when using these nanocomposites. The end of the theoretic part refers to the insulation properties that are necessary for the protection of all electric equipment. The practical part of the thesis has originated from the cooperation with IMC, Academy of Sciences in the Czech Republic and includes results and discussion based of an epoxy resin and silicate phases prepared in situ of the sol-gel process of tetraethoxysilane (TEOS).

Key words

dielectrics, composites, nanocomposites, nanofillers, epoxy resins, polymers, phenomenological diagnostic methods, structural diagnostic methods

58 pages

25 pictures

8 tables

5 appendices

Prohlášení

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

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou 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 diplomové práce, je legální.

V Plzni dne 10.5.2012

Lukáš Harvánek

.....

Poděkování

Zejména bych rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Václavovi Mentlíkovi, CSc. za jeho trpělivost a čas, který věnoval kontrolám této práce, za konzultace a nastínění dané problematiky. Dále za cenné rady, připomínky a metodické vedení práce.

Mé další poděkování patří Ing. Jiřímu Bočkovi, Ph.D. za poskytování cenných informací a za spolupráci při měření.

OBSAH

Seznam symbolů	8
1 Úvod.....	9
2 Terminologie.....	10
3 Kompozity.....	11
3.1 MATRICE – POJIVO.....	13
3.1.1 <i>Reaktivní pryskyřice</i>	14
3.1.2 <i>Termoplasty</i>	15
3.1.3 <i>Epoxidová pryskyřice (EP)</i>	15
3.2 VLÁKNOVÉ KOMPOZITY.....	17
3.2.1 <i>Vlákna</i>	18
3.2.2 <i>Adheze vláken k polymerní matrici</i>	20
3.3 ČÁSTICOVÉ KOMPOZITY.....	20
3.3.1 <i>Adheze částic k polymerní matrici</i>	21
3.4 POUŽITÉ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY V ELEKTROTECHNICE.....	22
4 Nanokompozity.....	24
4.1 ZMĚNY ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	26
4.2 IZOLAČNÍ VLASTNOSTI SMĚSI NANO- A MIKRO- PLNĚNÝCH KOMPOZITŮ.....	31
5 Diagnostika nanokompozitů.....	37
5.1 FENOMENOLOGICKÝ PŘÍSTUP.....	37
5.1.1 <i>Absorpční a resorpční charakteristiky</i>	37
5.1.2 <i>Ztrátový činitel a permitivita</i>	38
5.1.3 <i>Napěťové zkoušky</i>	40
5.1.4 <i>Částečné výboje</i>	41
5.2 STRUKTURÁLNÍ PŘÍSTUP.....	41
5.2.1 <i>Termogravimetrie (TG)</i>	42
5.2.2 <i>Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)</i>	43
6 Diagnostikované nanokompozity.....	45
6.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A METODY.....	45
6.2 PRŮBĚH MĚŘENÍ, PŘEHLED VZORKŮ A ZJIŠTĚNÉ VELIČINY.....	46
6.2.1 <i>Polarizační indexy</i>	47
6.2.2 <i>Vnitřní rezistivita</i>	48
6.2.3 <i>Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ v závislosti na teplotě</i>	49
6.2.4 <i>Termogravimetrie (TG)</i>	49
6.2.5 <i>Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)</i>	50
7 Výsledky měření.....	52
8 Závěr.....	55
Seznam použité a citované literatury	56
Přílohy	58

Seznam symbolů

C	[F]	kapacita
D	[m]	průměr
DSC		diferenční skenovací kalorimetrie
E	[MPa]	modul pružnosti v tahu
E_p	[kV·mm ⁻¹]	elektrická pevnost
f	[Hz]	frekvence
I	[A]	proud
i_1	[A]	absorpční proud v 1. minutě od připojení napětí
i_{10}	[A]	absorpční proud v 10. minutě od připojení napětí
i_{15}	[A]	absorpční proud v 15. vteřině od připojení napětí
i_{60}	[A]	absorpční proud v 60. vteřině od připojení napětí
L	[m]	délka
m	[kg]	hmotnost
p_{i1}	[-]	jednominutový polarizační index
p_{i10}	[-]	desetiminutový polarizační index
R	[Ω]	odpor
R_i	[Ω]	izolační odpor
SEM		skenovací elektronový mikroskop
T	[°C]	teplota
t	[m]	tloušťka zkušebního vzorku
tg δ	[-]	ztrátový činitel - elektrický
tan δ	[-]	ztrátový činitel – mechanický
TGA		termogravimetrická analýza
U	[V]	stejnoseměrné napětí
U_p	[V]	průrazné napětí
ϵ_0	[F·m ⁻¹]	permitivita vakua $8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
ϵ_r	[-]	relativní permitivita
ρ_v	[Ω·m]	vnitřní rezistivita
ρ	[g·cm ⁻³]	hustota
η	[mPa·s]	viskozita
	% hm.	procentní hmotnostní podíl
	[phr]	počet dílů plniva na sto dílů základu

1 Úvod

Současné období má celou řadu charakteristických atributů. Lidská společnost je obecně označována jako znalostní společnost, kde rozhodujícím prostředkem dalšího rozvoje je uplatňování nových poznatků ve všech oborech lidské společnosti, podporované průřezovým využíváním informačních technologií včetně výkonných počítačů, příslušného softwaru, databázových systémů a světových informačních sítí.

Jeden z charakteristických rysů moderní doby je stále širší používání nanomateriálů, které přináší v klasické oblasti inženýrského konstruování a nejen v ní skutečnou revoluci. Pokud si představíme, že v polovině minulého století ještě nebylo zřejmé, že bychom někdy byli schopni ovládat hmotu na atomární či molekulární úrovni, tak v dnešní době, tedy o několik desetiletí, si už nedokážeme představit běžný život bez nanomateriálů a věcí na makromolekulární úrovni.

Lidstvo za poslední půlstoletí udělalo velký pokrok v „nanosvětě“. Právě koncem padesátých let 20. století se našli jednotlivci – průkopníci, kteří předpověděli možnost konstrukce zařízení o molekulárních rozměrech, tak jak to od pradávna dělá příroda.

Již v roce 1959 konstatoval průkopník a vizionář v nanotechnologiích Richard Philips Feynman ve své památní přednášce „There is Plenty of Room at the Bottom“: „Proč bychom nemohli zapsat na špendlíkovou hlavičku všech 24 dílů Encyklopedie Britanniku?“ Feynman dokazoval, že nám tomu přírodní zákony nebrání a nabízí odpověď, jakým způsobem text na tak malou plochu napíšeme. Netvrdil ovšem, že to bude zcela snadné, ale nepochyboval, že příští generace se s touto výzvou vypořádá.

Kompozity se používají ve stále větší míře hlavně díky tomu, že jejich jednotlivé vlastnosti (zejména mechanické) můžeme poměrně snadno upravovat. Skládají se totiž ze dvou nebo více složek. I když jednotlivé složky nemají požadované vlastnosti, správným postupem výroby a kombinací těchto složek lze významně ovlivnit výsledné vlastnosti. Významným pokrokem ve zlepšování vlastností kompozitů bylo právě zavedení nanoplňiv a příprava nanokompozitů.

Předkládaná diplomová práce se zaměřuje na jednu z oblastí nanokompozitů, a to sice na vyšetřovaný nanokompozit EpA-Laromin-silikátové fáze připravený in situ sol-gel procesem z tetraethoxysilanu (TEOS) v Ústavu makromolekulární chemie AV ČR.

2 Terminologie

<i>Nanostruktura</i>	Dimenzionálně vymezené prostorové (nanorozměrové) útvary, vyplněné nebo obklopené hmotou, které mají unikátní vlastnosti, takové, které se u makrolátek nevyskytují.
<i>Nanověda</i>	Studium hmoty na atomové a molekulární úrovni (obvykle od 0,1 do 100 nm), kde se vlastnosti výrazně liší od vlastností při větších rozměrech.
<i>Nanotechnologie</i>	Výzkum a technologický vývoj na atomové, molekulární nebo makromolekulární úrovni (1–100 nm). Je to také vytváření struktur, zařízení a systému, které nabývá díky svým malým rozměrům nové vlastnosti a funkce. Je to dovednost manipulovat s objekty na atomové úrovni.
<i>Nanomateriál</i>	Materiály, jejichž hlavní složky mají rozměr 1 až 100 miliardtin metru.
<i>Nanokompozit</i>	Kompozitní materiály, které mají rozměr výztuže (délka částice nebo průměr vlákna) v jednotkách nm.
<i>Kompozit</i>	Materiál ze dvou nebo více substancí s rozdílnými vlastnostmi, které dohromady dávají výslednému výrobku nové vlastnosti, které nemá sama o sobě žádná jeho součást.
<i>Adheze</i>	Popisuje stav, kdy jsou dvě odlišná tělesa vázaná k sobě těsným povrchovým kontaktem takovým způsobem, že je přes tento spoj umožněn přenos mechanické síly či práce.
<i>Výztuž</i>	Tvrší, tužší a pevnější nespojitá složka plnící funkci zajištění mechanických vlastností materiálu jako je pevnost a tuhost.
<i>Matrice</i>	Spojité složka, která zastává funkci pojiva výztuže a chrání většinou křehká vlákna.
<i>Katalyzátor</i>	Látka, vstupující do chemické reakce, urychluje ji (nebo zpomaluje), a přitom z ní vychází nezměněná.

3 Kompozity

Během vývoje lidské společnosti si člověk osvojil dovednost používat nejrůznější materiály jako je kámen, bronz, železo, dřevo či keramiku. Podle nejhojněji používaných materiálů byly i epochy vývoje lidstva pojmenovány, a tak jsme prošli dobou kamennou, bronzovou či železnou. Zvládnutí výroby a použití těchto materiálů vždy posunulo úroveň techniky na kvalitativně vyšší úroveň. Typickou a pravděpodobně nejdynamičtěji se rozvíjející skupinou nových materiálů jsou polymery a kompozity na jejich úrovni.

Kompozitní materiály se staly průmyslovými materiály v celém světě. Původní vojenská použití za II. světové války podnítila v široké míře jejich komerční aplikace, zvláště koncem 40. a počátkem 50. let v námořním průmyslu.

Obecně lze říci, že kompozitní materiály jsou heterogenní systémy složené ze dvou nebo více chemicky a fyzikálně odlišných složek, respektive fází. Tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka se nazývá výztuž, spojitá a obvykle poddanější, která má jakousi funkci pojiva výztuže, se nazývá matrice. Podle současného chápání pojmu kompozit musí být k zařazení vícefázového materiálu mezi kompozitními materiály splněny následující podmínky:

- podíl výztuže musí být větší než 5%
- mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti se liší, výztuž je významně pevnější v tahu a obvykle tužší než matrice
- kompozit musí být připraven míšením složek. [7]

Jako vhodný příklad materiálu, který splňuje výše uvedené podmínky, je kov disperzně zpevněný částicemi epoxidů. Nazýváme ho kompozitním materiálem, protože se připravuje mechanickým míšením složek (např. hliník zpevněný částicemi Al_2O_3). [7]

Kompozitní materiály mohou obsahovat vyztužující fáze různých rozměrů. Dle tohoto vyjádření rozdělujeme kompozity následovně:

Makrokompozity

Makrokompozity obsahují výztuž o velikosti příčného rozměru 10^0 až 10^2 mm a jsou především používány ve stavebnictví (železobeton, tj. beton zpevněný ocelovými lany nebo pruty, polymerbetony obsahující drcené kamenivo a pryskyřici). Za makrokompozity lze považovat i plátové kovy, vícevrstvé materiály a konstrukce (např. chodníky a vozovky).

Někteří autoři považují za kompozity také určité slitiny, především eutektické,

u kterých lze řízenou krystalizací vyvolat orientovaný růst zrn v podobě lamel, což se zjevuje obdobným zpevněním jako u klasických komponentů s příslušnou výztuží. Daný případ slitin nelze však považovat za pravý kompozit, stejně tak i jako u slitin, u kterých dochází v průběhu krystalizace nebo procesů tepelného zpracování k vyloučení zpevňujících disperzních fází. V těchto případech není splněna základní podmínka tvorby kompozitní soustavy mísení složek. Naproti tomu ale kov disperzně zpevněný přísadou částic, například hliník zpevněný částicemi Al_2O_3 , kompozitním materiálem je. Problémem však je, zda považovat materiály typu slinutých karbidů za kompozitní nebo ne. [8]

Mikrokompozity

Mikrokompozity mají v průmyslu jedno z největších uplatnění a jejich největší příčné rozměry výztuže (vláken nebo částic) jsou v rozmezí 10^0 až 10^2 μm . Oproti kovům a jejich slitinám mají mikrokompozitní materiály menší hustotu, a tedy příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tj. dosahují velké měrné pevnosti a měrného modulu. Mikrokompozity mají dobrou lomovou houževnatost, zatímco nanokompozity dosahují vyšší pevnosti a tvrdosti. [8]

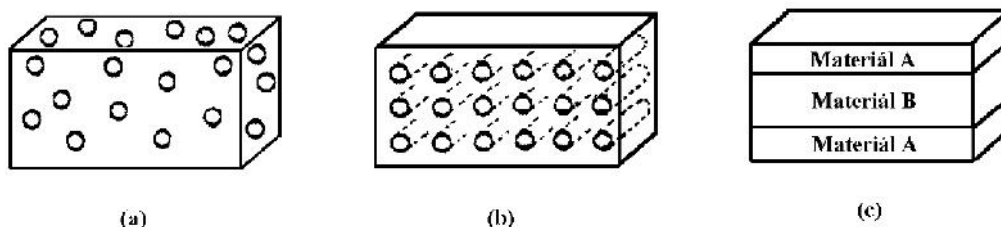
Nanokompozity

Nanokompozity jsou kompozitní materiály s polymerní maticí, u kterých se rozměr částicové výztuže pohybuje v jednotkách nm. Nejčastěji se používají speciálně organicky upravené jíly. Vyznačují se mimořádně vysokým zpevňujícím efektem při minimálním obsahu výztuže. Účinně zlepšují vlastnosti zvláště u plastů, a to především tepelnou odolnost, pevnost, tuhost a odolnost proti hoření. Již 3 až 5 % nanočásticové výztuže zvyšuje odolnost proti tepelné deformaci na úroveň srovnatelnou s polymerem plněným 20 až 30 % standardních minerálních plniv a pevnost v tahu je až o 48 % vyšší. Perspektivní využití se předpokládá v motorových částech automobilů a v jiných podobně namáhaných výrobcích.

V dalším členění kompozitních materiálů vzniká určitý problém, a to díky rozšiřujícím možnostem vzájemného kombinování složek, které kompozit vytvářejí. Vzhledem ke složení lze kompozity rozdělovat:

- a) podle materiálů vytvářejících matici na kompozity s kovovou (MMC – Metal Matrix Composites), polymerní (PMC – Polymer Matrix Composites) a keramickou maticí (CMC – Ceramic Matrix Composites),

- b) podle geometrického tvaru sekundární fáze na kompozity s částicovými a vláknitými plnivy. Stále větší význam mají kombinované hybridní systémy s částicovými a vláknitými plnivy. Samozřejmě do tohoto rozdělení nesmíme zapomenout zahrnout i vrstvené kompozity. [1], [6], [7]



Obr. 3-1: Schematické uspořádání jednotlivých komponent uvnitř kompozitu - (a) částicový, (b) vláknový, (c) strukturní (vrstvený) kompozit, zdroj [1]

3.1 Matrice – pojivo

Pod pojmem matrice se rozumí materiál, kterým je prosycen systém vláken a partikulárních komponent tak, že po zpracování vznikne tvarově stálý výrobek. Vzniklá surovina se nazývá jako kompozit.

Je požadována dobrá soudržnost matrice s materiálem vyztužující fáze – dokonalá smočivost bez chemické reakce na mezifázovém povrchu matrice a výtzuže, a často také její nízká hmotnost. V porovnání s vyztužující fází má zpravidla nižší pevnostní vlastnosti a větší plasticitu.

Úkolem matrice je zaručení geometrického tvaru, zavedení a přenos sil a ochrany vláken, tj.:

- přenos namáhání na vlákna
- převedení namáhání z vlákna na vlákno
- zajištění geometrické polohy vláken a tvarové stálosti
- ochrana vláken před vlivy okolí. [6]

Obecně existují dva základní druhy polymerních matric – termoplasty a reaktoplasty (dříve nazývané termosety). Další skupinou, uváděnou v některých zdrojích, jsou elastomery.

Původně se pro výrobu kompozitů používaly pouze vyztužené nenasyčené polyesterové (UP-R) nebo epoxidové (EP-R) pryskyřice. Tyto reaktivní pryskyřice tvoří i dnes většinu kompozitních aplikací. Mají tu přednost, že jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární a většinou při normální teplotě v tekutém stavu. I v případě, že jsou

zpracovávají ve formě tavenin, je jejich viskozita nižší než viskozita taveniny termoplastů. Právě důležitým předpokladem je, že matrice musí mít vhodnou viskozitu a povrchové napětí, aby vlákna smočila úplně a bez bublin. Viskozita reaktivních licích pryskyřic se pohybuje při teplotě zpracování řádově ve stovkách mPa·s, zatímco u termoplastů dosahuje hodnot 10^3 až 10^5 mPa·s. [6]

Proto se reaktoplasty snadněji zpracovávají, smáčejí a lépe prosycují vlákna. Energetické nároky na prosycování vláken jsou ve srovnání s termoplasty nižší, protože zpracování probíhá při podstatně nižších teplotách. Zpracovatelské teploty termoplastů jsou mnohem vyšší a jsou omezeny teplotou rozkladu. Právě jejich viskozita při zpracování je ve srovnání s termosety sto- až tisícinásobná. [6]

Výhodou termoplastů oproti reaktoplastům je jejich houževnatost. Jen minimum termoplastových kompozitů dosahuje obdobných hodnot E – modulu, tepelné odolnosti a odolnosti proti chemickým vlivům jako termosety. Další výhodou termoplastů je, že v průběhu jejich procesu probíhá pouze roztavení a ztuhnutí matrice, nikoli chemický proces, který by ovlivnil jakost výrobku nebo narušoval životní prostředí. Termoplast prosycuje vlákna v roztavené fázi, což je vzhledem k řádově vyšší viskozitě problematictější proces než u termosetických pryskyřic. [1],[6]

3.1.1 Reaktivní pryskyřice

Reaktivní pryskyřice tvoří skupinu termosetů nejčastěji používanou při výrobě kompozitů. Jsou to kapalné nebo tavitelné pryskyřice, které se buď samostatně, nebo za pomoci jiných složek – tvrdidel, tj. iniciátoru, katalyzátoru, urychlovačů, aldehydů (fenolů) apod. – vytvrzují polyadici nebo polymerací bez odštěpení těkavých složek (ČSN 64 2001). Reaktivní pryskyřice nazýváme také licí, laminační, impregnační, prosycovací nebo zalévací pryskyřice. [6]

Mezi nejdůležitější typy reaktivních pryskyřic patří:

- Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)
- Vinylesterová (VE) nebo fenakrylátové (PFA) pryskyřice
- Epoxidové pryskyřice (EP)
- Fenolické pryskyřice
- Metakrylátová pryskyřice (MA)
- Izokyanátová pryskyřice

Reaktivní pryskyřice se vytvrzují smícháním tvrdidla. Mezi nejdůležitější tvrdidla patří iniciátory a urychlovače, ale také aldehydy.

Tvrdidla jsou sloučeniny, které iniciují katalyticky polymerizaci pryskyřic MA, UP, VE nebo FE, příp. ovlivňují vytvrzování v průběhu polyadice epoxidových (EP) nebo izokyanátových pryskyřic.

Urychlovače jsou látky, které pokud jsou přidány v malém množství, urychlují síťovací reakci. [6]

3.1.2 Termoplasty

Hlavními zástupci skupiny termoplastů jsou polystyren (PS), polypropylen (PP), polyetylen (PE), polykarbonát (PC), polyethyltereftalát (PET), polyamid (PA), polymetylmakrylát (PMMA) a další. Termoplasty jsou tuhé látky, které měknou a tečou při zvýšení teploty nad jistou hodnotu charakteristickou pro daný polymer. Po ochlazení pod tuto teplotu opět přejdou do pevného skupenství.

Charakteristickým strukturním znakem termoplastů jsou velmi dlouhé molekuly (makromolekuly) vytvořené opakováním stejných strukturních jednotek (několik tisíc až několik milionů). Z toho důvodu bývá tento typ makromolekul označován jako polymer. Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Vzájemná chemická vazba makromolekul není pevná, nejčastěji Van der Waalsovými interakcemi, vodíkovými můstky apod. [1]

3.1.3 Epoxidová pryskyřice (EP)

Epoxidové pryskyřice jsou látky, které jsou za normální teploty kapalné až pevné. Mohou obsahovat přidané pomocné látky, např. rozpouštědla. V molekule obsahují nejméně jednu, většinou však dvě epoxidové skupiny, nutné jako funkční skupiny pro stavbu makromolekuly. Tvrdidlo se přidává v kapalné formě a obsahuje v molekule aktivní vodíkové ionty, které reagují s epoxidovými skupinami pryskyřice. [6]

Epoxidové pryskyřice patří mezi velmi hodnotné termosety s velice dobrými mechanickými vlastnostmi, vysokou rozměrovou stálostí a přilnavostí k podkladu. Důležitými aplikačními oblastmi jsou zalévací hmoty pro elektroniku, výroba forem a nástrojů.

Charakteristickým znakem nevytvrzené pryskyřice je epoxidová skupina, trojčlenný kruh, skládající se ze dvou uhlíkových a jednoho kyslíkového atomu. Protože je tento kruh silně napjatý, má snahu se otevřít působením tzv. aktivních vodíkových atomů. Vícefunkční epoxidy tak tvoří s vícefunkčními tvrdidly trojrozměrnou síť, viz Obr. 3-2.

Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a v důsledku incidence mezi polymeračním smrštěním o otevření epoxidového kruhu dochází jen k malému celkovému

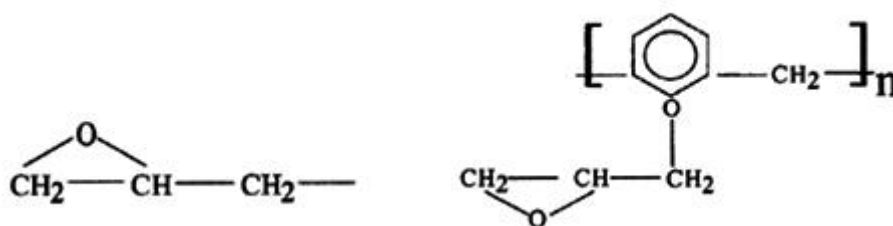
polymeračnímu smrštění (2 až 5 %). Tato vlastnost je velmi výhodná pro výrobky, u kterých je požadována velká přesnost rozměrů a pro výrobu kompozitů, kde je v důsledku minimálního smrštění minimalizováno vnitřní pnutí i ve velkých dílcích. [1]

Při vytvrzování reaguje vždy jen jedna molekula tvrdidla, takže většina možných reakcí, a s tím spojeného reakčního smrštění, proběhne bez podstatného zvětšení molekuly a zvýšení viskozity. Přibližně v polovině průběhu reakce začne pryskyřice gelovat a nemůže už dál téct.

Vzhledem ke své kvalitě jsou EP používány často jako matrice pro drahé výztuže, např. jako uhlíkové kompozity při stavbě letadel.

Epoxidové pryskyřice můžeme rozdělit v zásadě na 2 hlavní skupiny obsahující:

1. Glycidyllové skupiny (Obr. 3-2 vlevo) připravené reakcí epichlorhydrinu s vhodnými surovinami. Mezi tuto skupinu patří např. epoxynovolaky (Obr. 3-2 vpravo) a také speciální pryskyřice glycidylaminové.
2. Skupiny vzniklé oxidací nenasycených sloučenin, které nalézají nejčastěji speciální využití. [1]



Obr. 3-2: Glycidyllová skupina (vlevo) a epoxynovolaková skupina (vpravo), zdroj [1]

Zvláštní vlastnosti epoxidových pryskyřic:

- cenově nevýhodné, 3 až 4 krát dražší než nenasycené polyesterové pryskyřice
- musí být dodržen přesný stechiometrický poměr mísení pryskyřice/tvrdidlo
- vzhledem k velmi dobrým mechanickým vlastnostem jsou vhodné jako matrice pro vysokopevnostní vlákna
- dobrá adheze k mnoha druhům podkladu
- kvůli poměrně vysoké viskozitě a pomalé vytvrzovací reakci jsou hůře zpracovatelné
- chemická odolnost je závislá na druhu tvrdidla
- rozsah tepelné odolnosti je vyšší než u UP a VE
- možné podráždění kůže a alergie při zpracování kapalných pryskyřic [6]

3.2 Vláknové kompozity

Vláknové kompozitní materiály člověk používal již dávno, aniž tyto materiály dovedl lépe popsat a porozumět mechanismům, které v nich probíhají. Jako příklad by se daly uvést „kompozitní“ cihly vyrobené z jílu (matrice) a kousků slámy, které sloužily jako vláknová výztuž. Tímto „vylepšením“ – přidáním výztuže - se snížila křehkost materiálu. Cílený a intenzivní výzkum a vývoj kompozitních materiálů probíhal ve druhé polovině 20. století. Z velké části pro potřeby průmyslu vojenského a kosmického, ale průběžně se znalosti využívají i v civilních oblastech.

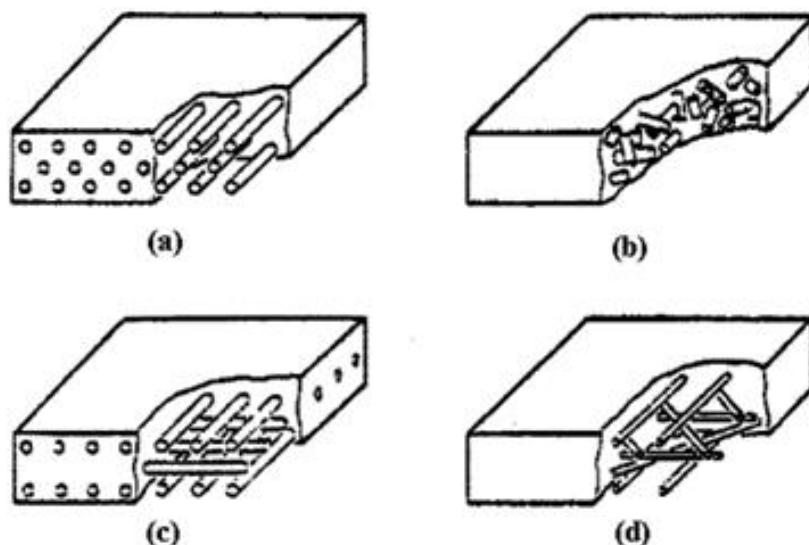
Největší jednorázovou stavební aplikací tažených vláknových profilů v Evropě bylo jejich použití při stavbě tunelu kanálem La Manche, kde bylo 3500 t tažených kompozitních profilů polyester/sklo použito k montáži kabelových tratí s vynikající odolností proti korozi a nehořlavosti. [1]

Materiály ve formě vláken se cíleně jako konstrukční prvky používají zřídka. Zajímavou skupinou materiálů se stávají teprve v kompaktní formě, jako je tomu právě v kompozitních materiálech. Kompozitní – vlákna vyztužené – plasty se skládají jednak z vláken s vysokou měrnou pevností, příp. tuhostí a jednak z rozmanitě přizpůsobivého úložného materiálu – matrice.

Vláknové výztuže kompozitů se dělí:

- **jednosměrná** (vlákna jsou převážně orientována v jednom)
 - krátkovláknou (poměr délka L /průměr D je menší než 100)
 - dlouhovláknou ($L/D > 100$, či kontinuální vlákno)
- **mnohosměrná** (vlákna náhodně či pravidelně orientována dvěma či více směry)
 - krátkovláknou ($L/D < 100$)
 - dlouhovláknou ($L/D > 100$) [1]

Vláknové výztuže dělíme také dle jejich prostorového rozložení. Pro názornou ukázkou slouží Obr. 3-3. V daném obrázku můžeme vidět: (a) – jednosměrně orientovaný dlouhovláknový kompozit; (b) - krátkovláknový kompozit s náhodně orientovanými vlákny; (c) – kompozit s dvousměrnou výztuží neboli tkaninou; (d) – kompozit s náhodně orientovanými vlákny neboli netkaná rohož



Obr. 3-3: Způsoby prostorového uspořádání výztuže, zdroj [1]

Velikou výhodou vláknových kompozitů je možnost měnit jejich elastické vlastnosti a pevnost pouhou změnou prostorového uspořádání výztuže (viz výše), jejího druhu (rohož, tkanina, atd.), poměru mezi obsahem výztuže a pojiva a technologie výroby. Použitím stejných komponent (sklo, pryskyřice) můžeme tedy efektivně vyrobit velkou škálu odlišných materiálů. Tato možnost u tradičních materiálů, jako je např. ocel, prakticky neexistuje nebo je velmi omezená.

3.2.1 Vlákna

K vytvoření kompozitu můžeme použít široké spektrum vláken (viz Obr. 3-4), které se stále rozšiřuje. Dříve velmi používaná přírodní vlákna, jako jsou bavlna, celuloza nebo azbest, nahradila vlákna kovová, slitinová, monokrystalická, skleněná, minerální (hladká i tvarovaná) a polymerní vlákna.

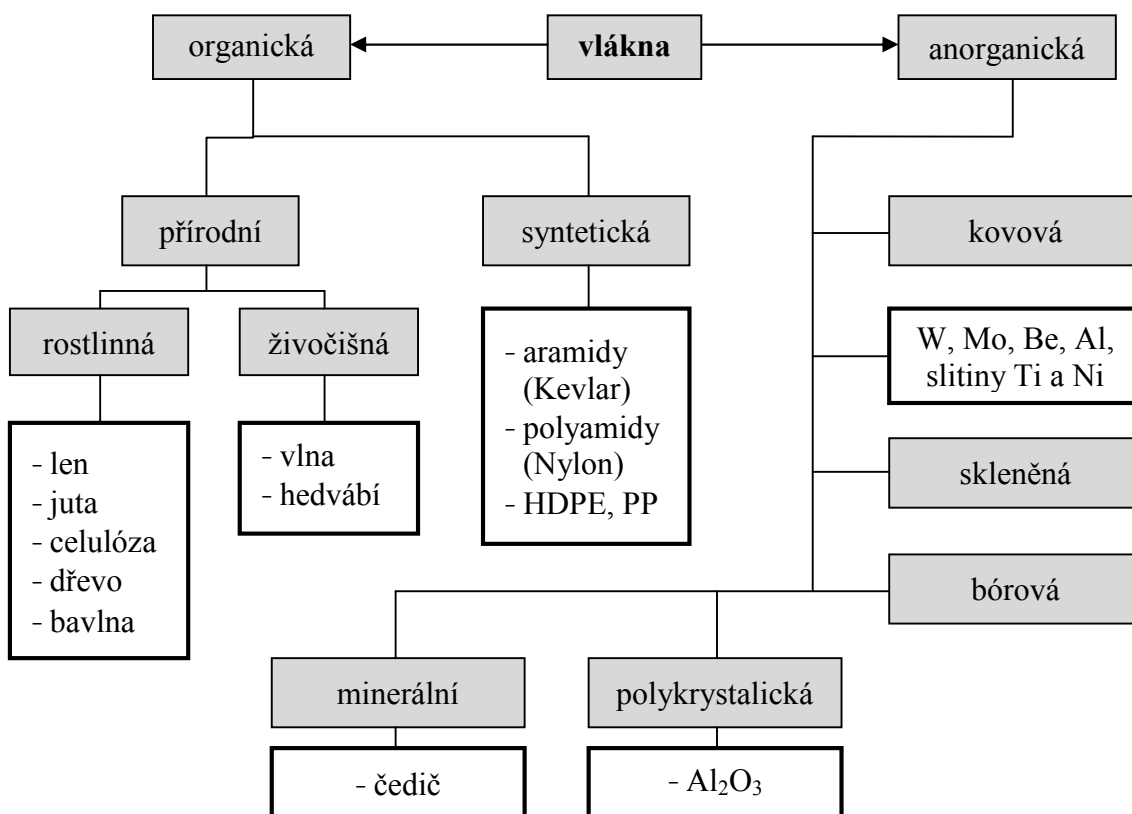
Vláknům se musí věnovat pozornost, neboť skýtají rozsáhlé možnosti modifikace struktury a vlastností výsledného kompozitu. Velmi důležitý je také návrh tvaru, struktury a délky vláken, protože vnější zatížení se přenáší smykem a smykové napětí roste s délkou vláken. Další ovlivňující faktor je orientace vláken. Spojitá vlákna mohou být uspořádána v jednom směru osy vláken a naopak nízkou pevností v příčném směru. Tato nevýhoda lze částečně odstranit skládáním jednosměrných vrstev – vzniká tak dvousměrný laminát.

Nejčastěji používanou výztuží vyráběných tažením, navíjením i jinými technikami jsou skleněná vlákna. Tato vlákna mají zhruba 20 krát větší pevnost v tahu než např. tabulové sklo. Příčinou vysoké pevnosti skleněných vláken ve srovnání s masivním sklem poprvé

interpretoval Griffith. Jeho interpretaci lze shrnout tak, že pevnost tuhého tělesa je na rozdíl od modulu pružnosti, který je termodynamickou fenomenologickou veličinou, veličinou stochastickou a rozhoduje o ní distribuce a velikost defektů. Z toho vyplývá, že pokud je v tělese z daného materiálu přítomen defekt kritické velikosti, dojde při působení i velmi malých vnějších napětí ke katastrofickému lomu tělesa v důsledku lokálního překonání meze pevností koncentrací napětí na defektu. Je tedy jasné, že o pevnosti materiálu bude rozhodovat geometrie tělesa a zatěžování. [1]

Pevnost vlákna je vždy významně větší než pevnost stejného materiálu v kompaktní formě. Příčinou je malý příčný průřez vláken. V tenkých vláknech jsou minimalizovány rozměry vrozených vad materiálů a také nebezpečnost povrchových vad je při velmi malých příčných rozměrech menší.

Sdružením elementárních vláken vznikají prameny. Ty jsou dále zpracovány na následující polotovary – sekané prameny, mletá vlákna, hybridní tkaniny, rohože, prameny, prepregy, rovingy (kábílky apod.). [11]



Obr. 3-4: Nejpoužívanější vlákna, zdroj [1]

Tab. 3-1: Vybrané vlastnosti některých vyztužujících vláken, zdroj [1]

Vlákno	Hustota [g/cm ³]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Deformace do lomu [%]
azbest	2,56	160	3100	1,9
sklo	2,54	70-85	2200-3500	2,5
SiC	2,60	250	2200	0,9
uhlík	1,86	300-800	2700	0,7
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	3,2-3,9	300-414	1800-2000	0,3-0,8

3.2.2 Adheze vláken k polymerní matici

Jednou z velmi důležitých oblastí, která rozhoduje o výsledných vlastnostech vláknových kompozitů je rozhraní mezi vyztužujícím vláknem a polymerní maticí. Vláknová vyztuž je efektivní pouze v případě, kdy je na ni zátěž z matrice přenesena v plném měřítku. Toho je dosaženo pouze v případě dobré adheze mezi vlákny a maticí. Pokud je vazba narušena, napětí vyvolané zátěží se nešíří materiálem rovnoměrně a dochází tak k lokálním přepětím. Nositelem zátěže se tak stává z větší části polymerní matrice, což má za následek degradaci materiálu. [1]

3.3 Částicové kompozity

Kompozit, jehož plnění může být klasifikováno jako částicové, se nazývá též jako partikulový kompozit. Částice je definována jako nevláknový útvar a nemá žádný dlouhý rozměr s výjimkou destiček. Rozměry vyztužení určují její schopnost přispívat k vlastnostem kompozitu. Vyztužení s dlouhým rozměrem též brzdí růst počátečních trhlin kolmých k vyztužení, které by jinak mohlo vést k lomu, zvláště pak u křehkých matic. Oproti vláknům nejsou částice při zlepšování lomové odolnosti příliš účinné. [1], [8]

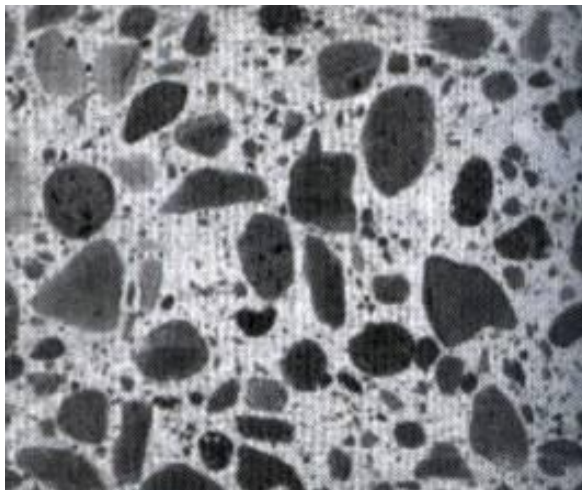
Matrice částicových kompozitů je hlavním nositelem všech podstatných mechanicko-fyzikálních vlastností. Nositelem tuhosti je v tomto případě i polymerní matrice. Princip vyztužení a zpevnění je u částicových kompozitů podstatně odlišný než u vláknových kompozitů. Zvýšení tuhosti má u těchto materiálů dva mechanismy. V případě běžných kompozitů je to prostá náhrada částí nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem. Rychlost, s jakou roste modul pružnosti s obsahem plniva, je dán především tvarem a velikostí částic. V případě, že je maximální velikost částic menší než 0,5 μ m, se stává primárním efektem. Tento efekt má vliv na modul pružnosti v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a maticí, efekt imobilizace segmentů polymerních řetězců interakcemi s povrchem plniva. Daný jev je základem vysokého nárůstu modulu pružnosti. V případě, že

velikost částí neklesá pod $0,5\mu\text{m}$, má tento efekt pouze sekundární význam. [1], [8]

Přídavkem anorganického plniva do matrice se docílí redukce polymeračního smrštění, zvýší se modul pružnosti a sníží se koeficient teplotní roztažnosti. Typ použitého plniva má rozhodující vlastnosti pro výsledný materiál.

Částicová plniva jsou však široce využívána k zlepšení vlastností matricových materiálů, např. pro úpravu tepelné a elektrické vodivosti, zlepšení chování při zvýšených teplotách, k redukci tření, zvýšení odolnosti vůči opotřebení a otěru, pro zlepšení obrobitelnosti, zvýšení povrchové tvrdosti a k redukci smrštění. V mnoha případech jsou používána pouze ke snížení nákladů.

Pro ukázkou kompozitu s částicovým plnivem je vidět mikrofotografie betonu a plněné pryže s kulovými částicemi uhlíku, viz Obr. 3-5. Zvětšení 80000 krát vodní kapičky, připomínající útvary, jsou malé bublinky vzduchu v pryži. Tmavé objekty jsou částice uhlíku. [17]



Obr. 3-5: Beton (vlevo) a kaučuk (vpravo), zdroj [17]

3.3.1 Adheze částic k polymerní matrici

U částicových kompozitů je vliv adheze na výsledné vlastnosti ještě výraznější než u kompozitů vláknových. V případě částicových kompozitů je matrice nosným médiem a vliv plniva se projevuje buď náhradou více neformovatelné matrice tuhým plnivem nebo imobilizací částí matrice v mezivrstvě a změnami v morfologii matrice, které mohou vést ke změnám v její mechanické odezvě. Zvyšování adheze má ve většině případů pozitivní vliv na růst pevnosti a modulu pružnosti, dochází však téměř vždy k poklesu houževnatosti. [1]

3.4 Použité kompozitní materiály v elektrotechnice

Kompozitní materiály jsou v elektrotechnickém průmyslu velmi využívány, a proto se jedná o širokou skupinu materiálů vznikající spojením nosné složky, pojiva a plniva. Jako příklad nosné složky se běžně využívá papír, bavlněná tkanina, skleněná tkanina, polyesterová, polyetylenaftalátová (PEN), polyetylentereftalátová (PET), polyamidová fólie, polyesterové rouno. Mezi pojiva zahrnujeme nejčastěji epoxidové, polyesterové nebo silikonové pryskyřice. Mezi poslední složku, tedy plniva, patří v případě elektroizolační techniky nejčastěji slída ve formě slídového papíru. [2]

Jak vyplývá z předchozího odstavce, existuje celá řada výrobků, které různí výrobci označují pod různými jmény. Principálně se ale jedná o níže uvedené materiály.

Tvrzené papíry

Tvrzené papíry se používají spíše pro konstrukční oblast. Podle zpracování použité pryskyřice existují různé varianty lišící se v detailech vlastností jak elektrických, tak mechanických. Jako pojivo se u tohoto materiálu převážně používá fenolformaldehydová pryskyřice. Tento materiál se vyznačuje poměrně vysokými dielektrickými ztrátami ($\tan \delta$ mezi 0,06 až 0,1) a relativně nižší elektrickou pevností E_p (8 až 10 kV·mm⁻¹). Jako poslední veličinu, kterou uvedeme, je izolační odpor. Jeho velikost po 24 hodinách ve vodě se pohybuje od 10⁶ až do 10¹⁰ Ω. [2]

Tvrzené tkaniny

Mezi výhody tvrzených tkanin patří jejich mechanické a kluzné vlastnosti. Proto jsou výhodné pro výrobu ložisek a podobných prvků. Jako u předešlého materiálu i zde existují varianty lišící se jemností tkaniny, pojivem a tím i finálními vlastnostmi. Jako pojivo se u vytvrzených tkanin využívá nejčastěji fenolformaldehydová pryskyřice. Tento materiál se vyznačuje elektrickou pevností E_p pohybující se 4 až 5 kV·mm⁻¹ a i zde uvádíme hodnotu izolačního odporu po 24 hodinách ve vodě, jehož hodnota činí 10⁷ Ω. [2]

Tvrzené skleněné tkaniny

Velkou výhodou této tvrzené skleněné tkaniny je fakt, že ji lze používat i ve ztížených podmínkách. Vyniká také výbornými elektrickými a mechanickými vlastnostmi. Jako nosný materiál slouží skleněná tkanina a jako pojivo epoxidová pryskyřice, polyestery, silikonové pryskyřice, které mají výrazně lepší elektrické vlastnosti společně s materiály s polyamidy/bismaleinimidy. Elektrické veličiny tohoto kompozitu vypadají velice dobře.

Jejich permitivita ϵ je $4 \div 5$, ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ 0,05, elektrická pevnost E_p 10 až $15 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ a izolační odpor po 24 hodinách ve vodě je $5 \cdot 10^8 \Omega$. [2]

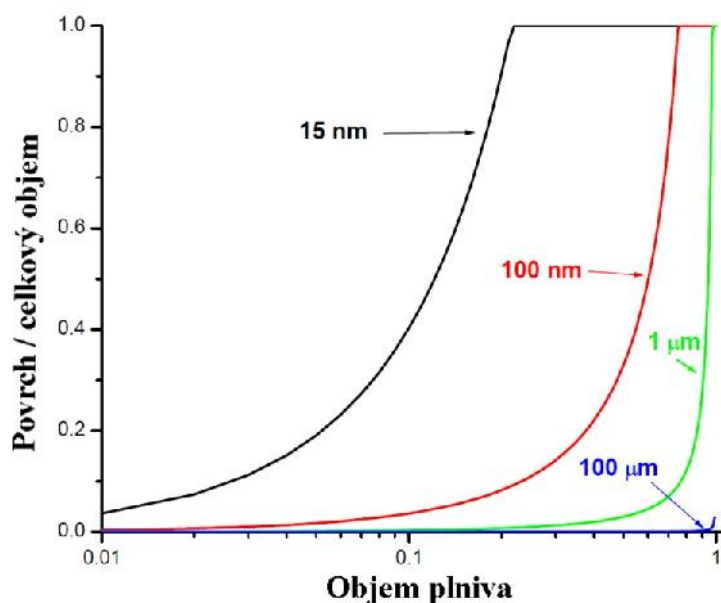
Tvrzené vrstvené dřevo

Tvrzené vrstvené dřevo je vrstvený, pod tlakem vytvrzený materiál z přírodního bukového dřeva, spojující přednosti přírodního materiálu a syntetických pryskyřic. Technologický proces výroby ovlivňuje finální vlastnosti materiálu. Svými elektrickými vlastnostmi se blíží tvrzeným papírům a tkaninám - vnitřní rezistivita $\rho_v = 10^{10} \div 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, ztrátový činitel $\text{tg } \delta = 10^{-2}$ a elektrická pevnost $E_p = 45 \div 70 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$. Používá se nejčastěji na konstrukční části i ve výrobě transformátorů, neboť má vysokou schopnost absorpce oleje. [2]

4 Nanokompozity

Nanokompozity představují další aktuální trend v materiálovém výzkumu, jenž se začíná v posledních letech stále více uplatňovat. Nanokompozity jsou dvoufázové materiály tvořené polymerní maticí a zpevňující fází, jejíž alespoň jeden rozměr spadá do oblasti nanometrů (10^{-9} m). Odtud je odvozen používaný název nanokompozit.

Další zajímavou charakteristikou je obrovský nárůst poměru plochy povrchu k objemu částic nanomateriálů (počet atomů vytvářejících povrch nanočástic je poměrně vyšší než počet atomů uvnitř částice). Tento poměr velmi ovlivňuje většinu chemických a fyzikálních vazeb na hranicích zrn v materiálu. Tento jev vysvětluje Obr. 4-1.

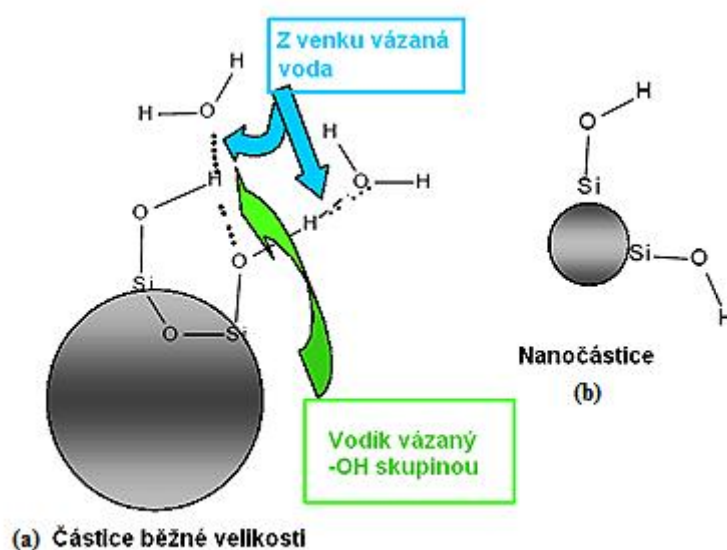


Obr. 4-1: Poměr povrchu rozhraní a objemu nanokompozitů v závislosti na celkovém množství plniva, zdroj [19]

Graf na Obr. 4-1 ukazuje poměr povrchu rozhraní a objemu nanokompozitu v závislosti na celkovém množství plniva pro různé velikosti částic (zrn). Z obr. 4-1 je zřejmé, že zmenšení velikosti zrn má za následek dramatické zvýšení poměru mezi povrchem a objemem i pro velmi malé množství plniva. Samotné zmenšení velikosti zrn ovšem nejčastěji vede ke zvýšení reaktivnosti, která je způsobena energetickou náročností povrchu. Pro malé částice, či zrna, je energie vázaná na povrch mnohonásobně větší, než energie vázaná na objem. Přírozeným jevem je tedy tuto energii snížit. Snížení energie povrchu lze tedy např. srůstáním zrn (zánik rozhraní), relaxací rozhraní, či vznik nové struktury, jenž bude energeticky méně náročná. [19]

Rozdílné jsou také vazby nanočástic se základní hmotou kompozitních materiálů. Nakonec se chování nanočástic již neřídí zákonitostmi běžné fyziky, ale chování atomů je komplikovanější a řídí se kvantovou fyzikou a kvantové jevy pak vedou k naprosto novým možnostem. I když dnes víme o vlastnostech atomů téměř vše, prozatím málo víme o tom, jak se chovají jejich seskupení velikosti nanočástic a jak vznikají jejich někdy neočekávané vlastnosti. [19]

Obr. 4-2 ukazuje systém polyetylén – SiO₂, který popisuje vznik vazby mezi H a OH skupinou.



Obr. 4-2: Vazby (a) mikro- (b) nano- částic s okolím, zdroj [19]

Z obr. 4-2 je patrné, že v případě makro-částice (viz Obr. 4-2 : (a) částice běžné velikosti) dojde ke vzniku vazby mezi H a OH skupinou, v případě nanočástice (viz Obr. 4-2 : (b) nanočástice) ke vzniku vazby nedojde. Vysvětlení lze nalézt v rozdílné geometrii uspořádání atomů mikročástice, respektive velikosti vazbových úhlů, díky kterým se zvyšuje pravděpodobnost vzniku vazby mezi H a OH skupinou.

Z Obr. 4-1 a Obr. 4-2 vyplývá, že nejen zmenšením velikosti zrn lze docílit zvýšení reaktivnosti, nýbrž obecně záleží hlavně na geometrii uspořádání atomů částic (zrn).

Jak už bylo řečeno v prvním odstavci, nanokompozitní materiál se obvykle skládá z matrice a plniva. Mezi nejpoužívanější matrice můžeme zařadit některé druhy polyetylenů, polypropylenů, EVA kopolymer a epoxidové pryskyřice, které byly popsány v kapitole 3.1.3.

Je známo mnoho druhů nanoplniv, ale nejčastěji se lze setkat s SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, vrstvenými silikáty, montmorillonitem či více komplikovanými částicemi, jako např.

uhlíkové nanotrubičky. Plnění většiny těchto systémů nepřekračuje 10% hm. a alespoň jeden rozměr částice je menší než 30 nm. [18]

4.1 Změny elektrických vlastností

V této části se budeme zabývat změnami elektrických vlastností při použití nanoplňiv. Musíme si ale uvědomit, že v materiálech při použití nanoplňiv v oblasti elektroizolační techniky se nemění pouze elektrické vlastnosti, ale i vlastnosti mechanické a tepelné.

Permitivita

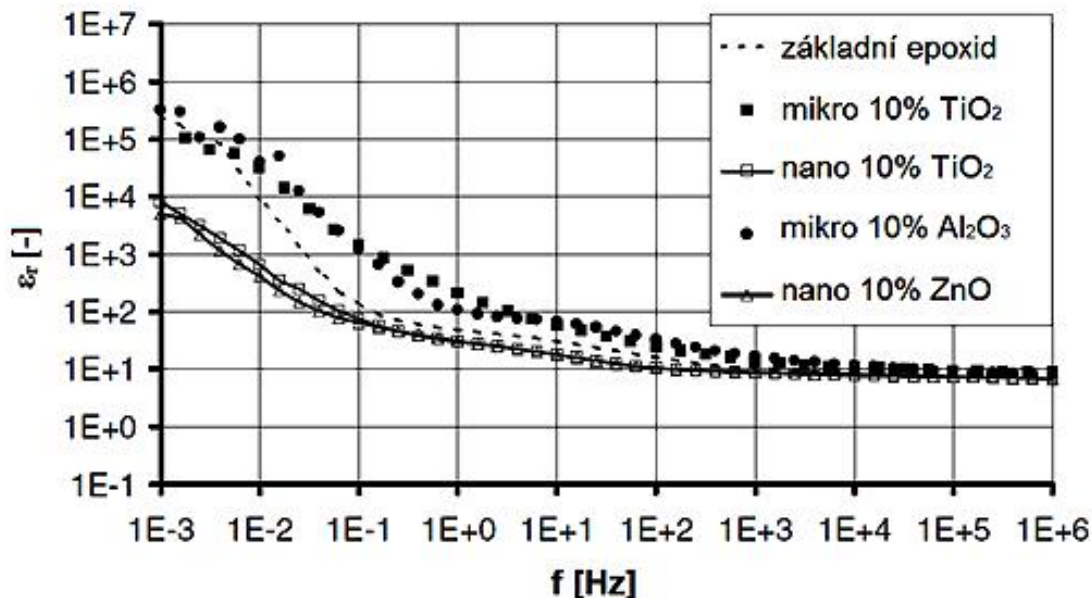
Je obvyklé, že relativní permitivita ϵ_r (dále jen permitivita) roste při plnění polymerů anorganickými plňivými mikrometrových rozměrů v řádu několika desítek procent, což je často vysvětlováno na základě Lichtenecker-Rotherova logaritmického zákona mísení: [12]

$$\log \epsilon_s = x_1 \cdot \log \epsilon_1 + x_2 \cdot \log \epsilon_2 \quad (4.1)$$

kde: $\epsilon_s, \epsilon_1, \epsilon_2$ permitivity celého izolantu a jeho složek
 x_1, x_2 objemové koncentrace obou složek

Je to dáno tím, že plniva mají přirozeně vyšší permitivitu než naplněné polymery a také způsobují mezivrstvou 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, jak je ukázáno na Obr. 4-3. Tento obrázek předkládá ukázkou epoxidové pryskyřice na bázi nano- a mikro- částice TiO_2 , Al_2O_3 a ZNO .

Přirozeně je možno pozorovat i zvýšení hodnot, zvláště v důsledku náhodných nedokonalostí, jako jsou nerovnoměrný rozptyl a hromadění nanoplňiv, nečistoty neúmyslně přimíchány během výrobních procesů, zbytky urychlovače tuhnutí a ředidla. Jak je vidět z Obr. 4-3, permitivita má tendenci klesat, pokud nanostruktury zaujímají správné místo, což je připisováno omezení pohyblivosti polymerového řetězce nanočásticemi. Zdá se, že některá snížení dipólového momentu se odehrávají na rozhraní a možná mají spojitost s hydroxylovou skupinou. [12]

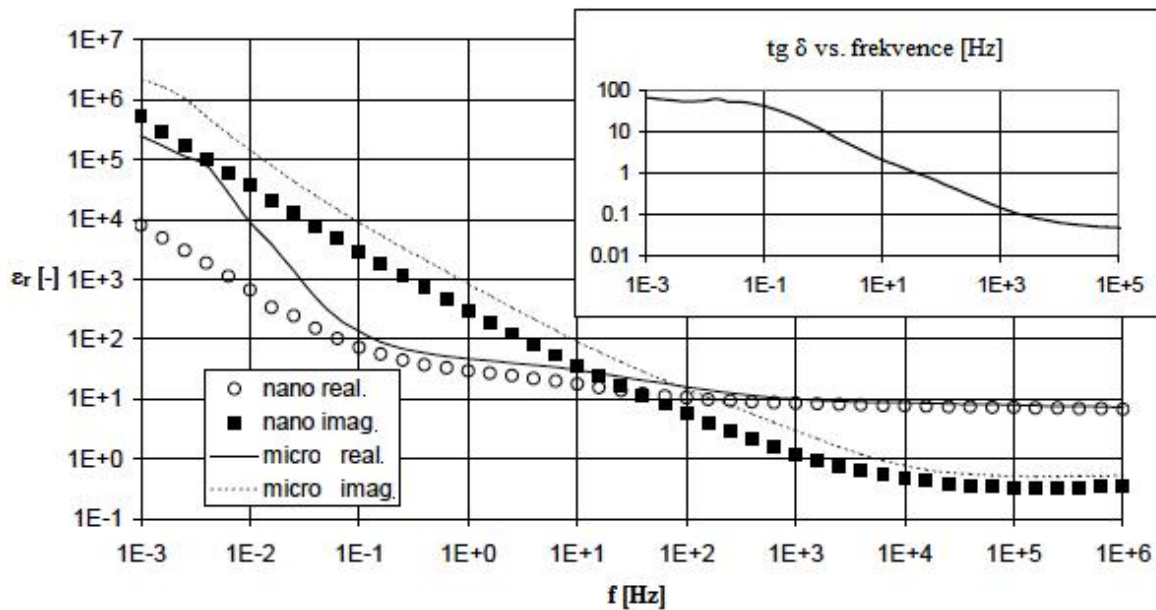


Obr. 4-3: Srovnání permitivit epoxidového (nano)kompozitu, zdroj [12],[19]

Ztrátový činitel

Snížení ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ (dále jen $\text{tg } \delta$) bylo pozorováno např. v kompozitu epoxid – oxid titaničitý, zvláště za nízkých frekvencí a vysokých teplot. Z měření uvedených v literatuře [12],[19] vyplývá, že $\text{tg } \delta$ díky nanosložení vzrůstá proti běžným materiálům v oblasti nízkých frekvencí a klesá v oblasti středních a vysokých frekvencí. Naopak křemičitanový epoxidový nanokompozit vykazuje nižší hodnoty $\text{tg } \delta$ než základní pryskyřice při síťovém kmitočtu a opačně je tomu při frekvencích vyšších než asi 100 kHz. Pokles ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ je při nízkých frekvencích a slabých polích citlivý na existenci pohyblivých iontových nečistot a polárních radikálů s dipólovým momentem. [12]

Naměřené hodnoty pro jiný kompozit při zvýšené teplotě, které jsou na Obr. 4-4, ukazují chování i při velmi nízkých frekvencích. Změna sklonu reálné části permitivity pro teplem tvrzené kompozity je výsledkem zmírnění Maxwell-Wagnerova efektu, který je velmi dobře znám pro běžná plniva. Bylo také zjištěno, že při frekvencích síťových a vyšších má včlenění nanočástic vyšší permitivity za následek kompozity, které mohou vykazovat velikost permitivity nižší, než základní polymer a občasné nanočástice. Toto chování může vyplývat ze způsobu upevnění nanočástic v matrici, které dává možnost vzniku disperze na rozhraních. Toto snížení je důležité i z praktického hlediska, protože může být použito jako způsob snížení jalového proudu, což je významný faktor např. u kabelových izolací. [12]

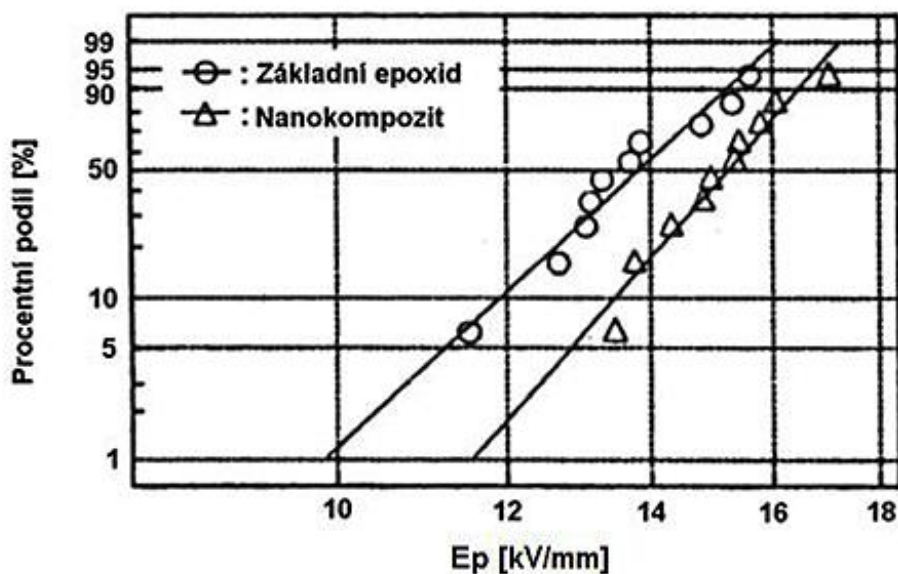


Obr. 4-4: Reálná a imaginární část permitivity nano- a mikro- kompozitu epoxid – TiO₂ při plnění 10% hm. a teplotě 393 K, zdroj [12]

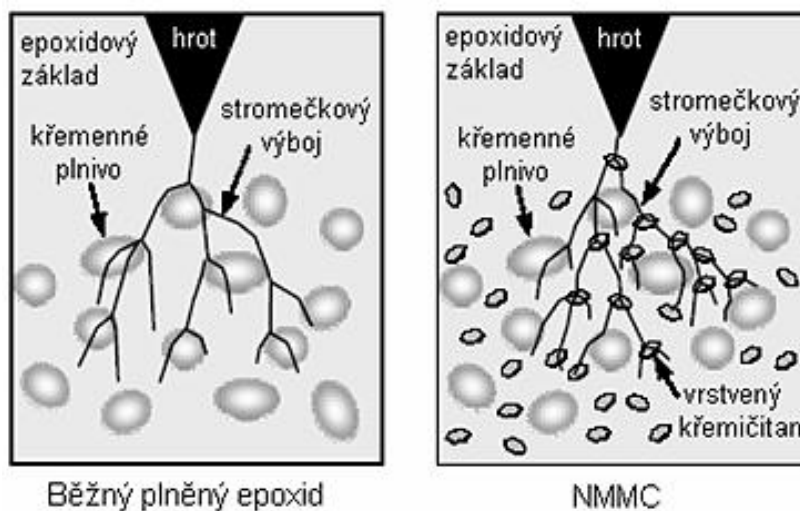
Elektrická pevnost

Z měření a dalších zdrojů, které jsou uvedeny v literatuře, vyplývá, že nanokompozit epoxid – oxid titaničitý nevykazuje téměř žádnou změnu ve stejnosměrné krátkodobé elektrické pevnosti až do přidání nejméně 10% hm. nanoplňiva. Naproti tomu výše zmíněný kompozit obsahující mikro-plnivo vykazuje velké snížení elektrické pevnosti při zvyšujícím se obsahu mikro-plniva z nulového obsahu. Tento nálezn lze považovat za důkaz toho, že nanokompozity mají kladný vliv na elektrickou pevnost ve srovnání s mikrokompozity. Nanokompozit epoxid – ZnO epoxid – vrstvený křemičitan také vykazuje lepší elektrickou pevnost ve střídavém poli. Je překvapivé, že přidáním velmi malého množství (0,5 až 1% hm.) ZnO nanočástic do epoxidové pryskyřice má za následek podstatné zvýšení doby průrazu. [12]

Elektrická pevnost nanokompozitu-vrstvený křemičitan je proti základní pryskyřici o 10 % vyšší, viz Obr. 4-5. Zjednodušeně si můžeme toto chování vysvětlit tím, že je růst průrazného „stromečku“ zpomalen, nebo je jeho rozšiřování blokováno částicemi nanoplňiva. Z toho plyne, že čas do průrazu bude vzrůstat. Bylo přímo experimentálně pozorováno, že elektrické „stromečkové“ výboje jsou blokovány nanočásticemi, poté tvoří klikaté cesty plné odboček, viz Obr. 4-6. [12]



Obr. 4-5: Weibullové zobrazení průrazné pevnosti základní epoxidové pryskyřice a nanokompozitu, zdroj [12]



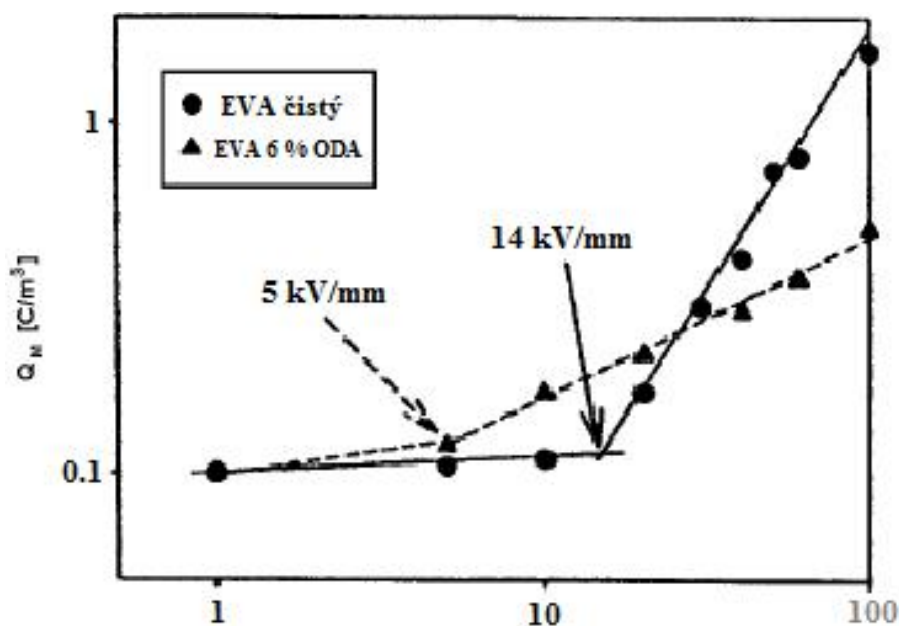
Obr. 4-6: Stromečkový výboj v běžně plněném epoxidu a v NMMC, zdroj [12]

Prostorový náboj

Prostorový náboj byl zjištěn v nanokompozitech – oxid titaničitý, oxid hlinitý a ZnO, PP a EVA nanokompozitech s vrstvenými křemičitany a v nanokompozitech LDPE – oxid titaničitý. Z literatury [12],[19] vyplývá, že nanostruktury mají tendenci prostorový náboj snižovat. Při mikrorozměrech použitého plniva je elektrické pole prostorového náboje téměř dvojnásobné oproti případu, kdy je použito nanoplivo. [12]

Vstřikování náboje na působícím elektrickém poli v základním polymeru EVA

(Ethylen-Vinyl-Acetat) a při 6% plnění ukazuje Obr. 4-7. V základním polymeru EVA při 6% plnění dochází k důsledku přidání nanoplňiv ke snížení náboje v silném poli a naopak ke zvýšení ve slabém poli. Toto chování není nikterak výjimečné a lze ho připsat působení iontových nečistot obsažených v nanoplňivěch a odstranit ho předběžným čištěním nanoplňiv. Chování výše popsaných a pravděpodobně i dalších nanokompozitů, pokud jde o tvorbu prostorového náboje, lze shrnout do tvrzení, že nahromaděný náboj a prahové pole jeho vstříkování jsou sníženy. [12]

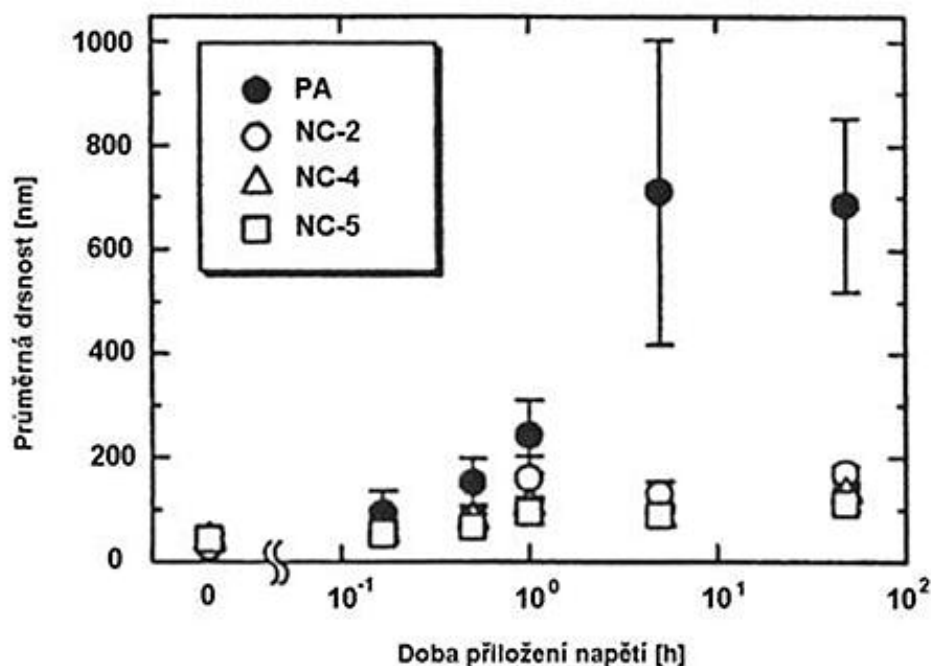


Obr. 4-7: Velikost prostorového náboje pryskyřice EVA, zdroj [12]

Odolnost proti částečným výbojům

Jako poslední elektrickou vlastností se budeme zabývat odolností proti částečným výbojům. Tato vlastnost byla již dříve zjištěna v nanokompozitu polyamid – vrstvený křemičitan. Z uvedené literatury [12], [19] plyne, že odolnost proti částečným výbojům je u nanokompozitů značně zvýšena, nicméně jak naznačuje Obr. 4-8. Podobný pozitivní efekt byl pozorován i pro silikonové elastomerové nanokompozity. Faktory, které jsou zodpovědné za toto chování, jsou např. vzájemná pojivá síla mezi plnivou a matricí, prostor mezi plnivem anebo objem matrice obklopené sousedním plnivem, morfologie meziplnivového prostoru. [12]

Obr. 4-8 ukazuje měření drsností povrchu, které vznikají v důsledku působení částečných výbojů. Pro ukázkou byly použity čtyři vzorky. Jedná se o základní polyamid (PA) a při obsahu nanoplňiva (NC) 2, 4 a 5% hm. [12]



Obr. 4-8: Drsnost povrchu v závislosti na čase, zdroj [12]

Shrnutí změn elektrických vlastností

V této kapitole jsme se zabývali změnami elektrických vlastností při použití nanokompozitních materiálů. Obecně lze tedy díky provedeným experimentům a měřením tvrdit, že nanokompozitní materiály s obsahem nanoplňiv mají:

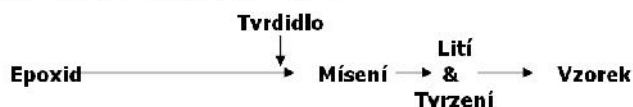
- nižší relativní permitivitu,
- zvýšenou odolnost proti částečným výbojům,
- výrazné zlepšení elektrické pevnosti,
- menší prostorový náboj,
- zmenšené dielektrické ztráty.

4.2 Izolační vlastnosti směsi nano- a mikro- plněných kompozitů

Izolační materiál je nezbytná součást důležitých zařízení. Právě epoxidová pryskyřice, o které jsme mluvili v kapitole 3.1.3, je všestranný materiál pro elektrické izolace. Proto se tato pryskyřice plní značným množstvím plniv mikrorozměrů, zejména křemičitanů nebo oxidu hlinitého. Pro další zlepšení dielektrického systému se nabízí možnost přidání vrstvených křemičitanových nanoplňiv, jejichž přínosem by mělo být zlepšení elektroizolačních vlastností. Při experimentu, který se pokusíme ve stručnosti vysvětlit, se vytvořily 4 druhy vzorků dle Obr. 4-9. Tab. 4-1 dále ukazuje složení zkoumaných materiálů.

Tab. 4-1: Složení zkoumaných vzorků, zdroj [21]

Vzorek	Epoxid [phr]	Tvrdidlo [phr]	OMLS [phr] (nano - plnivo)	Křemenné plnivo [phr] (mikro - plnivo)
Základní epoxid. pryskyřice	100	86	0	0
Nanokompozit	100	86	9,8 (5,0% hm.)	0
Běžný plněný epoxid	100	86	0	340 (64,6% hm.)
NMMC	100	86	9,8 (1,8% hm.)	340 (63,5% hm.)

a. Základní epoxidová pryskyřiceb. Nanokompozitc. Běžný plněný epoxidd. Kompozit se směsí nano- a mikro- plnivem

Obr. 4-9: Postup přípravy vzorků, zdroj [21]

Při experimentu byly použity termo-mechanické analýzy, které byly provedeny získáním činitele tepelné roztažnosti. Další vlastnosti, jež byly zkoumány, jsou odolnost vůči částečným výbojům a elektrická pevnost.

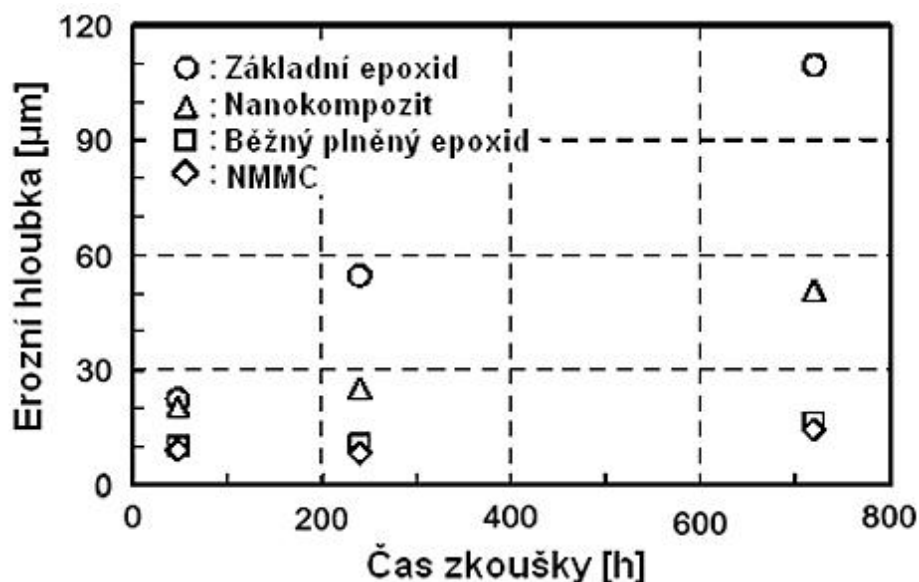
Byly provedeny dva druhy zkoušek. Zaprvé – zkouška při stálém nárůstu napětí 0,6 kV/sec o frekvenci 50 Hz. Bylo změřeno 5 vzorků při pokojové teplotě. Zadruhé – zkouška životnosti při konstantním střídavém napětí 10 kV o frekvenci 1 kHz. I zde bylo změřeno 5 vzorků při pokojové teplotě.

Výsledky měření tepelné roztažnosti jsou níže uvedeny v Tab. 4-2. Z této tabulky vyplývá, že základní epoxidová pryskyřice a nanokompozit mají vyšší koeficient tepelné roztažnosti než hliník. Běžný plněný epoxid a NMMC (kompozit se směsným nano- a mikro-plnivem) mají koeficient tepelné roztažnosti poměrně shodný. Z těchto výsledků vyplývá, že směs vrstvených křemičitanů (OMLS) a křemenných plniv měla malý vliv na koeficient tepelné roztažnosti. [21]

Tab. 4-2: Zjištěné koeficienty tepelné roztažnosti zkoumaných vzorků, zdroj [21]

Vzorek	Koeficient tepelné roztažnosti [1 / °C]
Základní epoxid. pryskyřice	$6,84 \cdot 10^{-5}$
Nanokompozit	$6,41 \cdot 10^{-5}$
Běžný plněný epoxid	$2,38 \cdot 10^{-5}$
NMMC	$2,40 \cdot 10^{-5}$
Hliník	$2,40 \cdot 10^{-5}$

Odolnost vůči částečným výbojům byla zjišťována hloubkou eroze nejvíce degradovaných oblastí každého vzorku, výsledky jsou ukázány v Obr. 4-9.

**Obr. 4-10:** Erozní hloubka nejvíce degradovaných oblastí při měření odolnosti proti částečným výbojům, zdroj [21]

Z Obr. 4-10 je vidět, že základní epoxid dosahuje nejvyšší hloubky. Oproti tomu běžný plněný epoxid a NMMC si udržují daleko menší erozní hloubku než základní epoxid.

Elektrická pevnost E [kV/mm] byla vypočítána ze vzorce: [23]

$$E = \frac{2V}{r \cdot \ln(1 + (4d/r))} = [kV/mm] \quad \text{kde:} \quad \begin{array}{l} V \text{ průrazné napětí [kV]} \\ r \text{ poloměr zakřivení [mm]} \\ d \text{ délka mezery [mm]} \end{array} \quad (4.2)$$

Pro vyhodnocení zkoušky rostoucího napětí bylo použito Weibullova rozdělení dle vzorce: [22]

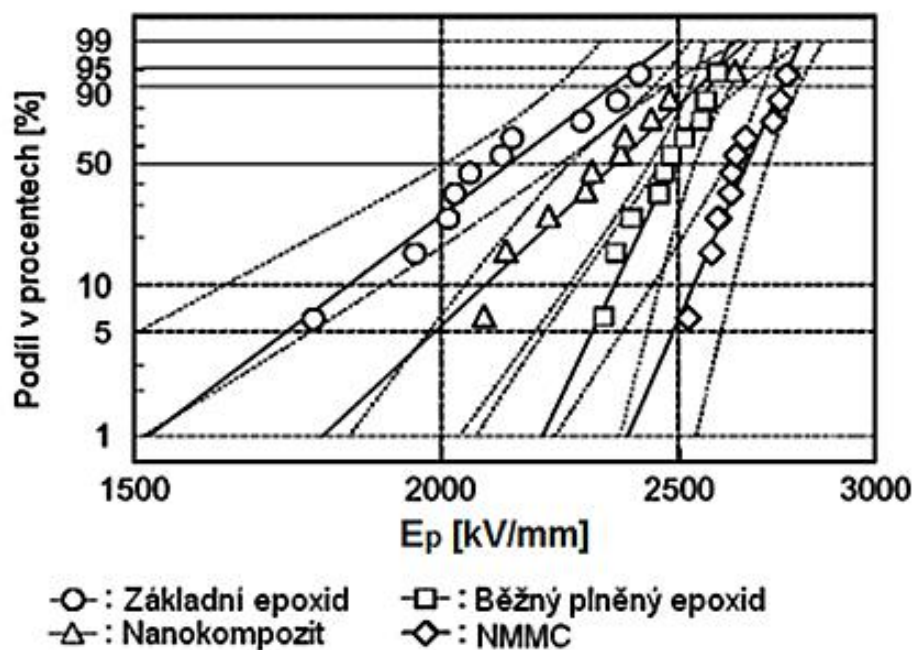
$$F(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_0} \right)^m \right] \quad t \geq 0 \quad (4.3)$$

kde: t_0 parametr měřítka, $t_0 > 0$, v našem případě $t_0 =$ velikost [kV/mm]
 t čas
 m parametr tvaru, $m > 0$

Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 4-11 a v Tab. 4-3.

Tab. 4-3: Parametry velikosti a tvaru Weibullova rozdělení, zdroj [21]

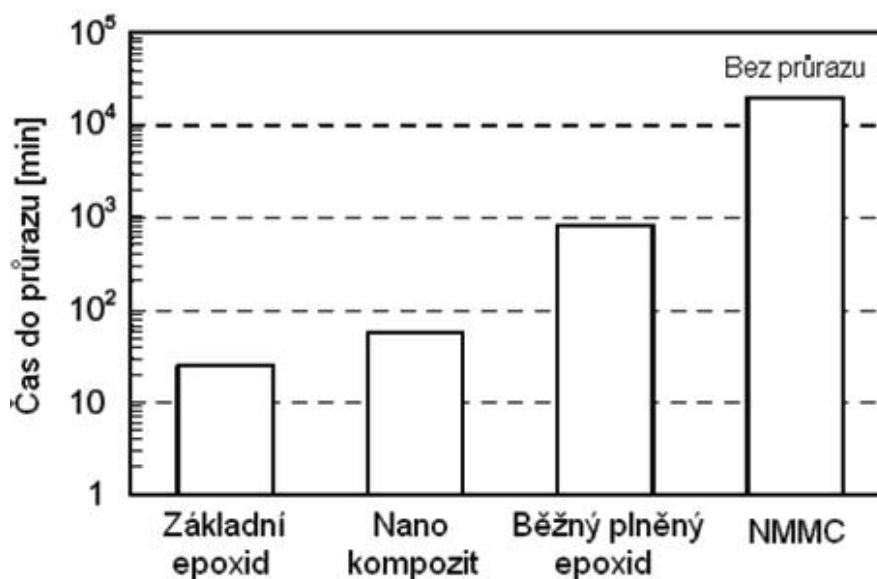
Vzorek	Parametr	
	Velikost [kV/mm]	Tvar [-]
Základní epoxid. pryskyřice	2195	12,6
Nanokompozit	2405	15,3
Běžný plněný epoxid	2509	34,6
NMMC	2683	38



Obr. 4-11: Elektrická pevnost zobrazená pomocí Weibullova rozdělení, zdroj [21]

S přidavkem vrstvených křemičitanů se průrazná pevnost nanokompozitu zvyšuje v porovnání se základní epoxidovou pryskyřicí. Statistické analýzy ukazují, že měly o 10 % vyšší průraznou pevnost než základní epoxidová pryskyřice. Dále je vidět, že se směsí vrstvených křemičitanů, křemenného plniva a NMMC měla o 7 % vyšší průraznou pevnost než běžná epoxidová pryskyřice. Zvláště NMMC měla o 22 % vyšší elektrickou pevnost než základní epoxidová pryskyřice. Dodatečně velký sklon přizpůsobené přímky ve Weibullově rozdělení naznačuje stejnorodé vlastnosti. Přizpůsobená přímka ukazuje, že NMMC poskytuje stejnorodější charakteristiky než základní epoxidová pryskyřice. [21]

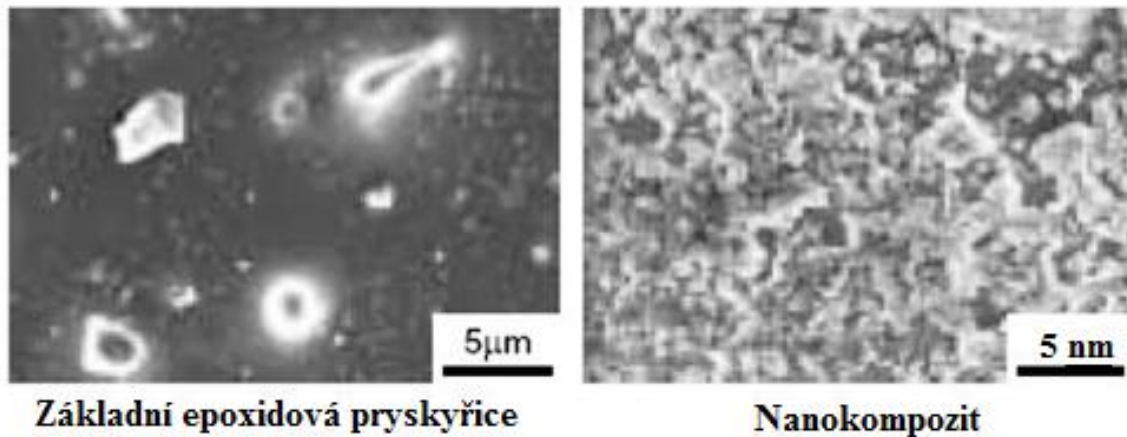
Zkouška životnosti je znázorněna na Obr. 4-12. Tento obrázek porovnává střední čas do průrazu při konstantním střídavém napětí (10 kV, 1 kHz). Všechny kompozitní vzorky ukazují delší čas do průrazu než základní epoxidová pryskyřice. Nanokompozit měl čas do průrazu 57 minut a běžný plněný epoxid měl 830 minut, zatímco základní epoxidová pryskyřice měla čas do průrazu 25 minut. Zejména NMMC mělo čas do průrazu delší než 20000 minut. [21]



Obr. 4-12: Porovnání časů do průrazu při konstantním napětí, zdroj [21]

Přidání vrstvených křemičitanů významně zvyšuje odolnost nanokompozitů proti částečným výbojům, a to i při přidání jen 5% hm. vrstveného křemičitanu. Na Obr. 4-13 jsou ukázány SEM (skenovací elektronový mikroskop) mikrografie nejvíce degradovaných povrchů základní epoxidové pryskyřice a nanokompozitů. Jak je vidět na první pohled, jsou značně rozdílné. Nanokompozit měl hrubý degradovaný povrch tvořený nepravidelnými prohlubněmi a vypouklinami, zatímco základní epoxidová pryskyřice měla relativně plochý

degradovaný povrch. Kromě toho přidavek vrstvených křemičitanů zlepšuje izolačně průrazné vlastnosti. [21]



Obr. 4-13: SEM mikrografie nejvíce degerované oblasti po PD stárnutí, zdroj [21]

Shrnutí izolačních vlastností mikro- a nano- plněných kompozitů

Tento celý experiment prokazoval, že směs nano – a mikro- plniva zlepšuje elektrické izolační vlastnosti a zachovává nízkou tepelnou roztažnost. Jak bylo vidět z obrázků, tak NMMC mělo nejlepší izolačně průrazné vlastnosti než ostatní uvedené kompozity. Toto zlepšení se zdá být důsledkem husté shluknuté struktury plnivové směsi. Jediná viditelná nevýhoda se jeví - směs plniv má sklon ke zvyšování viskozity pryskyřice. Tomuto jevu můžeme předejít vhodnou optimalizací obsahu vrstvených křemičitanů.

5 Diagnostika nanokompozitů

V této části diplomové práce se budeme zabývat obecnými metodami a postupy pro měření, respektive diagnostikování nanokompozitů. Při diagnostice silnoprůdých zařízení používáme dva základní přístupy k diagnostikovanému objektu, a to fenomenologický a strukturální.

5.1 Fenomenologický přístup

Při fenomenologickým přístupem se zaměřujeme jen na reakci diagnostikovaného objektu na přiložené vstupní diagnostické signály. Diagnostické metody používané při vyšetřování nanokompozitních materiálů se v principu neliší od běžně používaných metod měření elektrických vlastností. Je důležité postupovat s vyšší opatrností než u běžných materiálů, neboť zkušenosti s chováním těchto nových materiálů nejsou veliké. V této práci je uveden souhrn a podrobnější popis použitých diagnostických metod. Při měření vzorků hledáme nelinearity a odchylky od běžně známých průběhů, a to v hodnotách, které jsme již naměřili.

S růstem užívání nanotechnologie roste i potřeba standardizace, zvláště normalizace. Příkladem může být norma schválená IEE (Institute of Electrical and Electronic Engineers) s označením IEEE 1650TM-2500, která byla nazvána „Standart Methods for Measurement of Electrical Properties of Carbon Nanotubes“. Tato norma přinesla jednotný soubor reprezentace výsledků měření, doporučení a postupů hodnocení elektrických vlastností uhlíkových nanotrubiček. [24]

Právě díky normě uvedené výše se zajímáme o parametry, které tato norma sleduje. Vzhledem k tomu, že diagnostika patří v oboru elektroizolačních materiálů k důležitým a náročným oblastem a je dále důležitá pro spolehlivost elektrických zařízení, jsou níže uvedeny určité používané metody a postupy.

5.1.1 Absorpční a resorpční charakteristiky

Tato metoda se využívá především v prvních měřících stádiích, pokud neznáme žádné vlastnosti daného měřicího materiálu.

Jedná se o určení izolačního odporu R_x , polarizačních indexů v první minutě p_{i1} a v desáté minutě p_{i10} a dalších parametrů, kterými jsou redukované resorpční křivky (RRK) podle vzorce: [4]

$$p_{i1} = \frac{R_{60}}{R_{15}} = \frac{i_{15}}{i_{60}} = \frac{i_{a15} + i_{a\infty}}{i_{a60} + i_{a\infty}} [-] \quad (5.1)$$

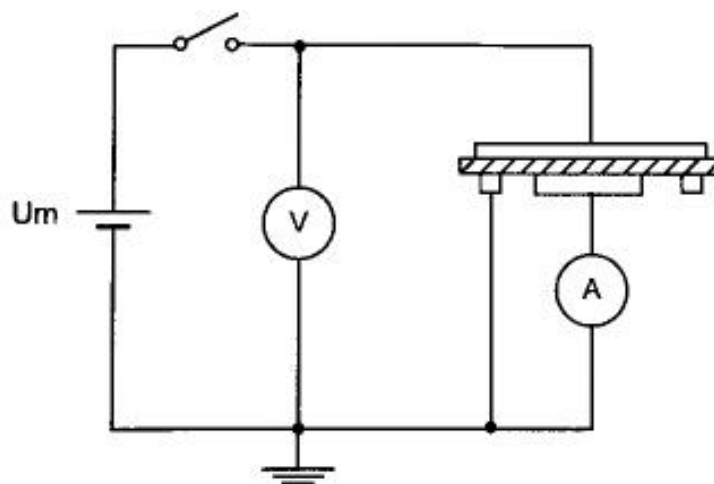
kde:	R_{60}, R_{600}	odpory v 60. a 600. sekundě od přiloženého napětí
	i_{60}, i_{600}	odpovídající absorpční proudy
	i_{∞}	vodivostní ustálené stavy

Samozřejmě také nesmíme opomenout určení velikosti ploch pod absorpčními a resorpčními křivkami.

Izolační odpor je poměr stejnosměrného napětí přivedeného na zkoušený objekt a celkového proudu v definovaném čase po připojení napětí.

Zdroj napětí pro tato měření musí být dostatečně stabilní. Doporučené napěťové hladiny jsou 500, 1000, 5000, 10000 a 15000 V. Pokud měřený odpor závisí na polaritě napětí, je nutné to uvést. [4]

Nejpoužívanější metoda měření odporu je voltampérová metoda s tříelektrovým měřicím systémem.



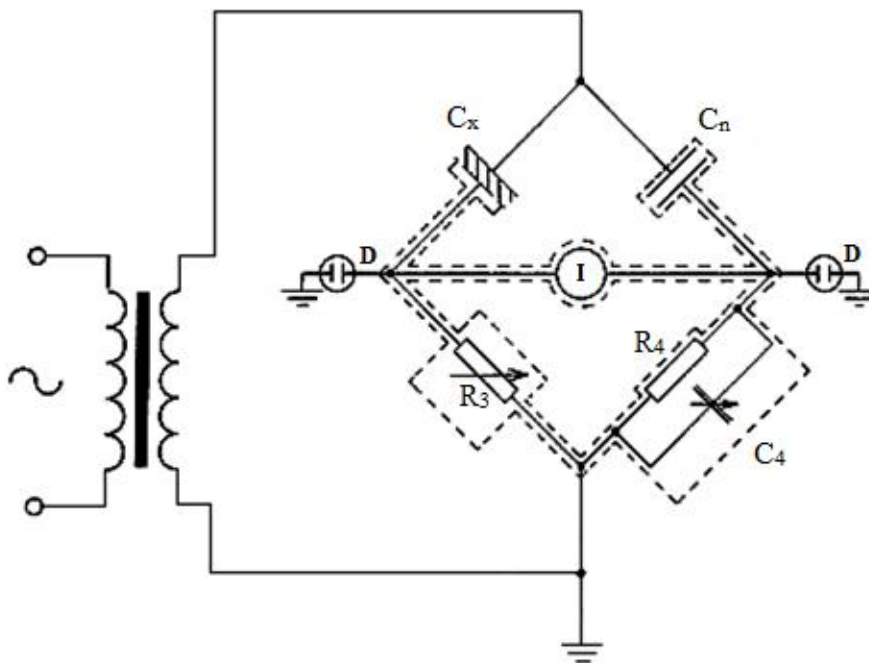
Obr. 5-1: Voltampérová metoda pro měření odporu, zdroj [4]

5.1.2 Ztrátový činitel a permitivita

Na začátku této kapitoly si musíme ujasnit, že pokud chceme získat objektivní obraz v této oblasti, měli bychom měřit závislost $\tan \delta$ a ϵ_r na napětí, teplotě a frekvenci. Tyto poznatky plynou z teorie a jsou podpořeny praktickými zkušenostmi. Dalším faktem, který je v této oblasti rozhodující, je frekvenční závislost těchto parametrů, což znamená, že musíme podle dané frekvence používat různé metody. Pro získání objektivního názoru na možnosti aplikace daného materiálu při určité frekvenci se musíme přesvědčit, jak se při ní z tohoto hlediska chová. Pro praktické měření v oblasti průmyslové a pro frekvence, které jsou této oblasti blízké, používáme můstkové metody. [4]

V diagnostice elektrických zařízení a strojů je nejpoužívanější metoda zapojení Scheringova můstku pro měření $\text{tg } \delta$.

Princip Scheringova můstku můžeme vidět na Obr. 5-2. Z tohoto zapojení je patrné, že se můstek skládá ze dvou částí. První je umístěna ve vysokonapětovém prostoru zkušebny a druhá slouží k vyvažování mimo tento prostor. Galvanické oddělení obou částí tvoří vzorek v příslušném elektrodovém systému a kapacitní normál, který je obvykle realizován jako vysokonapětový kondenzátor s plynným dielektrikem. Nesmí dojít v demonstrovaném zapojení ke vzniku částečných výbojů. Této nemilé situaci zabraňují v uzlových bodech diagonály můstku svodiče přepětí D, sloužící k ochraně obsluhy při případném průrazu vzorku. Nízkonapětová část slouží k vyvážení můstku odporovou a kapacitní dekádou R_3 a C_4 . Dekádou R_3 se vyrovnává kapacitní složka náhradního sériového obvodu a další dekáda C_4 slouží k vyvážení odporové složky. Vyvážení indikuje nulový indikátor I. Nízkokapacitní část můstku je nutno stínit a také je nutno před každým vlastním měřením provést eliminaci parazitních kapacit potencionálním regulátorem. Jeho úkolem je generace a zavedení potenciálů vzniklých díky okolním rušivým polím a vazbou prvků můstku proti zemi. [4]



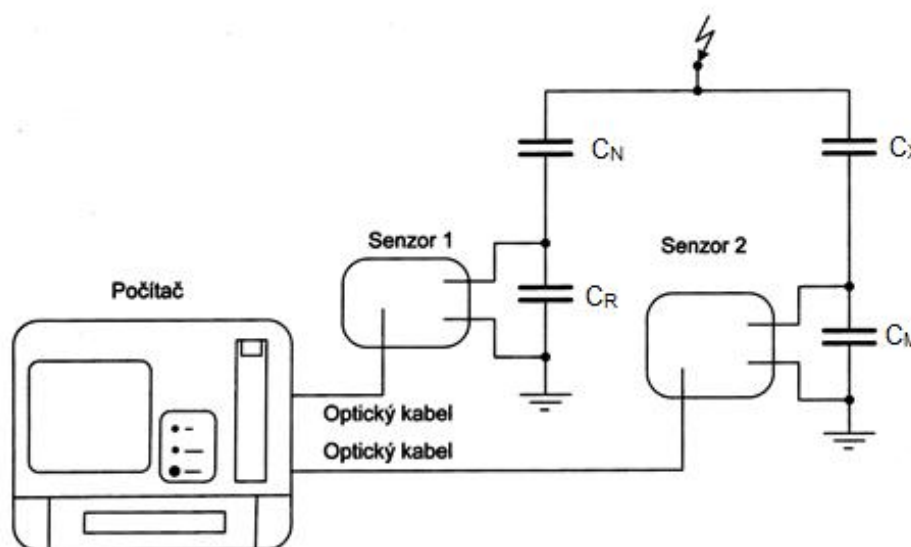
Obr. 5-2: Scheringův vysokonapětový můstek, zdroj [4]

Metody čtyřkapacitního můstku má oproti předcházejícímu Scheringovu můstku přítomny kapacity ve všech větvích, což má za následek zvýšenou impedanci. Díky této

vlastnosti lze dosáhnout vyšší citlivosti a tím i lepší přesnosti měření. [4]

Dnešní automatické můstky slouží k zobrazení $\text{tg } \delta$, C_x , U_{zk} . Tento můstek byl použit na měření nanomateriálů, o jejichž výsledcích je diskutováno dále v práci. Jeho schéma je možné vidět na Obr. 5-3.

Jeho výhodou oproti konvekčním můstkům je, že nemusí být úplně vyvážený, neboť se měří fázový úhel mezi dílčími napětími na obou nízkonapěťových impedancích. Větve můstku se skládají z nízkonapěťových kondenzátorů C_M a C_R a dále z vysokonapěťových kondenzátorů C_N a C_X . Napětí jsou digitalizována senzory 1 a 2 s bateriovým napájením. Vytvořené digitalizované signály jsou přenášeny optickými kabely do počítače, kde jsou zpracovány s použitím rychlé Fourierovy transformace a poté je určen $\text{tg } \delta$. Z dělicího poměru měřicí větve se určuje C_x . [4]



Obr. 5-3: Automatický můstek, zdroj [4]

5.1.3 Napěťové zkoušky

Napěťové zkoušky jsou jedny z nejdůležitějších aplikací při testování elektroizolačních materiálů a elektrických zařízení. Podávají informaci o nejdůležitějším parametru – elektrické pevnosti zkoumaného objektu.

Elektrická pevnost je hlavním sledovaným parametrem, protože její hodnota je určující pro návrh a konstrukci izolačního systému všech elektrických strojů a zařízení. Elektrický průraz nastává při takovém porušení izolace objektu, kdy výboj zcela přemostí zkoušenou izolaci a napětí mezi elektrodami se sníží prakticky na nulu. K elektrickému průrazu dochází v pevných, kapalných a plynných i kombinovaných dielektrikách. O přeskoku mluvíme v souvislosti s průrazným výbojem v plynném nebo tekutém prostředí.

Termín průraz se užívá, jde-li o průrazný výboj pevným dielektrikem. [4]

Podle druhu přiloženého napětí rozeznáváme zejména zkoušky stejnosměrným napětím, zkoušky střídavým napětím a zkoušky impulzním napětím. Tyto a následující uvedené definice a postupy shrnuje norma ČSN IEC 60-1. [4]

5.1.4 Částečné výboje

Jedním z druhů elektrického výboje poskytujícího se při provozu elektrických strojů, zařízení, elektrických vedení apod. jsou částečné výboje. Částečné výboje jsou takové elektrické výboje, které pouze částečně přemostují izolaci mezi vodiči nebo elektrodami o různých potenciálech. Částečné výboje jsou obvykle důsledkem koncentrace lokálního elektrického namáhání v izolaci, na povrchu izolace v okolí vodičů apod. [4]

Obecně se takové výboje objevují jako impulzy s dobou trvání mnohem menší než 1 μ s. Částečné výboje významným způsobem negativně ovlivňují vlastnosti izolačních systémů a snižují jejich spolehlivost a životnost. Částečné výboje působí na izolační systémy elektrickými, erozivními, chemickými a tepelnými vlivy. [4]

Částečné výboje jsou obecně rozdělovány podle místa jejich výskytu:

- Vnější částečné výboje jsou částečné výboje v plynech v okolí elektrod malých poloměrů nebo velkých zakřivení, jako např. doutnavé a korónové výboje.
- Vnitřní částicové výboje jsou výboje v plynech, obklopené pevným či kapalným dielektrikem, jako např. výboje v plynných dutinkách v pevném dielektriku.
- Povrchové částečné výboje se nacházejí v okolí elektrod na rozhraní pevného a plynného dielektrika. Mezi povrchové částečné výboje patří např. klouzavé výboje na výstupu vinutí z drážky v točivých strojích apod. [4]

5.2 Strukturální přístup

Strukturální přístup sleduje přímo změny ve struktuře materiálu. Výpovědi v tomto přístupu jsou tedy výpovědischopnější a vydatnější. Jejich zaměření je občas velmi úzké, a to proto, že potřebují speciální, často velmi nákladné instrumentální vybavení s vyškolenou obsluhou. I když se jedná o destruktivní metodu, velikou výhodou je, že pracujeme s velice malým množstvím testovacího materiálu, a to v řádech gramů. Před samotnou aplikací strukturálních analýz je nutné zvážit mnoho aspektů, např. složení zkoumaného materiálu, v jaké formě je materiál dodáván, jaké vlastnosti a s jakou přesností chceme měřit apod. Metod, které se počítají mezi tyto měřicí metody, je samozřejmě mnoho. [4]

Dle principu můžeme strukturální měřicí metody rozdělit do několika skupin: [4]

- Metody založené na zjišťování hmotnosti
 - Termogravimetrie (TG)
 - Plynová chromatografie (GC)
 - Gelová permeační chromatografie (GPC)
- Metody založené na měření energie
 - Diferenční termická analýza (TMA)
 - Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)
- Metody založené na měření mechanických vlastností
 - Termomechanická analýza (TMA)
 - Dynamická mechanická analýza (DMA)
- Metody založené na jiných principech
 - Infračervená spektroskopie IR
 - Infračervená spektroskopie IR s Fourierovou transformací FT-IR
 - Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)
- Metody používané pro ON-LINE diagnostiku
 - Měření koncentrace ozónu v chladícím vodíku
 - Rozbor příměsí v chladícím vodíku

Pro měření vzorků v diplomové práci jsme použili ze strukturálních metod pouze termogravimetrii (TG) a diferenční skenovací kalorimetrii (DSC). Proto jsem se rozhodl, že tyto dvě metody prozkoumám trochu více.

5.2.1 Termogravimetrie (TG)

Termografická analýza (TGA) nebo zkráceně termogravimetrie (TG) je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti (přírůstek nebo úbytek) vzorku. Patří mezi dynamické a statické analytické metody, tudíž je hmotnost sledována buď jako dynamická metoda při změnách teploty, nebo jako statická metoda při konstantní teplotě.

Při zahřívání diagnostikovaného vzorku dochází k uvolňování plynné složky, a to zapříčiňuje snížení hmotnosti daného vzorku. Může také docházet k opačným jevům, kdy vzorek při zahřívání reaguje s plynem a zvýší svoji hmotnost. Názorným příkladem tohoto jevu může být oxidace neušlechtilých kovů, kdy vzniká oxid nebo hydroxid příslušného kovu.

Termogravimetrická měření ovlivňuje mnoho faktorů působících na měřený vzorek:

- Vlivy plynoucí z vlastnosti použitého materiálu na zařízení a pomůcky
 - Reakce zkoumané látky s kelímkem a reakčních zplodin s částmi aparatury
 - Tvar, velikost a materiál kelímku
 - Indukční vlivy vinutí pecí
 - Usazování a kondenzace reakčních produktů
- Vlivy vlastností vzorku
 - Množství vzorku a velikost částí
 - Tepelná vodivost vzorku
 - Způsob úpravy vzorku před analýzou
- Vlivy konstrukční a metodické
 - Způsob měření teploty, vliv rychlosti ohřevu a přenosu tepla
 - Citlivost vah a rychlost registračního systému
 - Vliv atmosféry reakčního prostoru

Termogravimetrie lze použít v široké škále materiálů. Podmínkou je schopnost změny hmotnosti při působení vysokých teplot. Pokud vzorek odolává (negraduje, nezplyňuje se), je pro tuto metodu nepoužitelný.

Výsledkem měření je termogram, který má obvykle na ose y vyjádřeny změny hmotnosti (v procentech nebo μg) a na ose x hodnoty teploty ($T/^{\circ}\text{C}$) nebo času (t/s). Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřevu. Vysoká rychlost ohřevu může vést k opominutí malých změn, které mohou být pro charakterizaci vzorku značně významné. Začátek křivky je vodorovný (prodleva) a znázorňuje vyhřívání pece a ustálení podmínek měření. Poté začne klesat v ose y v určitých intervalech, což znázorňuje úbytek hmotnosti ze vzorku z důvodu degradace. Tyto poklesy trvají do doby, než je vzorek celý zdegradovaný a dospěl do stavu, kdy už se neuvolňují další složky. Zbytek vzorku po analýze (popel) nám též dává důležitou informaci k jeho pozdější aplikaci, a to jeho vzhled. [25]

Z výsledku měření je možné získat informace o složení polymerních směsí, o její termické a oxidační stabilitě, termickém rozkladu apod.

5.2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je dle nomenklatury ICTA metoda, která měří rozdíl v energii vstupující do látky a teplotně inertního standartu jako funkci teploty, přičemž zkoumaná látka i referenční materiál jsou podrobeny teplotnímu programu. [4]

Tento princip hlídá a zaznamenává fyzikální nebo chemické změny v látce, které jsou provázány změnou entalpie a projevují se jako endotermní či exotermní reakce.

Uvnitř měrného pláště, který je normálně udržován na pokojové teplotě, jsou vmontovány dvě symetrické nádoby. Odporový teploměr a topný člen zabudovaný v nosiči vzorku slouží jako primární teplotní kontrola systému. Sekundární teplotní kontrolní systém měří teplotní diferencii mezi oběma nosiči a tento rozdíl upravuje na nulový za pomoci kontroly tepelného proudu, který je měřen. Jinými slovy řečeno, teplota vzorku je zapisována v závislosti na čase nebo teplotě. Neměří se tedy diferenční teplota, ale elektrický výkon potřebný k udržení izotermních podmínek. Použití malých vzorků (miligramová množství), umístěna na kovových foliích, snižuje tepelný spád na minimum. Malá tepelná kapacita celého systému dovoluje použít velké rychlosti ohřevu (desítky K/min) a zajišťuje velkou rozlišovací schopnost. Množství uvolněného (zabaveného) tepla je tedy úměrné množství elektrické energie spotřebované na zahřátí vzorku. [25]

Výsledný termogram má pak na ose y hodnotu tepelného toku vztaženou na jednotku hmotnosti – W/g. Na ose x je pak samozřejmě teplota.

6 Diagnostikované nanokompozity

V předchozích měřeních, na kterých vznikla spolupráce KET/ET FEL ZČU v Plzni s Ústavem makromolekulární chemie Akademie věd ČR, byly měřeny nanokompozity s epoxidovou pryskyřicí DGEBA, která byla plněna nanočásticemi POSS, E8 a POSSph, E1. Výsledky z těchto měření vyšly nadějně, avšak veliký problém se našel v ceně anorganického plniva POSS. Proto jako reakce na tento problém logicky vznikl nový levnější systém.

Studovaný nanokompozit byl tvořen epoxidovou pryskyřicí tvořící matici, jež byla vyplněná nano-silikou. V tomto případě byla epoxidová pryskyřice užita z důvodu dostupnosti, rozšířenosti a dobrých elektroizolačních vlastností. Pro vytvrzení této pryskyřice byl použit Laromin C260.

Nano-silika, oxid křemičitý, byl vytvořen procesem sol-gel z tetraethoxysilanu (TEOS). Sol-gel proces slouží převážně pro přípravu skel a keramických materiálů. Jde v podstatě o transformaci kapalného systému (koloidní *sol*) na pevnou fázi (*gel*). Jeho výhodou je možnost syntézy za pokojové teploty a skutečnost, že organické polymery mohou být přidány v počáteční fázi, v níž nanočástice v sol fázi zůstávají rozptýleny rovnoměrně v řádu nanometrů. Pro přípravu siliky ve studovaném materiálu byl použit typ hydrolytické polykondenzace. Nutnou součástí k provedení této metody je voda, která se z materiálu obtížně odstraňuje a zhoršuje i elektrické vlastnosti. Z tohoto důvodu byl následně proces modifikován na tzv. bezvodý sol-gel proces za využití katalyzátoru BF₃MEA – borontrifluorid monoethylamin (dále jen BF₃), kterým lze částečně odstranit nevýhody použití vody.

Soudržnost studovaného nanokompozitu, tj. kompatibilita organické (epoxidové pryskyřice) a anorganické (silika) fáze, byla navíc zvýšena činidlem GTMS - glycidylxypropyl trimethoxysilan.

6.1 Použité přístroje a metody

Tato kapitola navazuje na kapitolu 5 – Diagnostika nanokompozitů, kde jsou podrobněji popsány použité principy fenomenologických a strukturálních měřicích metod.

Při diagnostikování vzorků bylo použito několik fenomenologických (stejnoseměrných i střídavých) a strukturálních měřicích metod. Mezi použité stejnosměrné měřicí metody patřilo měření absorpce a resorpce. Na základě výsledků měření jsme z této metody vypočítali vnitřní rezistivitu ρ_v a polarizační indexy p_i (jednominutový a desetiminutový). Byly použity přístroje High Voltage Supply 240 A – Keithley, Solid State Electrometer 610C a tříelektrodový měřicí systém. Pomocí střídavých měření jsme zjistili relativní permitivitu ϵ_r a

průběh ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ v závislosti na frekvenci a teplotě. Při měření relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ v závislosti na frekvenci byl aplikován Scheringův můstek VKB BN3520 – Rohde & Schwarz a Agilent E4980A Precision LRC Meter 20 Hz – 2 MHz s příslušným elektrodo­vým systémem pro pevné vzorky. Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ v závislosti na teplotě jsme zjišťovali pomocí automatického můstku High Volt, měřicího počítače LDV-5 – LDIC a vyhřívaného elektrodo­vého systému od firmy Tettex Instruments.

Během celého měření a při stanovení jednotlivých metod byly respektovány normy ČSN IEC 93 a ČSN IEC 250. [9], [10]

Ukázky použitých přístrojů pro měření fenomenologických metod lze nalézt v Příloze D.

Ze strukturálních metod byly použity termogravimetrie (TG) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).

6.2 Průběh měření, přehled vzorků a zjištěné veličiny

Jako první měření je vždy prováděno zjišťování absorpčních charakteristik. Z nich dále byly vypočteny polarizační indexy, a to v 1. a 10. minutě.

Před měřením jsme si museli uvědomit, že stejnosměrná měření pracují s proudy v řádech pA. Bylo tudíž nezbytné diagnostikované vzorky zbavit povrchového náboje a uvést je do elektrostaticky stabilního stavu. To bylo provedeno vložení vzorků mezi zatížené a uzemněné měděné folie nejméně po dobu 24h. Důležitý požadavek je stálá teplota během měření. Tato teplota byla dosažena zacloněním laboratoře a vložení měřicího zařízení do skleněného akvária kvůli eliminaci průvanu.

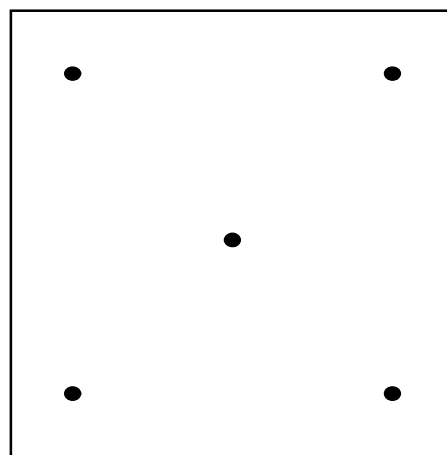
Během střídavých měření byl zjišťován ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ v závislosti na teplotě tak, že jsme daný diagnostikovaný vzorek vložili mezi tříelektrodo­vý systém a poté jsme ručně měnili teplotu od 30 °C do 150 °C po pěti stupních.

Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ v závislosti na frekvenci bylo plně automatické měření. Diagnostikovaný vzorek byl vložen mezi elektrodo­vý systém pro pevné vzorky o průměru 38 mm. Výsledkem bylo změření ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ a kapacity vzorku, ze které se dále vypočítala relativní permitivita ϵ_r . Přehled měřených vzorků se nachází v Tab. 6-1.

Tab. 6-1: Seznam vyšetřovaných vzorků a jejich vlastnosti

Vzorek	Průměrná tloušťka [mm]	Složení nanokompozitu					
		Epoxid	Tvrdidlo	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
PS1	0,92	EpA	Laromin				
PS2	0,82	EpA	Laromin	TEOS	5		
PS3	0,89	EpA	Laromin	TEOS	10		
PS4	0,78	EpA	Laromin	TEOS	5	BF3	0,1
PS5	0,86	EpA	Laromin	TEOS	5	BF3	0,3
PS6	0,76	EpA	Laromin	TEOS	10	BF3	0,1
PS7	0,55	EpA	Laromin	TEOS	20	BF3	0,1
PS8	0,67	EpA	Laromin	TEOS	20	BF3	0,3
PS9	0,96	EpA	Laromin	GTMS	x=0,3	BF3	0,1

Rozměry daných vzorků se pohybovaly cca v rozmezí 100 x 100 x 1 mm. Měření tloušťky vzorků, které je důležité pro výpočet vnitřní rezistivity ρ_v , bylo provedeno mikrometrickým měřidlem. U každého vzorku bylo naměřeno 5 hodnot rozložených rovnoměrně po celé ploše, avšak ne blízko okrajů, viz Obr. 6-1. Poté byly naměřené hodnoty zprůměrovány, viz Tab. 6-1. Tímto způsobem byly eliminovány případné drobné chyby měření či nerovnosti vzorku.

**Obr. 6-1:** Rozprostření bodů při měření tloušťky vzorků

6.2.1 Polarizační indexy

Polarizačním indexem je nazývána diagnostická veličina, jež je definována jako podíl absorpčních proudů v 10. a 60. sekundě nebo 1. a 10. minutě. Čím je tento podíl bližší k 1, tím obsahuje materiál více volných nosičů náboje (např. vlhkosti či polárních nečistot). V praxi se běžně vyskytují hodnoty 3 – 5. Měření absorpčních charakteristik probíhalo při napětí 100 V.

Z níže uvedené Tab. 6-2 je patrné, že z pohledu dielektrických materiálů, vzorky s vyšším obsahem TEOS (PS6, PS7, PS8) nedosahují dostatečných hodnot polarizačních indexů p_i . Dále můžeme demonstrovat, že vzorky obsahující katalyzátor BF3 při 5% hm. TEOS (PS4, PS5) dosahují nižších hodnot polarizačních indexů než vzorky se stejným procentuálním zastoupením TEOS (PS2). Jako nejslibnější vzorek se jeví vzorek PS2, který obsahuje nízký obsah TEOS (5% hm.) a neobsahuje žádný katalyzátor BF3. Hodnoty pro výpočet polarizačních indexů p_i najdeme v Příloze E.

Tab. 6-2: Polarizační indexy p_i

Vzorek	Polarizační indexy [-]		Složení nanokompozitu					
	p_{11}	p_{10}	Epoxid	Tvrdidlo	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
PS1	2,71	3,37	EpA	Laromin				
PS2	3,44	5,97	EpA	Laromin	TEOS	5		
PS3	1,66	1,59	EpA	Laromin	TEOS	10		
PS4	2,70	3,00	EpA	Laromin	TEOS	5	BF3	0,1
PS5	2,10	2,75	EpA	Laromin	TEOS	5	BF3	0,3
PS6	1,60	2,29	EpA	Laromin	TEOS	10	BF3	0,1
PS7	1,49	2,12	EpA	Laromin	TEOS	20	BF3	0,1
PS8	1,61	2,66	EpA	Laromin	TEOS	20	BF3	0,3
PS9	1,44	2,45	EpA	Laromin	GTMS	x=0,3	BF3	0,1

6.2.2 Vnitřní rezistivita

Pod pojmem vnitřní rezistivita ρ_v si můžeme představit vnitřní odpor vztažený na jednotku objemu. Dobré izolační materiály pro silnoproudou elektrotechniku dosahují vnitřní rezistivity v řádu $10^{14} \Omega \cdot m$. Rezistivita byla vypočtena z hodnoty absorpční charakteristiky v čase 600 sekund.

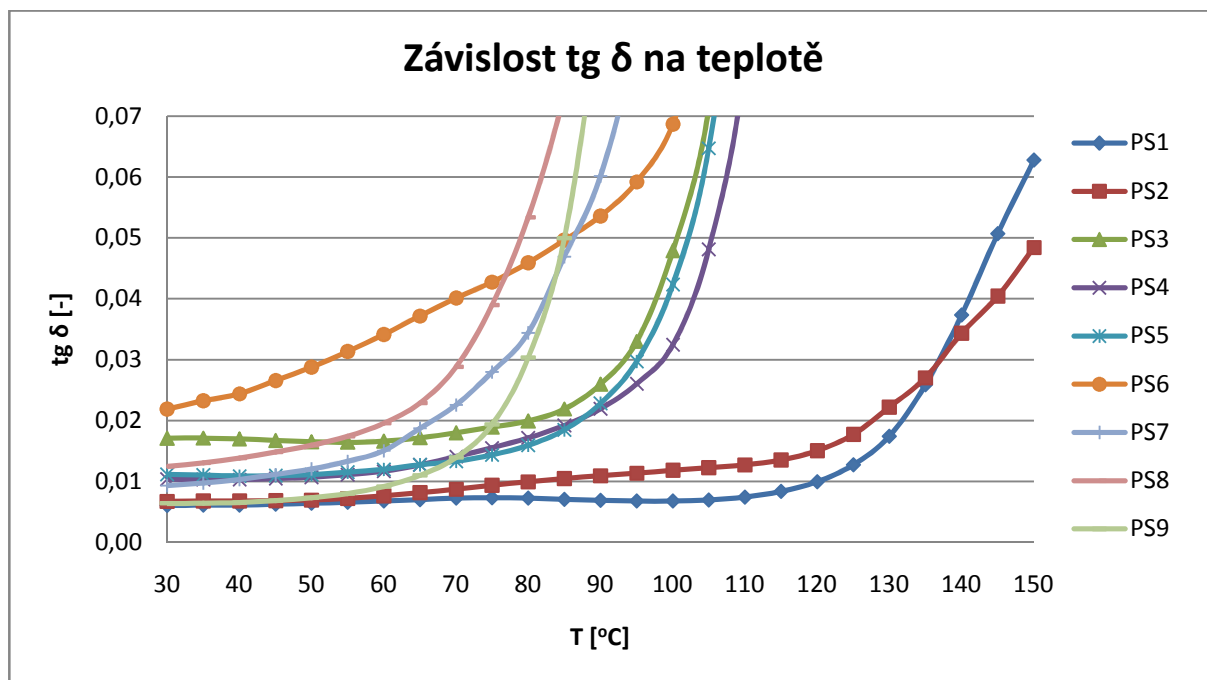
Z níže uvedené Tab. 6-3 vyplývá, stejně jako v případě polarizačních indexů, že vzorky s menším obsahem TEOS a bez přítomnosti katalyzátoru BF3 dosahují největších hodnot vnitřní rezistivity ρ_v , a to v řádech $10^{13} \Omega \cdot m$. Jak bylo uvedeno v předchozím odstavci, vnitřní rezistivita ρ_v by měla dosahovat pro izolační materiály alespoň řádu $10^{14} \Omega \cdot m$. Bohužel, jak demonstruje Tab. 6-3 níže, žádný vzorek takové hodnoty nedosahuje.

Tab. 6-3: Vnitřní rezistivita ρ_v

Vzorek	Vnitřní rezistivita ρ_v [$\Omega \cdot m$]	Složení nanokompozitu					
		Epoxid	Tvrdidlo	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
PS1	1,762E+13	EpA	Laromin				
PS2	2,738E+13	EpA	Laromin	TEOS	5		
PS3	1,694E+12	EpA	Laromin	TEOS	10		
PS4	2,407E+13	EpA	Laromin	TEOS	5	BF3	0,1
PS5	1,227E+12	EpA	Laromin	TEOS	5	BF3	0,3
PS6	1,376E+11	EpA	Laromin	TEOS	10	BF3	0,1
PS7	2,468E+11	EpA	Laromin	TEOS	20	BF3	0,1
PS8	2,704E+11	EpA	Laromin	TEOS	20	BF3	0,3
PS9	4,524E+11	EpA	Laromin	GTMS	x=0,3	BF3	0,1

6.2.3 Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ v závislosti na teplotě

Obecně je známo, že za minimální hodnotu ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ pro elektroizolační účely jsou považovány výsledky v řádu 0,01, ideálně však 0,001. Právě tuto závislost ukazuje Obr. 6-2, kde je možno vidět, že nejlepších výsledků dosahuje vzorek PS1 a PS2. Avšak žádný vzorek nedosahuje ideální hodnoty 0,001. Hodnoty pro vytvoření grafu na Obr. 6-2 nalezneme v Příloze B.



Obr. 6-2: Závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na teplotě T

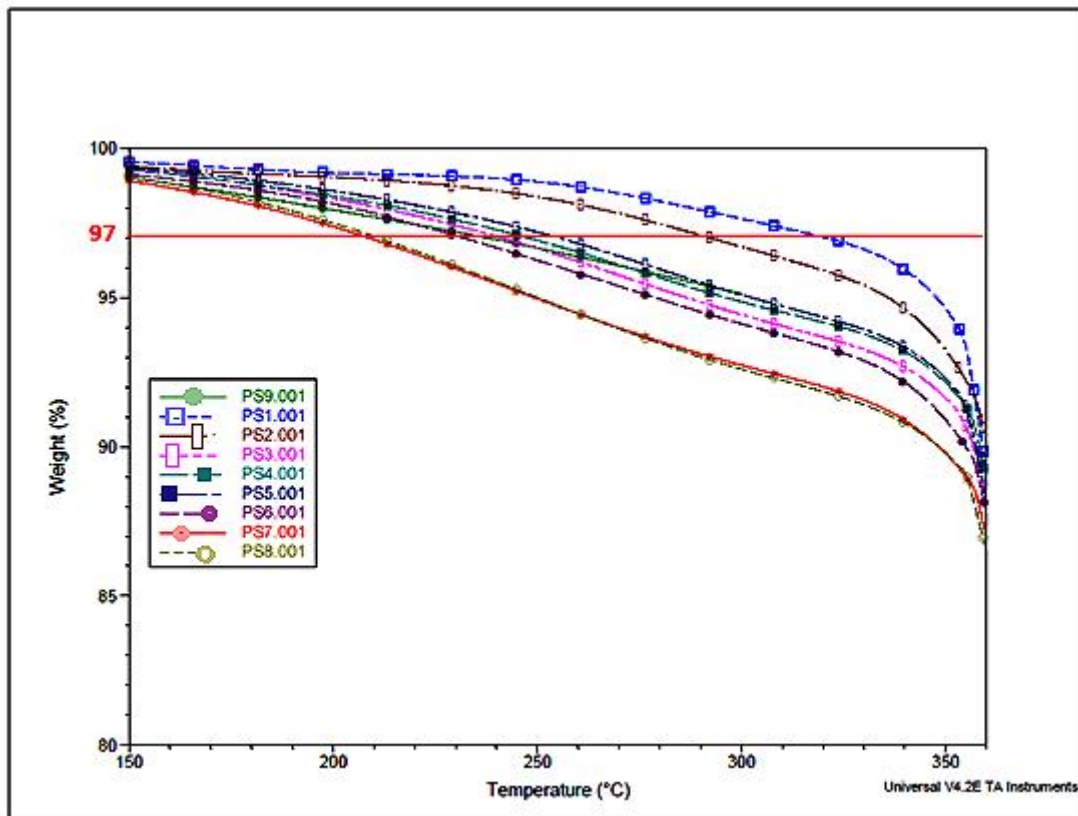
6.2.4 Termogravimetrie (TG)

Jako kritérium pro posuzování byl zvolen 3% úbytek hmotnosti. Tato hodnota je obecně přijímaným a prakticky ověřeným limitem pro ztrátu funkčnosti izolačního systému z pohledu izolačních materiálů. Tento úbytek je v grafu znázorněn červenou čarou na příslušné procentní hladině úbytku hmotnosti.

V Tab. 6-4 je možno vidět konkrétní hodnoty teplot jednotlivých vzorků a Obr. 6-3 ukazuje průběh jednotlivých vzorků. Je jednoznačné, že nejdříve dosáhl tohoto kritéria vzorek PS7 s 20% obsahem TEOS a nižším obsahem katalyzátoru BF3. Dále výše zmíněného kritéria dosáhl vzorek PS8 plněný 20% obsahem TEOS a vyšším obsahem katalyzátoru BF3. Ukazuje se, že nejlepšími vzorky jsou PS1 a PS2 s minimálním nebo s žádným obsahem TEOS. Tím je znovu dokázáno, že čím větší obsah TEOS, tím horší elektroizolační vlastnosti.

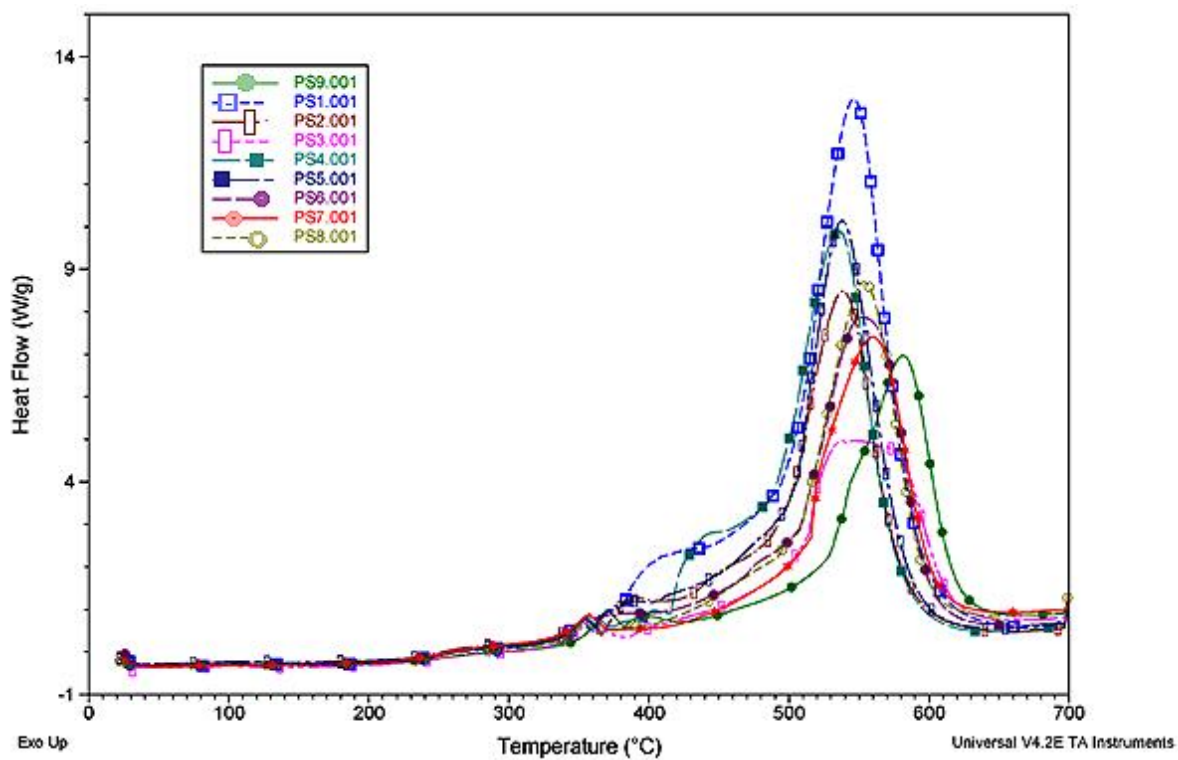
Tab. 6-4: Hodnoty teploty při dosažení 3%-ního úbytku hmotnosti

Vzorek	$T_{97\%}$ [°C]	Složení nanokompozitu					
		Epoxid	Tvrdidlo	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
PS1	321,12	EpA	Laromin				
PS2	292,65	EpA	Laromin	TEOS	5		
PS3	241,59	EpA	Laromin	TEOS	10		
PS4	248,03	EpA	Laromin	TEOS	5	BF3	0,1
PS5	255,53	EpA	Laromin	TEOS	5	BF3	0,3
PS6	232,15	EpA	Laromin	TEOS	10	BF3	0,1
PS7	209,01	EpA	Laromin	TEOS	20	BF3	0,1
PS8	211,32	EpA	Laromin	TEOS	20	BF3	0,3
PS9	238,19	EpA	Laromin	GTMS	x=0,3	BF3	0,1

**Obr. 6-3:** Výřez průběhu získaný termogravimetrií

6.2.5 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Obr. 6-4 ukazuje průběhy získané metodou diferenční skenovací kalorimetrie. Podrobněji byl posuzován pík termooxidace. V porovnání s předchozími výsledky lze říci, že vzorek PS1 vykazuje vyšší termooxidaci. Naopak vzorek PS3 má pík termooxidace nejnižší z vybraných vzorků.



Obr. 6-4: Průběhy získané diferenční skenovací kalorimetrií

7 Výsledky měření

V této kapitole budou shrnuty veškeré výsledky získané při měření epoxidových nanokompozitů se silikátovou fází připravenou in situ sol-gel procesem z tetraethoxysilanu. Veškeré tyto vzorky vznikly ve spolupráci s ÚMCH AV ČR zastoupeného panem RNDr. Liborem Matějkou, DSc.

Z měřících metod byly použity stejnosměrné a střídavé. Pomocí stejnosměrných měření byly zjištěny absorpční a resorpční charakteristiky, polarizační indexy p_i v 1. a 10. minutě. Během střídavého měření byl zjišťován ztrátový činitel $\tan \delta$ v závislosti na teplotě a frekvenci, kapacita a z těchto zjištěných údajů byla dále vypočtena hodnota permitivity. Ze strukturálního měření byla provedena termogravimetrie (TG) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).

Dále diskutované závěry hodnotí materiály z pohledu jejich využití v elektroizolační technice. Tab. 5 demonstruje přehled vzorků a jejich složení.

Závěry z pohledu použitého plniva

Vzorky obsahovaly plnivo silikátové fáze připravené in situ sol-gel procesem z tetraethoxysilanu (TEOS). Z pohledu elektrických vlastností je zřejmé, že čím je menší obsah TEOS, tím jsou lepší elektrické vlastnosti. Jak je vidět v Tab. 6-2 a 6-3, vzorky PS2 (5% hm.) a PS1 (bez plniva TEOS) dosahují nejlepších hodnot vnitřní rezistivity ρ_v a polarizačních indexů p_i . Naopak vzorky PS7 a PS8 obsahující 20% hm. dosahují vnitřní rezistivity ρ_v pouze řádu $10^{11} \Omega \cdot m$. Z výsledku je tedy patrné, že vyšší plnění TEOS má jednoznačný negativní vliv na elektrické i zjišťované tepelné vlastnosti.

Závěry z pohledu použitého katalyzátoru

Použitý katalyzátor měl zásadní vliv na elektrické vlastnosti. Jako katalyzátor byl použit BF₃MEA – borontrifluorid monoethylamin. Vzorky PS4 až PS8 využívající BF₃ mají horší elektroizolační vlastnosti. Jak je opět vidět z Tabulky 6-2, vzorky plněné stejným procentuálním obsahem TEOS se liší v hodnotách vnitřní rezistivity ρ_v právě díky procentuálnímu obsahu katalyzátoru BF₃. Jako názorná ukázka poslouží vzorky PS4 (TEOS - 5% hm.; BF₃ - 0,1% hm.) a PS5 (TEOS - 5% hm.; BF₃ - 0,3% hm.). Vzorek PS4 s obsahem 0,1% hm. dosahuje vnitřní rezistivity ρ_v v řádu $10^{13} \Omega \cdot m$. Vzorku PS5 se vlivem zvýšení koncentrace BF₃ snížila vnitřní rezistivita ρ_v o jeden řád níže, tedy na $10^{12} \Omega \cdot m$.

Frekvenční závislost permitivity a ztrátového činitele $\text{tg } \delta$

Závislosti ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ a relativní permitivity ϵ_r na frekvenci jsou v Příloze A. Z výsledků je možno usuzovat, že vzorky se zvýšeným obsahem TEOS a BF3 vedou ke zvýšení dielektrických ztrát, zvláště při vyšších hodnotách frekvence.

Teplotní závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$

Výsledky měření teplotní závislosti ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ jsou obsaženy v Obr. 6-2. Vzorky, jejichž parametry při zvýšení teploty jsou horší než u základní pryskyřice, buď obsahují vysoký procentní obsah TEOS (větší než 5% hm.), anebo obsahují katalyzátor BF3. Jedná se zejména o vzorky PS5 až PS9.

Závěry z pohledu strukturálních metod

Na Obr. 6-3 nalezneme výsledky termogravimetrie. Z tohoto obrázku je vidět, že nejméně tepelně odolné vzorky jsou s nejvyšším obsahem TEOS, tedy vzorky PS7 a PS8 (20% hm.). Jako kritérium zestárnutí byl zvolen tříprocentní úbytek hmotnosti. Tato hodnota je obecně přijímaným a prakticky ověřeným limitem pro ztrátu funkčnosti izolačního systému.

Cykloalifatické diaminy mají poměrně dobrou uspořádanost krystalické mřížky s pevnými místy, kam se monomer napojí a vytvoří se pravidelná struktura. Je proto možné, že kvůli tomu nám vyšly výsledky s nižší koncentrací lépe než u koncentrací vyšších, což nám ukazují termogramy. Vypadá to, že se zvýšením koncentrace TEOS a BF3 dochází ke zvýšení úrovně amorfní fáze ve sloučenině, což by se mělo projevit na mechanických vlastnostech.

Výsledky DSC analýzy jsou ukázány na Obr. 6-4. Zde, ve sledované oblasti do cca 300 °C, jsou tepelně nejméně odolnými vzorky PS7 a PS8. Ostatní vzorky jsou srovnatelné v oblasti, kterou jsme sledovali.

Závěrečné zhodnocení

Z pohledu izolačních materiálů lze shrnout výše zhodnocené poznatky do několika závěrečných vět:

- Vzorky plněné nízkým obsahem TEOS, respektive pod 5% hm., dosahují lepších elektrických vlastností.
- Zvýšením obsahu nanoplniva TEOS dochází zejména ke zhoršování ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ v závislosti na teplotě.
- Přítomností a množstvím katalyzátoru BF3 se zhoršují též elektrické vlastnosti.

- V první měřicí sérii dopadly nejlépe vzorky pouze ze základní epoxidové pryskyřice s tvrdidlem Laromin (PS1) a s nejnižší koncentrací TEOS (PS2).
- Jako další krok je příprava materiálů, které budou obsahovat minimální koncentraci TEOS, tedy pod 5% hm., a minimální nebo žádné množství katalyzátoru BF3.

8 Závěr

V posledních letech došlo k rostoucímu zájmu a rozvoji nanomateriálů v mnoha významných institucích po celém světě. Jasným příkladem je projekt Anastasia (Advanced NANO-Structures TApeS for electro technical high power Insulation Applications). Anastasia je společný výzkumný projekt financovaný Evropskou unií prostřednictvím Sedmého rámcového programu pro výzkum a technologický rozvoj. Záměrem tohoto projektu je vývoj „radikálně“ inovovaných elektroizolačních pásek používaných pro vysokonapěťové izolační systémy velkých generátorů a jejich výrobního procesu s cílem zvýšit energetickou účinnost elektrotechnického systému. I malé zvýšení účinnosti o 0,2 % by přineslo v evropském měřítku úsporu energie odpovídající elektrárně o výkonu 1000 MW (1,5 miliardy Eur), nebo snížení emise CO₂ příslušného počtu elektráren na fosilní paliva. Z těchto faktů si každý člověk uvědomí, že vývoj se bude zrychlovat a zájem o nanomateriály stále více a více poroste a že právě tyto materiály jsou budoucností pro lidstvo.

Proto předkládaná diplomová práce se zabývá problematikou kompozitů se zaměřením na nové materiály. Za nový materiál považujeme nanokompozit, na kterém zjišťujeme jeho elektrické vlastnosti v oblasti elektroizolační techniky. Soustředili jsme se na nejrozšířenější materiál matrice v praxi, a to na epoxidové pryskyřice. Právě tomuto materiálu přinášíme nová a dosud příliš neznámé vlastnosti.

Nové zkoumané nanokompozity vznikly kvůli vysokým cenám již známých nanoplniv. Právě díky této skutečnosti vznikly nové nanokompozity na bázi epoxid/silika, ve které se silikátová fáze vytváří in-situ sol-gel procesem z tetraethoxysilanu (TEOS). Byl použit netradiční způsob sol-gel procesu - reakce bez vody za použití katalyzátoru BF₃. Z výsledků měření lze usoudit, že vzorky s nízkým procentuálním obsahem TEOS (5% hm.) a s nízkým nebo žádným procentuálním obsahem katalyzátoru BF₃ jsou potenciálně vhodnými dielektrickými materiály. Ke zlepšení elektrických vlastností u těchto nanokompozitů je třeba zvolit materiál s nízkým obsahem TEOS (pod 5% hm.) a s žádným nebo minimálním obsahem BF₃.

Právě nyní byla zahájena druhá etapa měření vzorků, která vyplynula z měření uvedeného v této předkládané práci. Zkoumaný nanokompozit epoxid/silika již obsahuje nízkou koncentraci TEOS (pod 5% hm.) a nízký obsah BF₃ (pod 0,05% hm.). Výsledky z tohoto měření vypadají mnohem nadějněji než v první sérii měření. Cílem je nalezení nanokompozitu s vlastnostmi, které by přinesly další vývoj v oblasti elektroizolačních materiálů.

Seznam použité a citované literatury

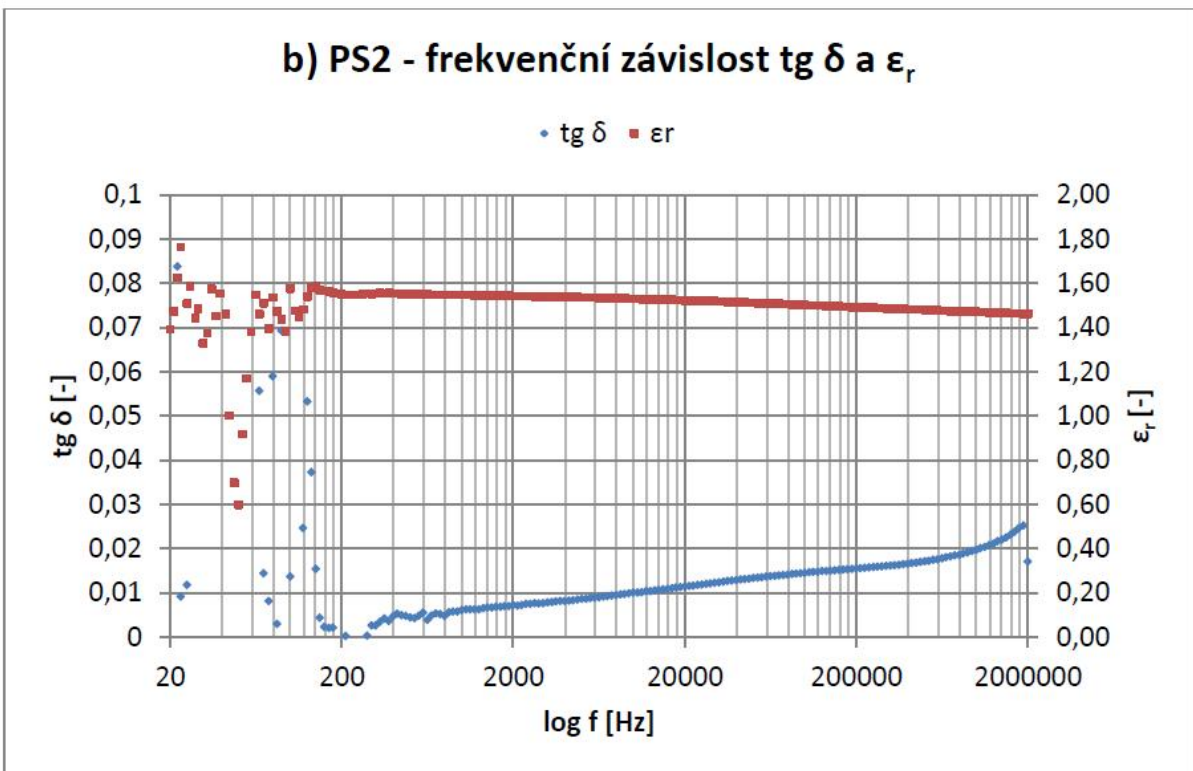
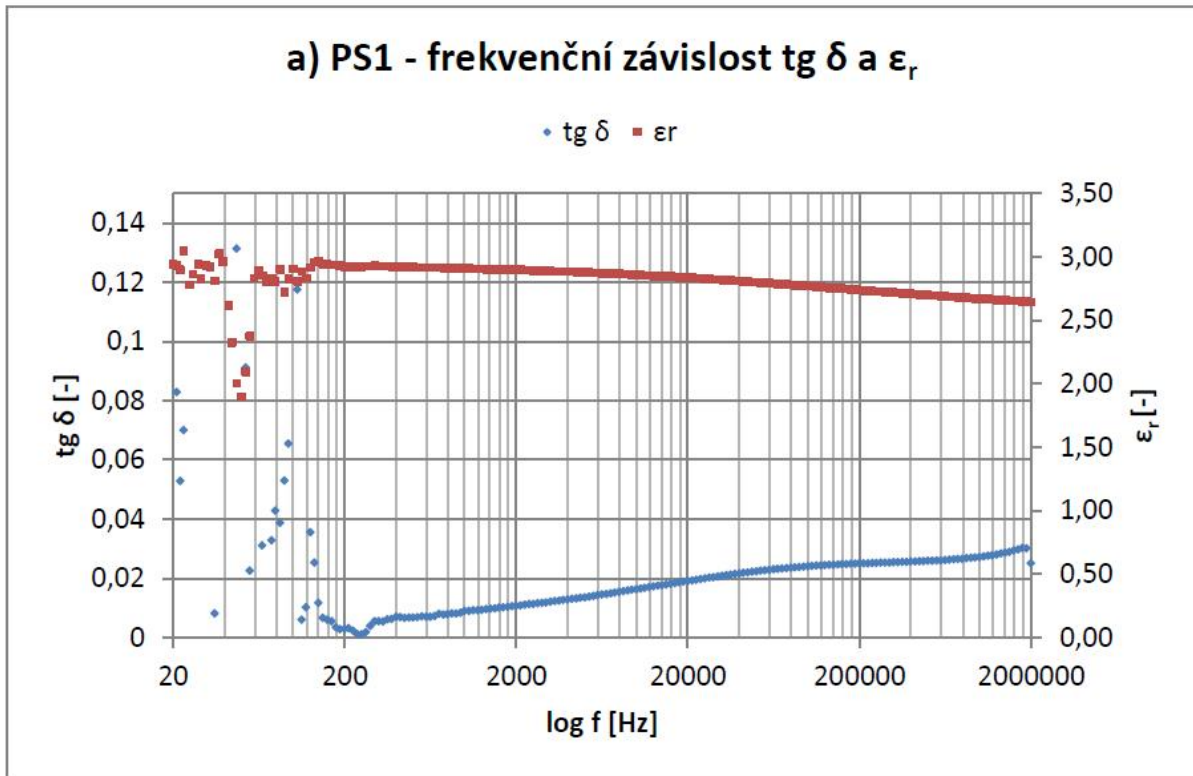
- [1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1.vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN, 2006, 240 s. ISBN 80-7300-189-6.
- [3] KUČEROVÁ, Eva. *Elektrotechnické materiály*. 1. vyd. Plzeň: ZČU, 2002. 174 s. ISBN 80-7082-940-0.
- [4] MENTLÍK, Václav. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vyd. Praha: BEN, 2008. 440 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [5] AGARWAL, Bhagwan, BROUTMAN, Lawrence. *Vláknové kompozity*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 296 s. 04-217-87.
- [6] EHRENSTEIN, Gottfried. *Polymerní kompozitní materiály*. 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [7] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [8] MÍŠEK, Bohumil. *Kompozity*. 1. vyd. Brno: TDS Brno, 2003. 81 s. ISBN 80-903386-0-7.
- [9] ČSN IEC 93. *Skúšky tuhých elektroizolačných materiálov : Metódy merania vnútornej resistivity a povrchovej resistivity tuhých elektroizolačných materiálov*. Bratislava: VÚKI Bratislava, a. s., 1993. 13 s.
- [10] ČSN IEC 250. *Doporučené postupy ke stanovení permitivity a ztrátového činitele elektroizolačních materiálů při průmyslových, akustických a rozhlasových kmitočtech včetně metrových vlnových délek*. Praha: Český normalizační institut, 1998. 24 s.
- [11] KOŘÍNEK, Zdeněk. *Definice a historie kompozitů* [online]. [cit. 19-03-2012]. Dostupné z WWW: <<http://www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf>>.
- [12] 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>>.
- [13] ŠAVEL, Josef. *Materiály, technologie a výroba v elektronice a elektrotechnice*. 4. roz. vyd. Praha: BEN, 2005. 314 s. ISBN 978-80-7300-190-2.
- [14] HASSDENTEUFEL, Josef, KVĚT, Karel. *Elektrotechnické materiály*. Praha: SNTL, 1967. 857 s.

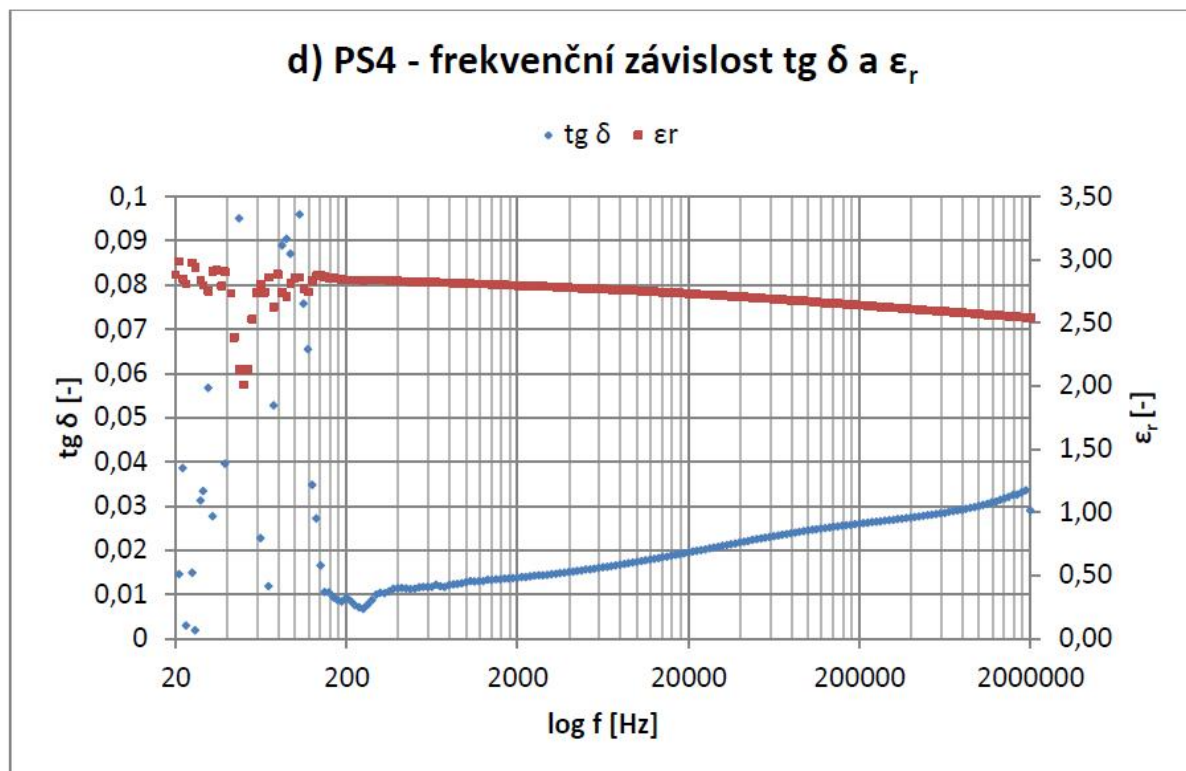
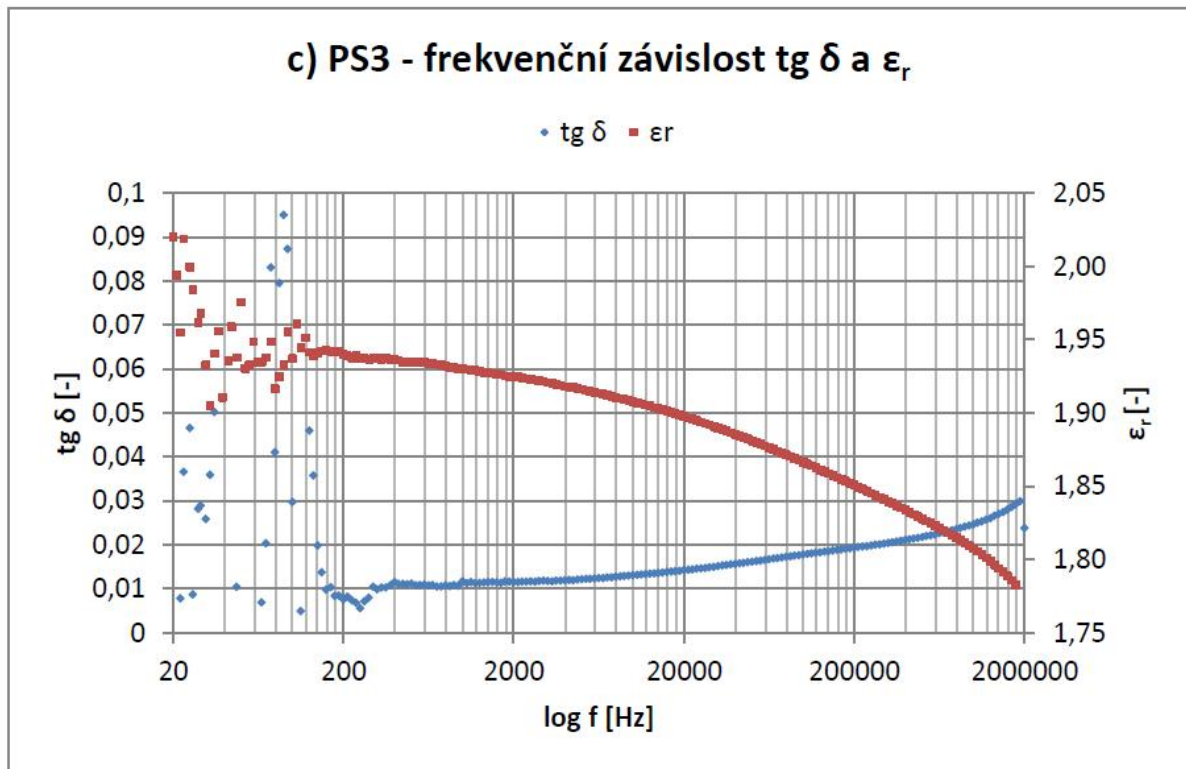
- [15] NELSON, Keith. *Dielectric Polymer Nanocomposites*. New York: Springer, 2010. 363 s. ISBN 978-1-4419-1590-0.
- [16] KOO, Joseph H. *Polymer nanocomposites : Processing, Charakterization, and Applications*. New York: McGraw-Hill, 2006. 272 s. ISBN 0-07-145821-2.
- [17] <<http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet3.htm>> [cit. 18-03-2012].
- [18] BOČEK, Jiří; MATĚJKA, Libor; MENTLÍK, Václav. *Novel nanocomposites materials for power engineering*. In NANOCON 2010 : Conference proceedings. 1st edition, October 2010. Ostrava : TANGER Ltd., 2011. ISBN 978-80-87294-19-2.
- [19] NELSON, Keith. *The Promise of Dielectric Nanocomposites*. Rensselaer Polytechnic Institute, New York, Troy. NY 12180-3590. 6 s. 2006 [cit 26-04-2012]. Dostupné z WWW: <http://homepages.rpi.edu/~nelsoj/ISEI06_Nelson_Reformat.pdf>.
- [20] NELSON, Keith. *Overview of Nanodielectrics: Insulating Materials of the future*. Rensselaer Polytechnic Institute, New York, Troy. 2006 NY 12180-3590. 7 s. [cit 26-04-2012]. Dostupné z WWW: <<http://homepages.rpi.edu/~nelsoj/IEC2007A.pdf>>.
- [21] TAKAHIRO, I. *Insulation Properties of Nano- and Micro- Filler Mixture Composite*. In *CEIDP: 2005 Annual Report conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* [CD-ROM]. IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society. Tennessee: Nashville. 2005. ISBN 0-7803-9258-2.
- [22] <<http://homel.vsb.cz/~krz011/3kapitola.pdf>> [cit. 27-04-2012].
- [23] <<http://homepages.rpi.edu/~nelsoj/nanoface.pdf>> [cit. 27-04-2012].
- [24] Keithley. *Nanotechnology Measurement Handbook*. 1st edition Ohio : [s.n.], 2007. 172 s.
- [25] <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska4.pdf>> [cit. 28-03-2012].
- [26] BOČEK, Jiří. *Aspekty aplikace nanotechnologií v elektrotechnologii* [Diplomová práce]. Plzeň: FEL ZČU, 2011.
- [27] ZOU,C.; FOTHERGRILL; C.; FU, M.; NELSON, K.. *Improving the Dielectric Properties of Polymers by Incorporating Nano-particles*. [28-04-2012]. Dostupné z WWW: <<http://homepages.rpi.edu/~nelsoj/Insucon2006.pdf>>

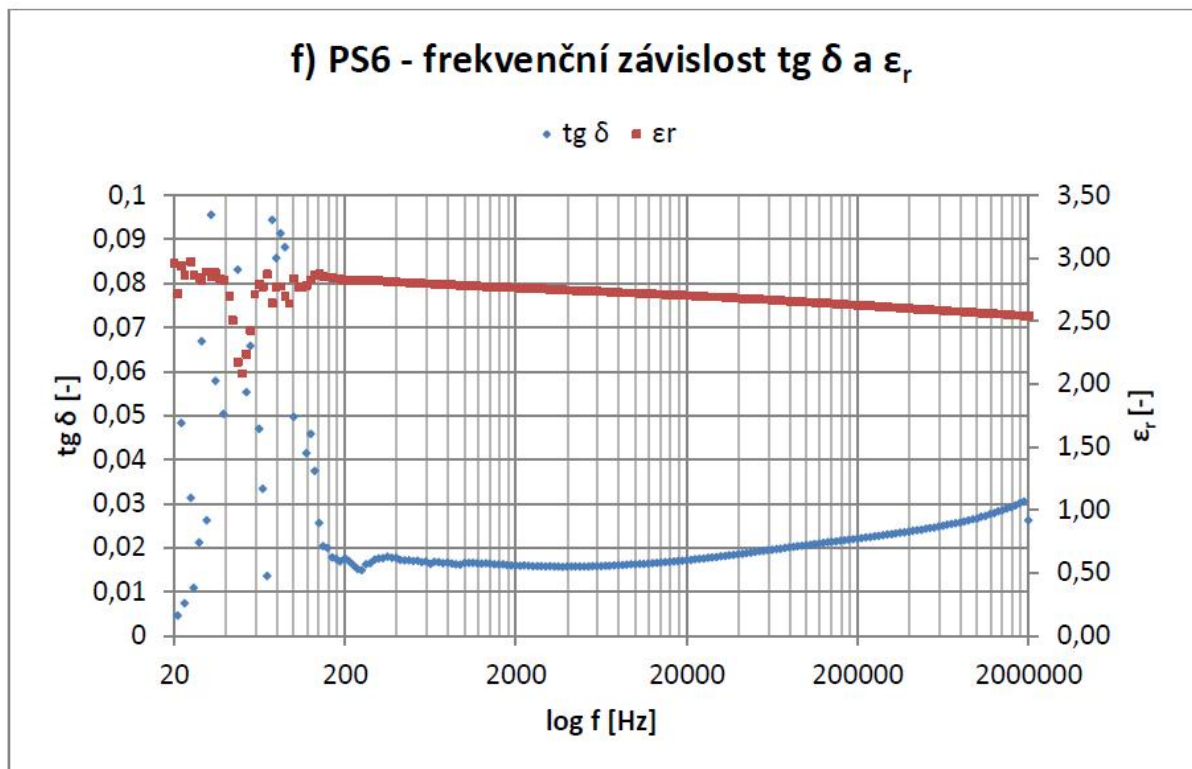
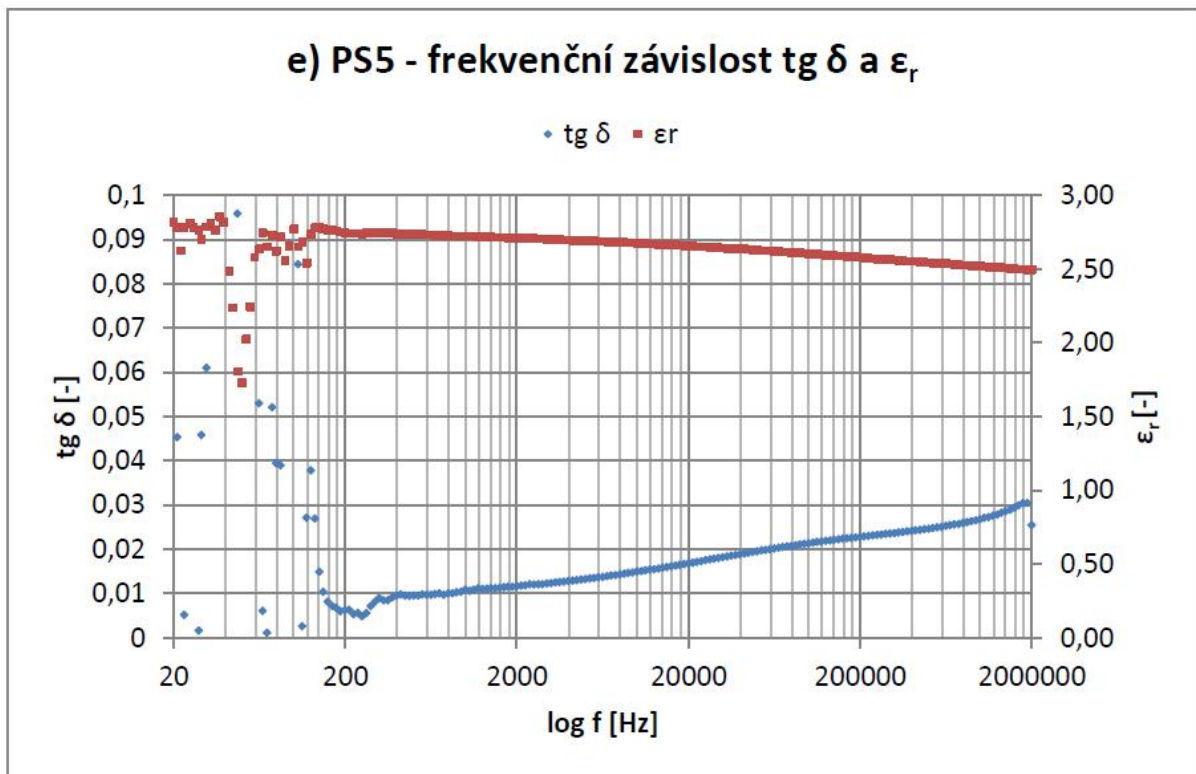
Přílohy

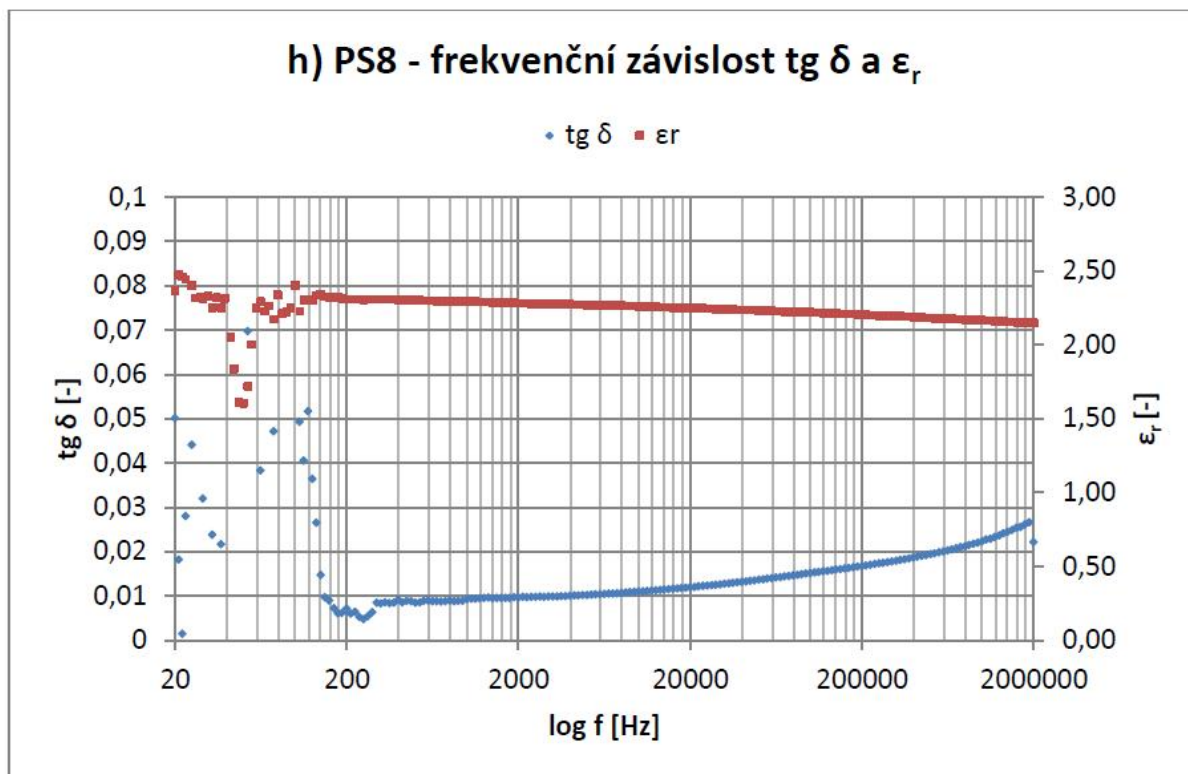
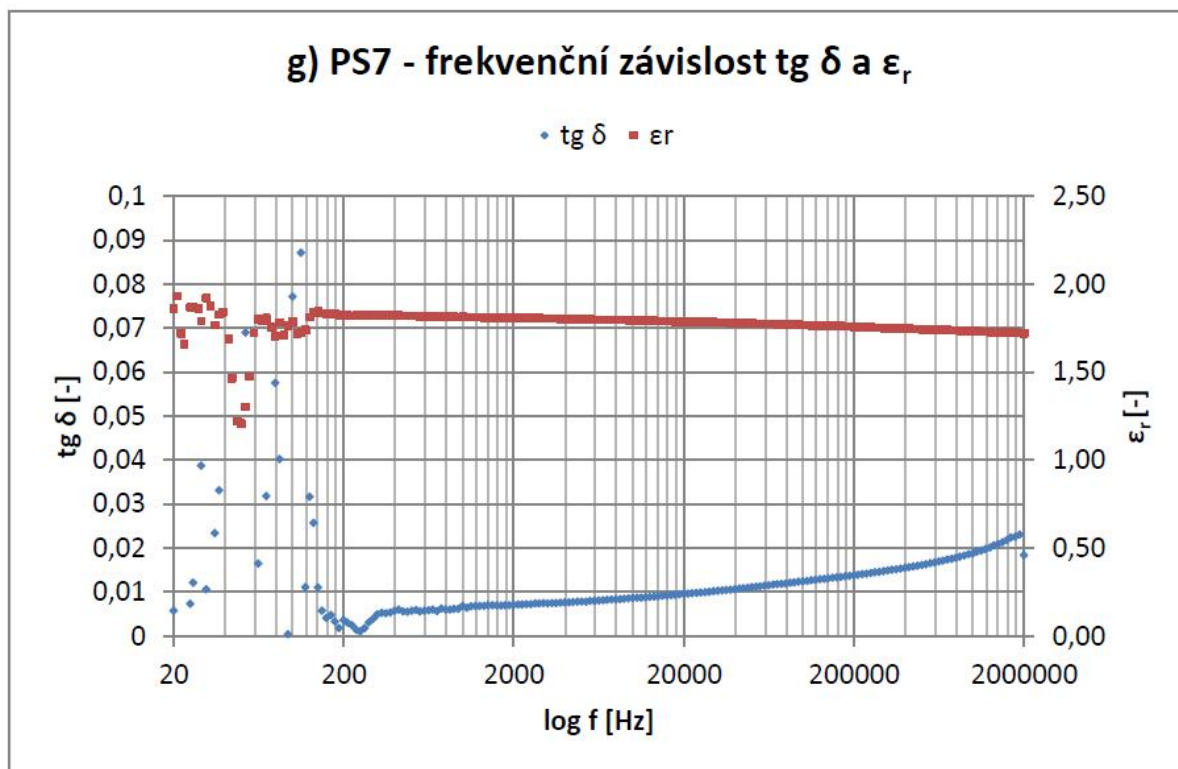
Seznam příloh

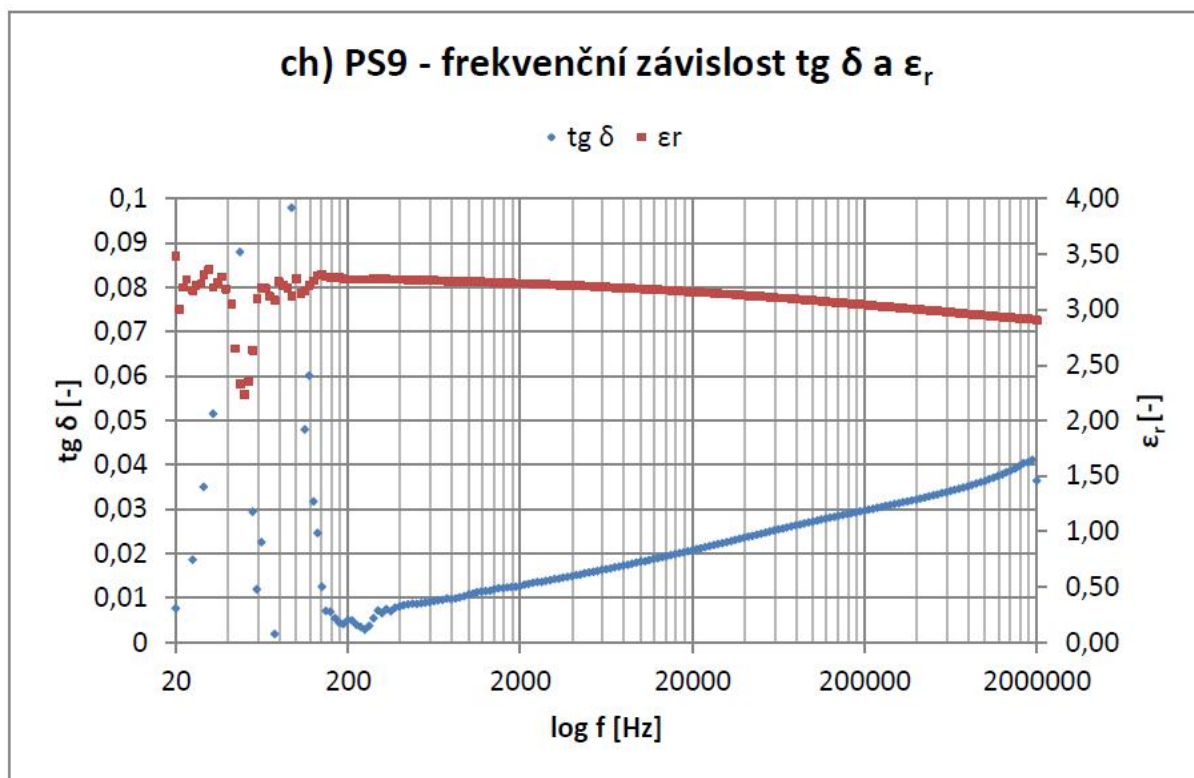
- A** Frekvenční závislost permitivity a ztrátového činitele $\text{tg } \delta$
- B** Tabulka naměřených hodnot – závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na teplotě
- C** Fotografie některých měřených vzorků
- D** Fotodokumentace
- E** Tabulka naměřených hodnot - absorpce

Příloha A Frekvenční závislost permitivity a ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ 









Příloha B

Tabulka naměřených hodnot – závislost ztrátového činitele $\text{tg } \delta$ na teplotě

T [°C]	PS1 tg δ [-]	PS2 tg δ [-]	PS3 tg δ [-]	PS4 tg δ [-]	PS5 tg δ [-]	PS6 tg δ [-]	PS7 tg δ [-]	PS8 tg δ [-]	PS9 tg δ [-]
30	0,006081	0,006757	0,017097	0,010356	0,011146	0,021891	0,009343	0,012475	0,006403
35	0,006087	0,006769	0,017120	0,010307	0,011039	0,023265	0,009765	0,013077	0,006415
40	0,006134	0,006773	0,017003	0,010343	0,010910	0,024433	0,010338	0,013867	0,006510
45	0,006284	0,006832	0,016740	0,010479	0,010929	0,026561	0,011181	0,014834	0,006680
50	0,006406	0,006967	0,016511	0,010688	0,011098	0,028777	0,012044	0,015956	0,007313
55	0,006593	0,007239	0,016437	0,011100	0,011502	0,031346	0,013325	0,017440	0,008026
60	0,006801	0,007623	0,016617	0,011699	0,012022	0,034134	0,015062	0,019592	0,009145
65	0,007014	0,008141	0,017181	0,012711	0,012721	0,037212	0,018712	0,022903	0,010994
70	0,007259	0,008761	0,017983	0,014118	0,013330	0,040119	0,022582	0,028832	0,013952
75	0,007328	0,009359	0,018926	0,015547	0,014392	0,042790	0,028004	0,038971	0,019378
80	0,007290	0,009967	0,019920	0,017141	0,015922	0,045923	0,034414	0,053403	0,030382
85	0,007077	0,010484	0,021904	0,019186	0,018469	0,049638	0,046913	0,073905	0,049961
90	0,006912	0,010971	0,025973	0,021936	0,022831	0,053599	0,060174	0,104855	0,089568
95	0,006797	0,011380	0,032999	0,026031	0,029751	0,059245	0,083666	0,152866	0,143446
100	0,006772	0,011830	0,047898	0,032436	0,042332	0,068689	0,119576	0,220569	0,203097
105	0,006964	0,012247	0,071190	0,048136	0,064772	0,088791	0,171629	0,301164	0,294359
110	0,007431	0,012751	0,124569	0,078848	0,110926	0,111949	0,264636	0,384563	0,415752
115	0,008351	0,013523	0,179054	0,149825	0,197374	0,152611	0,320487	0,460213	0,465123
120	0,009976	0,015034	0,282253	0,279615	0,335183	0,209349	0,402678	0,525887	0,507699
125	0,012741	0,017715	0,381162	0,484002	0,529987	0,283510	0,478876	0,569962	0,515117
130	0,017439	0,022212	0,485283	0,627224	0,654760	0,393883	0,536294	0,593157	0,517203
135	0,025894	0,027065	0,595236	0,669889	0,719141	0,500562	0,584046	0,595643	0,514478
140	0,037347	0,034338	0,720335	0,620016	0,714104	0,621082	0,611421	0,594172	0,513841
145	0,050706	0,040437	0,809806	0,585012	0,690924	0,716390	0,632166	0,604907	0,519720
150	0,062788	0,048460	0,896809	0,574033	0,686145	0,794544	0,633943	0,625965	0,531506

Příloha C Fotografie některých měřených vzorků

Tyto měřené vzorky jsou po fenomenologických a strukturálních měřeních. Proto jsou vzorky značně poškozené a polámané. Chybějící rohy byly použity pro měření strukturálních metod. Tmavší kruhová místa, která jsou na každém vzorku, vznikla při měření ztrátového činitele $\tan \delta$ v závislosti na teplotě. Rozměr vzorku cca 100 x 100 x 1 mm.



Příloha D Fotodokumentace



Automatický měřicí systém LDV – 5 a kontrolní panel vyhřívaného elektrodového systému.



Vyhřívaný elektrodový systém Firmy Tettex Instruments.



Agilent, Precision LRC meter E4980A



Agilent, Dielectric Test Fixture 16541B



Měření absorpce a resorpce



Měření termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie

Příloha E Tabulka naměřených hodnot - absorpce

	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6	PS7	PS8	PS9
t [s]	i [A]	i [A]	i [A]	i [A]	i [A]	i [A]	i [A]	i [A]	i [A]
0,000193	1,40E-10	4,27E-10	1,63E-10	4,91E-10	5,15E-10	9,18E-10	8,54E-10	8,26E-10	4,74E-10
1,000181	7,08E-11	1,28E-11	8,81E-11	1,88E-11	3,61E-11	3,83E-10	3,41E-10	3,55E-10	3,79E-11
2,000181	3,71E-11	4,34E-11	4,96E-11	6,70E-11	7,04E-11	3,18E-10	2,86E-10	3,03E-10	7,67E-11
3,000185	2,36E-11	4,61E-11	3,37E-11	7,36E-11	8,41E-11	2,81E-10	2,51E-10	2,73E-10	9,82E-11
4,000181	1,69E-11	4,11E-11	2,61E-11	6,84E-11	7,86E-11	2,57E-10	2,29E-10	2,50E-10	9,85E-11
5,000182	1,42E-11	3,53E-11	2,21E-11	6,10E-11	7,06E-11	2,43E-10	2,14E-10	2,36E-10	9,45E-11
6,00018	1,20E-11	3,04E-11	1,92E-11	5,44E-11	6,34E-11	2,30E-10	2,00E-10	2,23E-10	9,02E-11
7,000181	1,06E-11	2,66E-11	1,77E-11	4,91E-11	5,77E-11	2,19E-10	6,49E-11	2,14E-10	8,65E-11
8,000181	9,48E-12	2,36E-11	1,64E-11	4,48E-11	5,31E-11	2,11E-10	1,21E-10	2,06E-10	8,33E-11
9,000181	8,64E-12	2,13E-11	1,55E-11	4,13E-11	4,93E-11	2,03E-10	1,63E-10	6,72E-11	8,07E-11
10,000182	7,93E-12	1,92E-11	1,46E-11	3,83E-11	4,62E-11	6,75E-11	1,70E-10	1,26E-10	7,84E-11
11,000181	7,36E-12	1,78E-11	1,38E-11	3,58E-11	4,35E-11	1,26E-10	1,69E-10	1,70E-10	7,64E-11
12,000181	6,85E-12	1,65E-11	1,32E-11	3,37E-11	4,14E-11	1,72E-10	1,65E-10	1,79E-10	7,47E-11
13,000181	6,43E-12	1,54E-11	1,27E-11	3,18E-11	3,95E-11	1,81E-10	1,61E-10	1,78E-10	7,31E-11
14,000181	6,12E-12	1,44E-11	1,22E-11	3,02E-11	3,78E-11	1,81E-10	1,58E-10	1,75E-10	7,19E-11
15,000181	5,81E-12	1,35E-11	1,18E-11	2,91E-11	3,62E-11	1,79E-10	1,54E-10	1,72E-10	7,06E-11
16,00018	5,52E-12	1,27E-11	1,15E-11	2,76E-11	3,49E-11	1,75E-10	1,52E-10	1,68E-10	6,94E-11
17,00018	5,25E-12	1,21E-11	1,12E-11	2,63E-11	3,37E-11	1,72E-10	1,49E-10	1,65E-10	6,83E-11
18,00018	5,01E-12	1,15E-11	1,10E-11	2,53E-11	3,27E-11	1,69E-10	1,46E-10	1,62E-10	6,73E-11
19,000181	4,80E-12	1,09E-11	1,07E-11	2,43E-11	3,17E-11	1,66E-10	1,44E-10	1,59E-10	6,64E-11
20,000183	4,60E-12	1,04E-11	1,04E-11	2,34E-11	3,08E-11	1,64E-10	1,42E-10	1,57E-10	6,55E-11
21,000182	4,43E-12	1,01E-11	1,02E-11	2,26E-11	3,00E-11	1,61E-10	1,40E-10	1,54E-10	6,47E-11
22,00018	4,29E-12	9,62E-12	1,00E-11	2,19E-11	2,92E-11	1,59E-10	1,38E-10	1,52E-10	6,40E-11
23,000181	4,16E-12	9,18E-12	9,83E-12	2,12E-11	2,85E-11	1,56E-10	1,36E-10	1,49E-10	6,32E-11
24,000181	4,02E-12	8,88E-12	9,66E-12	2,05E-11	2,78E-11	1,54E-10	1,35E-10	1,48E-10	6,25E-11
25,000181	3,89E-12	8,54E-12	9,51E-12	1,98E-11	2,72E-11	1,52E-10	1,33E-10	1,46E-10	6,19E-11
26,000181	3,78E-12	8,28E-12	9,37E-12	1,94E-11	2,66E-11	1,50E-10	1,31E-10	1,44E-10	6,13E-11
27,000181	3,67E-12	7,99E-12	9,22E-12	1,88E-11	2,60E-11	1,49E-10	1,31E-10	1,42E-10	6,07E-11
28,000181	3,57E-12	7,74E-12	9,11E-12	1,84E-11	2,55E-11	1,47E-10	1,29E-10	1,40E-10	6,01E-11
29,000181	3,49E-12	7,47E-12	9,03E-12	1,79E-11	2,50E-11	1,45E-10	1,28E-10	1,38E-10	5,96E-11
30,00018	3,40E-12	7,25E-12	8,88E-12	1,75E-11	2,46E-11	1,43E-10	1,26E-10	1,37E-10	5,90E-11
31,000181	3,31E-12	7,02E-12	8,77E-12	1,71E-11	2,42E-11	1,42E-10	1,25E-10	1,35E-10	5,85E-11
32,000186	3,27E-12	6,83E-12	8,68E-12	1,67E-11	2,38E-11	1,40E-10	1,24E-10	1,34E-10	5,81E-11
33,000181	3,18E-12	6,68E-12	8,65E-12	1,63E-11	2,34E-11	1,39E-10	1,23E-10	1,32E-10	5,76E-11
34,00018	3,10E-12	6,50E-12	8,52E-12	1,60E-11	2,30E-11	1,37E-10	1,22E-10	1,31E-10	5,71E-11
35,000181	3,05E-12	6,31E-12	8,43E-12	1,57E-11	2,26E-11	1,36E-10	1,21E-10	1,30E-10	5,67E-11
36,000182	2,97E-12	6,16E-12	8,33E-12	1,54E-11	2,23E-11	1,35E-10	1,20E-10	1,29E-10	5,63E-11
37,000182	2,93E-12	6,02E-12	8,25E-12	1,51E-11	2,20E-11	1,33E-10	1,19E-10	1,27E-10	5,59E-11
38,000181	2,86E-12	5,88E-12	8,17E-12	1,48E-11	2,19E-11	1,32E-10	1,18E-10	1,26E-10	5,55E-11
39,00018	2,84E-12	5,73E-12	8,12E-12	1,45E-11	2,15E-11	1,31E-10	1,17E-10	1,25E-10	5,52E-11
40,000182	2,80E-12	5,62E-12	8,06E-12	1,43E-11	2,12E-11	1,30E-10	1,16E-10	1,24E-10	5,48E-11
41,000181	2,73E-12	5,50E-12	7,99E-12	1,40E-11	2,09E-11	1,29E-10	1,16E-10	1,23E-10	5,45E-11
42,000182	2,68E-12	5,35E-12	7,91E-12	1,38E-11	2,06E-11	1,28E-10	1,15E-10	1,22E-10	5,41E-11
43,000181	2,62E-12	5,26E-12	7,86E-12	1,35E-11	2,04E-11	1,27E-10	1,14E-10	1,21E-10	5,38E-11
44,000181	2,60E-12	5,11E-12	7,83E-12	1,33E-11	2,02E-11	1,26E-10	1,13E-10	1,20E-10	5,34E-11
45,000181	2,62E-12	5,05E-12	7,73E-12	1,31E-11	1,99E-11	1,25E-10	1,13E-10	1,19E-10	5,31E-11
46,000182	2,53E-12	4,95E-12	7,66E-12	1,29E-11	1,97E-11	1,24E-10	1,12E-10	1,18E-10	5,28E-11
47,000181	2,47E-12	4,85E-12	7,63E-12	1,27E-11	1,95E-11	1,23E-10	1,11E-10	1,17E-10	5,25E-11
48,000181	2,44E-12	4,76E-12	7,59E-12	1,25E-11	1,93E-11	1,22E-10	1,11E-10	1,16E-10	5,22E-11
49,000181	2,40E-12	4,67E-12	7,55E-12	1,24E-11	1,91E-11	1,21E-10	1,10E-10	1,15E-10	5,19E-11
50,00018	2,37E-12	4,61E-12	7,51E-12	1,22E-11	1,89E-11	1,20E-10	1,09E-10	1,14E-10	5,16E-11
51,000181	2,35E-12	4,52E-12	7,48E-12	1,20E-11	1,87E-11	1,19E-10	1,09E-10	1,14E-10	5,13E-11
52,000181	2,30E-12	4,44E-12	7,41E-12	1,19E-11	1,85E-11	1,18E-10	1,08E-10	1,13E-10	5,10E-11
53,000183	2,27E-12	4,39E-12	7,38E-12	1,17E-11	1,83E-11	1,17E-10	1,08E-10	1,12E-10	5,08E-11
54,000181	2,26E-12	4,32E-12	7,36E-12	1,16E-11	1,82E-11	1,16E-10	1,07E-10	1,11E-10	5,05E-11
55,000181	2,24E-12	4,20E-12	7,30E-12	1,14E-11	1,80E-11	1,16E-10	1,07E-10	1,10E-10	5,02E-11
56,000183	2,23E-12	4,16E-12	7,25E-12	1,13E-11	1,78E-11	1,15E-10	1,06E-10	1,10E-10	5,00E-11
57,000181	2,17E-12	4,12E-12	7,22E-12	1,12E-11	1,77E-11	1,14E-10	1,05E-10	1,09E-10	4,97E-11
58,000181	2,17E-12	4,04E-12	7,18E-12	1,10E-11	1,75E-11	1,13E-10	1,05E-10	1,08E-10	4,95E-11
59,000181	2,14E-12	3,98E-12	7,15E-12	1,09E-11	1,74E-11	1,13E-10	1,04E-10	1,07E-10	4,92E-11
60,00018	2,14E-12	3,93E-12	7,11E-12	1,08E-11	1,73E-11	1,12E-10	1,04E-10	1,07E-10	4,90E-11
61,000182	2,11E-12	3,88E-12	7,07E-12	1,06E-11	1,71E-11	1,11E-10	1,03E-10	1,06E-10	4,88E-11
62,000181	2,10E-12	3,81E-12	7,05E-12	1,05E-11	1,70E-11	1,10E-10	1,03E-10	1,05E-10	4,85E-11
63,000182	2,06E-12	3,79E-12	7,00E-12	1,04E-11	1,68E-11	1,10E-10	1,02E-10	1,05E-10	4,83E-11
64,00018	2,06E-12	3,71E-12	6,97E-12	1,03E-11	1,67E-11	1,09E-10	1,02E-10	1,04E-10	4,81E-11

65,000181	2,05E-12	3,67E-12	6,95E-12	1,02E-11	1,66E-11	1,08E-10	1,02E-10	1,04E-10	4,79E-11
66,000181	2,02E-12	3,60E-12	6,90E-12	1,01E-11	1,65E-11	1,08E-10	1,01E-10	1,03E-10	4,77E-11
67,000181	1,99E-12	3,59E-12	6,86E-12	1,00E-11	1,64E-11	1,07E-10	1,01E-10	1,02E-10	4,75E-11
68,000181	1,96E-12	3,56E-12	6,85E-12	9,91E-12	1,62E-11	1,07E-10	1,00E-10	1,02E-10	4,72E-11
69,000182	1,95E-12	3,49E-12	6,83E-12	9,82E-12	1,61E-11	1,06E-10	9,98E-11	1,01E-10	4,70E-11
70,00018	1,95E-12	3,42E-12	6,80E-12	9,73E-12	1,60E-11	1,05E-10	9,94E-11	1,01E-10	4,68E-11
71,000181	1,91E-12	3,38E-12	6,78E-12	9,65E-12	1,59E-11	1,05E-10	9,90E-11	1,00E-10	4,66E-11
72,000181	1,88E-12	3,35E-12	6,77E-12	9,55E-12	1,58E-11	1,04E-10	9,86E-11	9,95E-11	4,64E-11
73,000181	1,90E-12	3,31E-12	6,75E-12	9,45E-12	1,57E-11	1,04E-10	9,82E-11	9,90E-11	4,62E-11
74,000181	1,87E-12	3,28E-12	6,72E-12	9,38E-12	1,56E-11	1,03E-10	9,79E-11	9,84E-11	4,60E-11
75,000181	1,84E-12	3,27E-12	6,69E-12	9,28E-12	1,55E-11	1,03E-10	9,74E-11	9,79E-11	4,59E-11
76,000181	1,82E-12	3,23E-12	6,67E-12	9,22E-12	1,54E-11	1,02E-10	9,71E-11	9,73E-11	4,57E-11
77,000181	1,81E-12	3,16E-12	6,64E-12	9,14E-12	1,53E-11	1,01E-10	9,67E-11	9,68E-11	4,55E-11
78,000181	1,80E-12	3,14E-12	6,61E-12	9,07E-12	1,52E-11	1,01E-10	9,63E-11	9,64E-11	4,53E-11
79,000182	1,76E-12	3,07E-12	6,61E-12	9,02E-12	1,51E-11	1,00E-10	9,60E-11	9,59E-11	4,51E-11
80,000181	1,76E-12	3,05E-12	6,56E-12	8,94E-12	1,50E-11	9,98E-11	9,56E-11	9,54E-11	4,50E-11
81,000185	1,75E-12	3,06E-12	6,54E-12	8,86E-12	1,49E-11	9,93E-11	9,53E-11	9,49E-11	4,48E-11
82,000182	1,76E-12	3,00E-12	6,53E-12	8,79E-12	1,48E-11	9,88E-11	9,50E-11	9,44E-11	4,46E-11
83,000181	1,71E-12	2,97E-12	6,53E-12	8,71E-12	1,47E-11	9,83E-11	9,46E-11	9,39E-11	4,44E-11
84,000181	1,70E-12	2,92E-12	6,49E-12	8,65E-12	1,46E-11	9,79E-11	9,43E-11	9,35E-11	4,43E-11
85,000181	1,71E-12	2,94E-12	6,48E-12	8,60E-12	1,46E-11	9,74E-11	9,40E-11	9,30E-11	4,41E-11
86,000182	1,68E-12	2,91E-12	6,47E-12	8,54E-12	1,45E-11	9,69E-11	9,36E-11	9,26E-11	4,40E-11
87,000181	1,66E-12	2,88E-12	6,46E-12	8,47E-12	1,44E-11	9,65E-11	9,33E-11	9,22E-11	4,38E-11
88,000181	1,67E-12	2,84E-12	6,44E-12	8,40E-12	1,43E-11	9,60E-11	9,30E-11	9,17E-11	4,36E-11
89,000181	1,65E-12	2,81E-12	6,42E-12	8,37E-12	1,42E-11	9,55E-11	9,26E-11	9,13E-11	4,35E-11
90,000181	1,65E-12	2,78E-12	6,39E-12	8,31E-12	1,42E-11	9,51E-11	9,24E-11	9,09E-11	4,33E-11
91,000182	1,63E-12	2,78E-12	6,36E-12	8,25E-12	1,41E-11	9,47E-11	9,20E-11	9,05E-11	4,31E-11
92,000182	1,63E-12	2,71E-12	6,36E-12	8,18E-12	1,40E-11	9,43E-11	9,17E-11	9,01E-11	4,30E-11
93,000181	1,62E-12	2,70E-12	6,33E-12	8,14E-12	1,40E-11	9,38E-11	9,15E-11	8,97E-11	4,29E-11
94,00018	1,60E-12	2,68E-12	6,31E-12	8,08E-12	1,39E-11	9,34E-11	9,12E-11	8,93E-11	4,28E-11
95,000183	1,61E-12	2,65E-12	6,30E-12	8,02E-12	1,38E-11	9,30E-11	9,09E-11	8,89E-11	4,26E-11
96,000181	1,58E-12	2,64E-12	6,27E-12	7,97E-12	1,37E-11	9,26E-11	9,06E-11	8,85E-11	4,25E-11
97,000181	1,59E-12	2,61E-12	6,25E-12	7,91E-12	1,37E-11	9,22E-11	9,03E-11	8,81E-11	4,23E-11
98,000181	1,57E-12	2,59E-12	6,26E-12	7,88E-12	1,36E-11	9,18E-11	9,04E-11	8,77E-11	4,22E-11
99,000181	1,56E-12	2,59E-12	6,21E-12	7,81E-12	1,36E-11	9,14E-11	8,99E-11	8,73E-11	4,20E-11
100,00018	1,53E-12	2,59E-12	6,19E-12	7,77E-12	1,35E-11	9,10E-11	8,95E-11	8,70E-11	4,19E-11
101,000182	1,53E-12	2,54E-12	6,18E-12	7,73E-12	1,34E-11	9,06E-11	8,92E-11	8,67E-11	4,18E-11
102,000181	1,54E-12	2,48E-12	6,18E-12	7,71E-12	1,34E-11	9,03E-11	8,89E-11	8,63E-11	4,16E-11
103,000182	1,52E-12	2,46E-12	6,18E-12	7,63E-12	1,33E-11	8,98E-11	8,87E-11	8,60E-11	4,15E-11
104,000182	1,52E-12	2,46E-12	6,17E-12	7,62E-12	1,33E-11	8,95E-11	8,84E-11	8,56E-11	4,13E-11
105,000181	1,51E-12	2,46E-12	6,14E-12	7,56E-12	1,32E-11	8,91E-11	8,83E-11	8,52E-11	4,12E-11
106,000181	1,51E-12	2,41E-12	6,12E-12	7,53E-12	1,32E-11	8,88E-11	8,80E-11	8,48E-11	4,11E-11
107,000181	1,51E-12	2,42E-12	6,11E-12	7,47E-12	1,31E-11	8,84E-11	8,77E-11	8,45E-11	4,10E-11
108,00018	1,48E-12	2,37E-12	6,10E-12	7,45E-12	1,31E-11	8,81E-11	8,74E-11	8,42E-11	4,08E-11
109,000182	1,46E-12	2,37E-12	6,08E-12	7,39E-12	1,30E-11	8,77E-11	8,72E-11	8,39E-11	4,07E-11
110,000181	1,48E-12	2,35E-12	6,10E-12	7,35E-12	1,30E-11	8,74E-11	8,69E-11	8,35E-11	4,06E-11
111,000183	1,47E-12	2,34E-12	6,03E-12	7,31E-12	1,29E-11	8,70E-11	8,67E-11	8,32E-11	4,05E-11
112,000181	1,45E-12	2,34E-12	6,04E-12	7,28E-12	1,28E-11	8,67E-11	8,64E-11	8,29E-11	4,03E-11
113,000181	1,44E-12	2,31E-12	6,03E-12	7,25E-12	1,28E-11	8,64E-11	8,62E-11	8,26E-11	4,02E-11
114,000182	1,44E-12	2,29E-12	6,02E-12	7,21E-12	1,28E-11	8,61E-11	8,59E-11	8,23E-11	4,01E-11
115,000182	1,43E-12	2,29E-12	6,02E-12	7,16E-12	1,27E-11	8,58E-11	8,58E-11	8,20E-11	4,00E-11
116,000181	1,42E-12	2,22E-12	6,00E-12	7,15E-12	1,26E-11	8,54E-11	8,55E-11	8,17E-11	3,99E-11
117,000181	1,40E-12	2,23E-12	6,00E-12	7,08E-12	1,26E-11	8,51E-11	8,52E-11	8,14E-11	3,97E-11
118,000182	1,40E-12	2,21E-12	5,97E-12	7,05E-12	1,25E-11	8,48E-11	8,50E-11	8,10E-11	3,96E-11
119,000181	1,40E-12	2,21E-12	5,96E-12	7,04E-12	1,25E-11	8,45E-11	8,48E-11	8,07E-11	3,95E-11
120,00018	1,40E-12	2,19E-12	5,95E-12	7,00E-12	1,24E-11	8,42E-11	8,46E-11	8,05E-11	3,94E-11
121,000181	1,38E-12	2,17E-12	5,93E-12	6,95E-12	1,24E-11	8,39E-11	8,44E-11	8,02E-11	3,92E-11
122,000181	1,39E-12	2,16E-12	5,97E-12	6,91E-12	1,23E-11	8,36E-11	8,41E-11	7,98E-11	3,91E-11
123,000181	1,37E-12	2,15E-12	5,92E-12	6,90E-12	1,23E-11	8,33E-11	8,39E-11	7,96E-11	3,90E-11
124,000182	1,36E-12	2,12E-12	5,91E-12	6,86E-12	1,22E-11	8,30E-11	8,37E-11	7,93E-11	3,89E-11
125,000182	1,36E-12	2,13E-12	5,90E-12	6,84E-12	1,22E-11	8,27E-11	8,35E-11	7,90E-11	3,88E-11
126,000181	1,36E-12	2,07E-12	5,88E-12	6,81E-12	1,21E-11	8,24E-11	8,33E-11	7,87E-11	3,87E-11
127,000181	1,35E-12	2,09E-12	5,90E-12	6,77E-12	1,21E-11	8,21E-11	8,31E-11	7,85E-11	3,86E-11
128,000182	1,34E-12	2,07E-12	5,87E-12	6,75E-12	1,21E-11	8,19E-11	8,29E-11	7,82E-11	3,85E-11
129,000182	1,35E-12	2,09E-12	5,84E-12	6,73E-12	1,20E-11	8,16E-11	8,27E-11	7,80E-11	3,84E-11
130,000181	1,32E-12	2,04E-12	5,85E-12	6,68E-12	1,20E-11	8,13E-11	8,25E-11	7,77E-11	3,83E-11
131,00018	1,37E-12	2,04E-12	5,83E-12	6,67E-12	1,19E-11	8,10E-11	8,23E-11	7,74E-11	3,81E-11
132,000181	1,34E-12	2,03E-12	5,83E-12	6,61E-12	1,19E-11	8,08E-11	8,21E-11	7,72E-11	3,80E-11
133,000182	1,33E-12	2,04E-12	5,83E-12	6,59E-12	1,18E-11	8,05E-11	8,19E-11	7,69E-11	3,79E-11
134,000181	1,34E-12	2,02E-12	5,82E-12	6,57E-12	1,18E-11	8,02E-11	8,17E-11	7,66E-11	3,78E-11
135,000182	1,31E-12	2,01E-12	5,81E-12	6,54E-12	1,18E-11	8,00E-11	8,15E-11	7,64E-11	3,77E-11
136,000181	1,30E-12	1,98E-12	5,81E-12	6,51E-12	1,17E-11	7,97E-11	8,13E-11	7,61E-11	3,76E-11
137,000181	1,31E-12	1,96E-12	5,80E-12	6,47E-12	1,17E-11	7,95E-11	8,15E-11	7,59E-11	3,75E-11
138,000181	1,29E-12	1,93E-12	5,79E-12	6,48E-12	1,17E-11	7,92E-11	8,12E-11	7,56E-11	3,75E-11
139,000182	1,28E-12	1,93E-12	5,75E-12	6,46E-12	1,16E-11	7,90E-11	8,08E-11	7,54E-11	3,74E-11

140,000181	1,28E-12	1,93E-12	5,75E-12	6,43E-12	1,16E-11	7,87E-11	8,06E-11	7,51E-11	3,73E-11
141,000182	1,27E-12	1,91E-12	5,74E-12	6,40E-12	1,15E-11	7,85E-11	8,04E-11	7,49E-11	3,72E-11
142,000181	1,27E-12	1,93E-12	5,73E-12	6,38E-12	1,15E-11	7,82E-11	8,02E-11	7,46E-11	3,71E-11
143,000181	1,27E-12	1,93E-12	5,72E-12	6,34E-12	1,15E-11	7,80E-11	8,00E-11	7,45E-11	3,70E-11
144,000181	1,26E-12	1,92E-12	5,71E-12	6,31E-12	1,14E-11	7,78E-11	7,98E-11	7,43E-11	3,69E-11
145,000181	1,28E-12	1,88E-12	5,69E-12	6,30E-12	1,14E-11	7,76E-11	7,97E-11	7,40E-11	3,68E-11
146,000181	1,26E-12	1,86E-12	5,72E-12	6,28E-12	1,14E-11	7,73E-11	7,95E-11	7,37E-11	3,67E-11
147,000182	1,24E-12	1,87E-12	5,71E-12	6,26E-12	1,13E-11	7,71E-11	7,93E-11	7,35E-11	3,66E-11
148,000182	1,24E-12	1,85E-12	5,69E-12	6,23E-12	1,13E-11	7,69E-11	7,91E-11	7,33E-11	3,65E-11
149,000181	1,24E-12	1,83E-12	5,68E-12	6,20E-12	1,12E-11	7,66E-11	7,91E-11	7,31E-11	3,64E-11
150,000183	1,23E-12	1,82E-12	5,69E-12	6,19E-12	1,12E-11	7,64E-11	7,89E-11	7,29E-11	3,63E-11
151,000182	1,21E-12	1,84E-12	5,67E-12	6,15E-12	1,12E-11	7,62E-11	7,87E-11	7,30E-11	3,62E-11
152,000182	1,22E-12	1,81E-12	5,66E-12	6,12E-12	1,12E-11	7,60E-11	7,85E-11	7,26E-11	3,61E-11
153,000181	1,23E-12	1,80E-12	5,63E-12	6,12E-12	1,11E-11	7,58E-11	7,83E-11	7,23E-11	3,60E-11
154,00018	1,23E-12	1,81E-12	5,63E-12	6,09E-12	1,11E-11	7,55E-11	7,81E-11	7,20E-11	3,60E-11
155,000181	1,20E-12	1,80E-12	5,63E-12	6,08E-12	1,11E-11	7,53E-11	7,80E-11	7,18E-11	3,59E-11
156,000182	1,20E-12	1,78E-12	5,62E-12	6,06E-12	1,10E-11	7,51E-11	7,78E-11	7,16E-11	3,58E-11
157,00018	1,23E-12	1,77E-12	5,64E-12	6,06E-12	1,10E-11	7,49E-11	7,77E-11	7,14E-11	3,57E-11
158,000181	1,20E-12	1,74E-12	5,62E-12	6,01E-12	1,09E-11	7,48E-11	7,75E-11	7,12E-11	3,56E-11
159,000186	1,19E-12	1,77E-12	5,60E-12	5,99E-12	1,09E-11	7,46E-11	7,73E-11	7,10E-11	3,55E-11
160,000182	1,19E-12	1,75E-12	5,59E-12	5,98E-12	1,09E-11	7,43E-11	7,72E-11	7,08E-11	3,54E-11
161,000182	1,19E-12	1,72E-12	5,59E-12	5,97E-12	1,09E-11	7,42E-11	7,70E-11	7,06E-11	3,54E-11
162,000181	1,18E-12	1,73E-12	5,60E-12	5,94E-12	1,08E-11	7,39E-11	7,69E-11	7,04E-11	3,52E-11
163,000181	1,19E-12	1,71E-12	5,57E-12	5,95E-12	1,08E-11	7,38E-11	7,67E-11	7,02E-11	3,52E-11
164,00018	1,21E-12	1,71E-12	5,55E-12	5,91E-12	1,08E-11	7,36E-11	7,65E-11	7,00E-11	3,51E-11
165,000181	1,21E-12	1,71E-12	5,55E-12	5,90E-12	1,07E-11	7,34E-11	7,64E-11	6,99E-11	3,50E-11
166,000181	1,19E-12	1,66E-12	5,56E-12	5,86E-12	1,07E-11	7,32E-11	7,63E-11	6,97E-11	3,49E-11
167,000182	1,18E-12	1,69E-12	5,53E-12	5,85E-12	1,07E-11	7,30E-11	7,61E-11	6,94E-11	3,49E-11
168,000181	1,17E-12	1,69E-12	5,53E-12	5,84E-12	1,06E-11	7,28E-11	7,59E-11	6,93E-11	3,48E-11
169,000183	1,17E-12	1,66E-12	5,53E-12	5,83E-12	1,06E-11	7,26E-11	7,61E-11	6,91E-11	3,47E-11
170,000182	1,15E-12	1,65E-12	5,50E-12	5,81E-12	1,06E-11	7,24E-11	7,59E-11	6,89E-11	3,46E-11
171,000182	1,15E-12	1,66E-12	5,53E-12	5,79E-12	1,06E-11	7,22E-11	7,56E-11	6,87E-11	3,45E-11
172,000181	1,14E-12	1,65E-12	5,53E-12	5,76E-12	1,05E-11	7,21E-11	7,54E-11	6,85E-11	3,44E-11
173,000181	1,15E-12	1,65E-12	5,51E-12	5,76E-12	1,05E-11	7,19E-11	7,52E-11	6,84E-11	3,44E-11
174,000182	1,14E-12	1,64E-12	5,51E-12	5,73E-12	1,05E-11	7,17E-11	7,51E-11	6,82E-11	3,43E-11
175,000182	1,14E-12	1,63E-12	5,49E-12	5,71E-12	1,05E-11	7,15E-11	7,49E-11	6,80E-11	3,42E-11
176,000183	1,12E-12	1,63E-12	5,49E-12	5,71E-12	1,04E-11	7,13E-11	7,48E-11	6,78E-11	3,41E-11
177,000181	1,14E-12	1,64E-12	5,49E-12	5,67E-12	1,04E-11	7,12E-11	7,46E-11	6,76E-11	3,40E-11
178,000181	1,13E-12	1,60E-12	5,48E-12	5,68E-12	1,04E-11	7,10E-11	7,45E-11	6,75E-11	3,40E-11
179,000181	1,12E-12	1,59E-12	5,48E-12	5,66E-12	1,04E-11	7,08E-11	7,43E-11	6,73E-11	3,39E-11
180,00018	1,12E-12	1,58E-12	5,46E-12	5,64E-12	1,03E-11	7,07E-11	7,42E-11	6,71E-11	3,38E-11
181,000181	1,12E-12	1,58E-12	5,48E-12	5,62E-12	1,03E-11	7,05E-11	7,41E-11	6,69E-11	3,37E-11
182,000182	1,12E-12	1,58E-12	5,46E-12	5,61E-12	1,03E-11	7,04E-11	7,39E-11	6,68E-11	3,37E-11
183,000181	1,10E-12	1,55E-12	5,45E-12	5,60E-12	1,02E-11	7,02E-11	7,38E-11	6,66E-11	3,36E-11
184,000181	1,12E-12	1,55E-12	5,43E-12	5,59E-12	1,02E-11	7,00E-11	7,36E-11	6,64E-11	3,36E-11
185,000181	1,09E-12	1,56E-12	5,43E-12	5,57E-12	1,02E-11	6,98E-11	7,35E-11	6,63E-11	3,35E-11
186,000182	1,12E-12	1,56E-12	5,45E-12	5,56E-12	1,02E-11	6,97E-11	7,35E-11	6,61E-11	3,34E-11
187,000181	1,10E-12	1,56E-12	5,42E-12	5,53E-12	1,01E-11	6,95E-11	7,33E-11	6,60E-11	3,33E-11
188,000181	1,10E-12	1,52E-12	5,41E-12	5,54E-12	1,01E-11	6,94E-11	7,32E-11	6,58E-11	3,33E-11
189,000181	1,09E-12	1,53E-12	5,43E-12	5,53E-12	1,01E-11	6,92E-11	7,30E-11	6,56E-11	3,32E-11
190,000181	1,10E-12	1,52E-12	5,43E-12	5,49E-12	1,01E-11	6,91E-11	7,29E-11	6,55E-11	3,31E-11
191,000182	1,09E-12	1,52E-12	5,41E-12	5,48E-12	1,01E-11	6,89E-11	7,27E-11	6,53E-11	3,31E-11
192,000181	1,08E-12	1,51E-12	5,40E-12	5,49E-12	1,00E-11	6,88E-11	7,26E-11	6,52E-11	3,30E-11
193,000182	1,10E-12	1,50E-12	5,38E-12	5,45E-12	1,00E-11	6,86E-11	7,25E-11	6,50E-11	3,29E-11
194,000181	1,07E-12	1,49E-12	5,38E-12	5,43E-12	9,97E-12	6,85E-11	7,24E-11	6,49E-11	3,28E-11
195,000181	1,08E-12	1,44E-12	5,37E-12	5,43E-12	9,95E-12	6,83E-11	7,23E-11	6,47E-11	3,28E-11
196,000182	1,07E-12	1,48E-12	5,38E-12	5,43E-12	9,93E-12	6,82E-11	7,21E-11	6,45E-11	3,27E-11
197,000181	1,07E-12	1,50E-12	5,37E-12	5,40E-12	9,91E-12	6,80E-11	7,20E-11	6,44E-11	3,26E-11
198,000182	1,06E-12	1,46E-12	5,36E-12	5,41E-12	9,87E-12	6,79E-11	7,19E-11	6,43E-11	3,26E-11
199,000183	1,07E-12	1,45E-12	5,37E-12	5,37E-12	9,85E-12	6,77E-11	7,18E-11	6,42E-11	3,25E-11
200,000181	1,06E-12	1,45E-12	5,34E-12	5,36E-12	9,83E-12	6,76E-11	7,16E-11	6,40E-11	3,24E-11
201,000181	1,06E-12	1,46E-12	5,35E-12	5,35E-12	9,80E-12	6,74E-11	7,15E-11	6,38E-11	3,24E-11
202,000182	1,06E-12	1,44E-12	5,33E-12	5,33E-12	9,79E-12	6,73E-11	7,14E-11	6,37E-11	3,23E-11
203,000181	1,03E-12	1,44E-12	5,32E-12	5,32E-12	9,77E-12	6,72E-11	7,13E-11	6,36E-11	3,22E-11
204,000181	1,05E-12	1,46E-12	5,34E-12	5,33E-12	9,74E-12	6,71E-11	7,11E-11	6,34E-11	3,22E-11
205,000181	1,04E-12	1,44E-12	5,31E-12	5,31E-12	9,71E-12	6,69E-11	7,10E-11	6,33E-11	3,21E-11
206,000182	1,06E-12	1,43E-12	5,32E-12	5,29E-12	9,71E-12	6,68E-11	7,09E-11	6,32E-11	3,20E-11
207,000182	1,04E-12	1,43E-12	5,32E-12	5,27E-12	9,69E-12	6,67E-11	7,08E-11	6,30E-11	3,20E-11
208,000181	1,04E-12	1,41E-12	5,33E-12	5,28E-12	9,66E-12	6,65E-11	7,07E-11	6,29E-11	3,19E-11
209,000181	1,05E-12	1,41E-12	5,32E-12	5,24E-12	9,64E-12	6,64E-11	7,06E-11	6,27E-11	3,19E-11
210,00018	1,05E-12	1,39E-12	5,30E-12	5,24E-12	9,62E-12	6,62E-11	7,04E-11	6,26E-11	3,18E-11
211,000181	1,03E-12	1,38E-12	5,30E-12	5,24E-12	9,60E-12	6,61E-11	7,04E-11	6,25E-11	3,17E-11
212,000182	1,02E-12	1,41E-12	5,31E-12	5,22E-12	9,59E-12	6,60E-11	7,03E-11	6,23E-11	3,17E-11
213,000182	1,04E-12	1,40E-12	5,30E-12	5,21E-12	9,55E-12	6,59E-11	7,01E-11	6,22E-11	3,16E-11
214,000181	1,04E-12	1,39E-12	5,30E-12	5,19E-12	9,54E-12	6,57E-11	7,01E-11	6,21E-11	3,15E-11

215,000181	1,03E-12	1,39E-12	5,27E-12	5,18E-12	9,51E-12	6,56E-11	6,99E-11	6,19E-11	3,15E-11
216,000182	1,02E-12	1,39E-12	5,27E-12	5,17E-12	9,51E-12	6,55E-11	6,98E-11	6,18E-11	3,14E-11
217,00018	1,03E-12	1,34E-12	5,26E-12	5,17E-12	9,48E-12	6,54E-11	6,97E-11	6,17E-11	3,14E-11
218,000181	1,02E-12	1,37E-12	5,27E-12	5,15E-12	9,47E-12	6,52E-11	6,96E-11	6,15E-11	3,13E-11
219,000182	1,01E-12	1,34E-12	5,27E-12	5,14E-12	9,44E-12	6,51E-11	6,94E-11	6,14E-11	3,13E-11
220,000185	1,01E-12	1,38E-12	5,27E-12	5,15E-12	9,42E-12	6,51E-11	6,94E-11	6,12E-11	3,12E-11
221,000181	1,01E-12	1,37E-12	5,25E-12	5,12E-12	9,41E-12	6,49E-11	6,92E-11	6,11E-11	3,11E-11
222,000181	1,02E-12	1,36E-12	5,25E-12	5,11E-12	9,39E-12	6,48E-11	6,92E-11	6,10E-11	3,11E-11
223,000181	9,91E-13	1,33E-12	5,24E-12	5,09E-12	9,36E-12	6,47E-11	6,90E-11	6,09E-11	3,10E-11
224,000183	1,00E-12	1,33E-12	5,24E-12	5,09E-12	9,35E-12	6,45E-11	6,89E-11	6,08E-11	3,10E-11
225,000181	1,00E-12	1,34E-12	5,23E-12	5,09E-12	9,35E-12	6,44E-11	6,88E-11	6,07E-11	3,09E-11
226,000181	1,00E-12	1,33E-12	5,23E-12	5,07E-12	9,32E-12	6,43E-11	6,87E-11	6,05E-11	3,09E-11
227,000182	9,83E-13	1,33E-12	5,23E-12	5,08E-12	9,29E-12	6,42E-11	6,86E-11	6,04E-11	3,08E-11
228,000181	1,00E-12	1,34E-12	5,23E-12	5,07E-12	9,29E-12	6,41E-11	6,85E-11	6,03E-11	3,07E-11
229,000181	9,85E-13	1,33E-12	5,22E-12	5,05E-12	9,26E-12	6,40E-11	6,84E-11	6,02E-11	3,07E-11
230,00018	9,80E-13	1,32E-12	5,22E-12	5,03E-12	9,23E-12	6,39E-11	6,83E-11	6,00E-11	3,06E-11
231,000182	9,80E-13	1,31E-12	5,21E-12	5,04E-12	9,22E-12	6,38E-11	6,82E-11	5,99E-11	3,06E-11
232,000182	9,91E-13	1,31E-12	5,19E-12	5,02E-12	9,22E-12	6,37E-11	6,81E-11	5,98E-11	3,05E-11
233,000181	9,78E-13	1,31E-12	5,21E-12	5,00E-12	9,18E-12	6,35E-11	6,80E-11	5,97E-11	3,04E-11
234,000181	9,76E-13	1,28E-12	5,20E-12	5,00E-12	9,17E-12	6,34E-11	6,79E-11	5,96E-11	3,04E-11
235,00018	9,80E-13	1,27E-12	5,20E-12	4,96E-12	9,14E-12	6,33E-11	6,78E-11	5,95E-11	3,04E-11
236,000181	9,81E-13	1,29E-12	5,20E-12	4,97E-12	9,12E-12	6,32E-11	6,77E-11	5,95E-11	3,03E-11
237,000181	9,72E-13	1,27E-12	5,18E-12	4,97E-12	9,12E-12	6,31E-11	6,77E-11	5,93E-11	3,02E-11
238,000181	9,84E-13	1,29E-12	5,18E-12	4,97E-12	9,11E-12	6,30E-11	6,76E-11	5,92E-11	3,02E-11
239,000181	9,77E-13	1,28E-12	5,18E-12	4,96E-12	9,07E-12	6,29E-11	6,75E-11	5,91E-11	3,01E-11
240,000182	9,71E-13	1,27E-12	5,17E-12	4,95E-12	9,08E-12	6,28E-11	6,73E-11	5,89E-11	3,01E-11
241,000182	9,62E-13	1,27E-12	5,16E-12	4,94E-12	9,05E-12	6,27E-11	6,72E-11	5,89E-11	3,00E-11
242,000181	9,52E-13	1,27E-12	5,17E-12	4,91E-12	9,02E-12	6,26E-11	6,71E-11	5,87E-11	3,00E-11
243,000181	9,60E-13	1,25E-12	5,14E-12	4,92E-12	9,02E-12	6,25E-11	6,70E-11	5,86E-11	2,99E-11
244,000181	9,64E-13	1,24E-12	5,15E-12	4,90E-12	9,01E-12	6,24E-11	6,69E-11	5,85E-11	2,99E-11
245,000181	9,58E-13	1,25E-12	5,14E-12	4,89E-12	8,99E-12	6,23E-11	6,68E-11	5,84E-11	2,98E-11
246,000181	9,52E-13	1,26E-12	5,15E-12	4,87E-12	8,97E-12	6,22E-11	6,67E-11	5,83E-11	2,97E-11
247,000182	9,59E-13	1,22E-12	5,16E-12	4,90E-12	8,94E-12	6,21E-11	6,66E-11	5,82E-11	2,97E-11
248,00018	9,44E-13	1,22E-12	5,15E-12	4,87E-12	8,96E-12	6,20E-11	6,65E-11	5,81E-11	2,96E-11
249,000181	9,46E-13	1,22E-12	5,12E-12	4,84E-12	8,92E-12	6,19E-11	6,65E-11	5,79E-11	2,96E-11
250,000181	9,58E-13	1,26E-12	5,12E-12	4,86E-12	8,91E-12	6,18E-11	6,64E-11	5,79E-11	2,95E-11
251,000182	9,54E-13	1,23E-12	5,13E-12	4,85E-12	8,89E-12	6,17E-11	6,63E-11	5,78E-11	2,95E-11
252,000181	9,34E-13	1,23E-12	5,12E-12	4,85E-12	8,88E-12	6,16E-11	6,62E-11	5,77E-11	2,94E-11
253,00018	9,37E-13	1,21E-12	5,12E-12	4,82E-12	8,88E-12	6,15E-11	6,61E-11	5,76E-11	2,94E-11
254,000181	9,45E-13	1,21E-12	5,11E-12	4,83E-12	8,85E-12	6,14E-11	6,60E-11	5,75E-11	2,93E-11
255,000181	9,28E-13	1,20E-12	5,10E-12	4,82E-12	8,83E-12	6,13E-11	6,59E-11	5,73E-11	2,93E-11
256,000182	9,56E-13	1,22E-12	5,13E-12	4,80E-12	8,83E-12	6,13E-11	6,58E-11	5,72E-11	2,92E-11
257,000181	9,45E-13	1,23E-12	5,11E-12	4,79E-12	8,80E-12	6,12E-11	6,58E-11	5,72E-11	2,92E-11
258,000181	9,25E-13	1,22E-12	5,13E-12	4,80E-12	8,77E-12	6,11E-11	6,57E-11	5,71E-11	2,91E-11
259,000181	9,40E-13	1,22E-12	5,08E-12	4,80E-12	8,76E-12	6,10E-11	6,56E-11	5,70E-11	2,91E-11
260,000182	9,38E-13	1,21E-12	5,10E-12	4,78E-12	8,75E-12	6,09E-11	6,55E-11	5,69E-11	2,90E-11
261,000181	9,38E-13	1,17E-12	5,11E-12	4,76E-12	8,74E-12	6,08E-11	6,53E-11	5,68E-11	2,90E-11
262,000181	9,27E-13	1,18E-12	5,07E-12	4,76E-12	8,73E-12	6,07E-11	6,53E-11	5,67E-11	2,89E-11
263,000181	9,26E-13	1,16E-12	5,09E-12	4,74E-12	8,73E-12	6,06E-11	6,52E-11	5,66E-11	2,89E-11
264,000181	9,19E-13	1,19E-12	5,07E-12	4,74E-12	8,72E-12	6,05E-11	6,51E-11	5,65E-11	2,88E-11
265,000181	9,27E-13	1,20E-12	5,09E-12	4,74E-12	8,68E-12	6,05E-11	6,50E-11	5,64E-11	2,88E-11
266,000181	9,36E-13	1,18E-12	5,07E-12	4,75E-12	8,68E-12	6,04E-11	6,50E-11	5,63E-11	2,87E-11
267,000181	9,16E-13	1,18E-12	5,09E-12	4,73E-12	8,65E-12	6,03E-11	6,49E-11	5,62E-11	2,87E-11
268,00018	9,22E-13	1,16E-12	5,08E-12	4,71E-12	8,63E-12	6,02E-11	6,48E-11	5,61E-11	2,86E-11
269,000181	9,09E-13	1,18E-12	5,07E-12	4,70E-12	8,62E-12	6,01E-11	6,47E-11	5,60E-11	2,86E-11
270,000181	9,14E-13	1,17E-12	5,07E-12	4,70E-12	8,60E-12	6,00E-11	6,46E-11	5,59E-11	2,85E-11
271,000181	9,11E-13	1,16E-12	5,05E-12	4,69E-12	8,58E-12	6,00E-11	6,46E-11	5,58E-11	2,85E-11
272,000181	9,21E-13	1,17E-12	5,06E-12	4,68E-12	8,58E-12	5,99E-11	6,45E-11	5,57E-11	2,84E-11
273,00018	9,15E-13	1,15E-12	5,05E-12	4,68E-12	8,56E-12	5,98E-11	6,44E-11	5,56E-11	2,84E-11
274,00018	9,11E-13	1,17E-12	5,04E-12	4,68E-12	8,56E-12	5,97E-11	6,43E-11	5,55E-11	2,84E-11
275,000181	9,12E-13	1,17E-12	5,05E-12	4,67E-12	8,53E-12	5,96E-11	6,42E-11	5,54E-11	2,84E-11
276,000181	9,07E-13	1,16E-12	5,06E-12	4,66E-12	8,52E-12	5,96E-11	6,42E-11	5,53E-11	2,83E-11
277,000181	8,86E-13	1,15E-12	5,05E-12	4,65E-12	8,48E-12	5,95E-11	6,40E-11	5,52E-11	2,82E-11
278,000181	8,95E-13	1,14E-12	5,05E-12	4,64E-12	8,48E-12	5,94E-11	6,40E-11	5,52E-11	2,82E-11
279,00018	9,08E-13	1,14E-12	5,03E-12	4,64E-12	8,49E-12	5,93E-11	6,39E-11	5,51E-11	2,81E-11
280,000181	8,95E-13	1,14E-12	5,03E-12	4,61E-12	8,48E-12	5,93E-11	6,38E-11	5,50E-11	2,81E-11
281,000182	9,12E-13	1,13E-12	5,04E-12	4,61E-12	8,45E-12	5,92E-11	6,37E-11	5,49E-11	2,81E-11
282,000181	8,99E-13	1,13E-12	5,03E-12	4,60E-12	8,43E-12	5,91E-11	6,36E-11	5,48E-11	2,80E-11
283,000181	8,97E-13	1,13E-12	5,03E-12	4,61E-12	8,43E-12	5,90E-11	6,36E-11	5,48E-11	2,80E-11
284,000181	8,85E-13	1,15E-12	5,01E-12	4,60E-12	8,41E-12	5,89E-11	6,35E-11	5,47E-11	2,79E-11
285,000181	8,98E-13	1,13E-12	5,03E-12	4,61E-12	8,41E-12	5,89E-11	6,34E-11	5,45E-11	2,79E-11
286,000182	8,85E-13	1,12E-12	5,01E-12	4,60E-12	8,39E-12	5,88E-11	6,33E-11	5,45E-11	2,78E-11
287,000184	8,71E-13	1,10E-12	5,01E-12	4,60E-12	8,38E-12	5,87E-11	6,32E-11	5,44E-11	2,78E-11
288,000181	8,83E-13	1,13E-12	5,01E-12	4,57E-12	8,36E-12	5,86E-11	6,33E-11	5,43E-11	2,78E-11
289,000181	8,94E-13	1,11E-12	5,00E-12	4,57E-12	8,33E-12	5,86E-11	6,31E-11	5,42E-11	2,77E-11

290,000181	8,84E-13	1,12E-12	4,99E-12	4,57E-12	8,32E-12	5,85E-11	6,30E-11	5,41E-11	2,77E-11
291,000183	8,92E-13	1,09E-12	4,99E-12	4,56E-12	8,33E-12	5,84E-11	6,30E-11	5,41E-11	2,76E-11
292,000183	8,77E-13	1,09E-12	5,00E-12	4,56E-12	8,33E-12	5,83E-11	6,29E-11	5,40E-11	2,76E-11
293,000181	8,84E-13	1,09E-12	4,97E-12	4,53E-12	8,31E-12	5,83E-11	6,28E-11	5,39E-11	2,76E-11
294,000181	8,70E-13	1,10E-12	4,97E-12	4,56E-12	8,28E-12	5,82E-11	6,27E-11	5,38E-11	2,75E-11
295,000182	8,70E-13	1,11E-12	4,95E-12	4,53E-12	8,27E-12	5,81E-11	6,27E-11	5,37E-11	2,74E-11
296,000181	8,48E-13	1,08E-12	4,99E-12	4,52E-12	8,26E-12	5,81E-11	6,28E-11	5,36E-11	2,74E-11
297,000181	8,56E-13	1,10E-12	4,97E-12	4,51E-12	8,25E-12	5,80E-11	6,26E-11	5,36E-11	2,74E-11
298,000183	8,74E-13	1,08E-12	4,96E-12	4,51E-12	8,22E-12	5,79E-11	6,25E-11	5,35E-11	2,73E-11
299,000181	8,64E-13	1,09E-12	4,97E-12	4,51E-12	8,22E-12	5,79E-11	6,24E-11	5,34E-11	2,73E-11
300,000182	8,46E-13	1,08E-12	4,96E-12	4,52E-12	8,23E-12	5,78E-11	6,23E-11	5,33E-11	2,73E-11
301,000181	8,70E-13	1,06E-12	4,98E-12	4,50E-12	8,19E-12	5,77E-11	6,22E-11	5,32E-11	2,72E-11
302,000181	8,76E-13	1,08E-12	4,96E-12	4,50E-12	8,20E-12	5,77E-11	6,21E-11	5,32E-11	2,72E-11
303,000182	8,47E-13	1,10E-12	4,96E-12	4,48E-12	8,18E-12	5,76E-11	6,21E-11	5,31E-11	2,71E-11
304,000181	8,69E-13	1,07E-12	4,96E-12	4,48E-12	8,17E-12	5,75E-11	6,20E-11	5,30E-11	2,71E-11
305,000183	8,62E-13	1,08E-12	4,95E-12	4,48E-12	8,17E-12	5,74E-11	6,19E-11	5,29E-11	2,71E-11
306,000182	8,53E-13	1,07E-12	4,96E-12	4,46E-12	8,15E-12	5,74E-11	6,19E-11	5,29E-11	2,70E-11
307,000182	8,66E-13	1,05E-12	4,95E-12	4,45E-12	8,15E-12	5,73E-11	6,18E-11	5,28E-11	2,70E-11
308,000181	8,51E-13	1,06E-12	4,94E-12	4,47E-12	8,11E-12	5,73E-11	6,17E-11	5,27E-11	2,69E-11
309,000182	8,62E-13	1,08E-12	4,91E-12	4,47E-12	8,11E-12	5,72E-11	6,17E-11	5,26E-11	2,69E-11
310,000182	8,66E-13	1,05E-12	4,91E-12	4,46E-12	8,10E-12	5,71E-11	6,16E-11	5,26E-11	2,69E-11
311,000181	8,68E-13	1,04E-12	4,93E-12	4,45E-12	8,09E-12	5,71E-11	6,15E-11	5,25E-11	2,68E-11
312,000181	8,57E-13	1,07E-12	4,93E-12	4,44E-12	8,07E-12	5,70E-11	6,14E-11	5,24E-11	2,68E-11
313,000181	8,51E-13	1,04E-12	4,94E-12	4,42E-12	8,06E-12	5,70E-11	6,13E-11	5,23E-11	2,67E-11
314,000181	8,44E-13	1,05E-12	4,94E-12	4,43E-12	8,04E-12	5,69E-11	6,13E-11	5,23E-11	2,67E-11
315,000181	8,44E-13	1,03E-12	4,92E-12	4,43E-12	8,04E-12	5,69E-11	6,12E-11	5,22E-11	2,67E-11
316,000181	8,39E-13	1,02E-12	4,91E-12	4,43E-12	8,04E-12	5,68E-11	6,12E-11	5,21E-11	2,66E-11
317,000181	8,57E-13	1,03E-12	4,92E-12	4,41E-12	8,03E-12	5,67E-11	6,11E-11	5,21E-11	2,66E-11
318,000181	8,58E-13	1,02E-12	4,92E-12	4,42E-12	8,03E-12	5,67E-11	6,10E-11	5,20E-11	2,66E-11
319,000181	8,36E-13	1,04E-12	4,91E-12	4,38E-12	8,02E-12	5,66E-11	6,09E-11	5,19E-11	2,65E-11
320,000181	8,34E-13	1,06E-12	4,91E-12	4,38E-12	8,01E-12	5,66E-11	6,09E-11	5,18E-11	2,65E-11
321,000181	8,29E-13	9,92E-13	4,91E-12	4,39E-12	7,97E-12	5,65E-11	6,08E-11	5,18E-11	2,64E-11
322,000182	8,48E-13	1,02E-12	4,90E-12	4,37E-12	7,97E-12	5,64E-11	6,07E-11	5,17E-11	2,64E-11
323,000181	8,43E-13	1,01E-12	4,91E-12	4,38E-12	7,95E-12	5,64E-11	6,06E-11	5,17E-11	2,64E-11
324,000181	8,29E-13	1,04E-12	4,90E-12	4,36E-12	7,94E-12	5,63E-11	6,06E-11	5,16E-11	2,64E-11
325,000182	8,30E-13	1,02E-12	4,90E-12	4,36E-12	7,93E-12	5,62E-11	6,06E-11	5,15E-11	2,63E-11
326,00018	8,29E-13	1,02E-12	4,88E-12	4,36E-12	7,94E-12	5,62E-11	6,05E-11	5,14E-11	2,63E-11
327,000181	8,31E-13	1,02E-12	4,89E-12	4,37E-12	7,92E-12	5,61E-11	6,06E-11	5,14E-11	2,62E-11
328,000181	8,31E-13	1,01E-12	4,90E-12	4,34E-12	7,89E-12	5,61E-11	6,05E-11	5,13E-11	2,62E-11
329,000181	8,21E-13	1,01E-12	4,89E-12	4,34E-12	7,90E-12	5,60E-11	6,04E-11	5,12E-11	2,61E-11
330,00018	8,21E-13	9,93E-13	4,88E-12	4,33E-12	7,89E-12	5,60E-11	6,03E-11	5,12E-11	2,61E-11
331,000181	8,23E-13	9,94E-13	4,86E-12	4,33E-12	7,87E-12	5,60E-11	6,02E-11	5,11E-11	2,61E-11
332,000181	8,26E-13	1,02E-12	4,87E-12	4,34E-12	7,88E-12	5,59E-11	6,01E-11	5,10E-11	2,60E-11
333,000181	8,17E-13	9,91E-13	4,87E-12	4,34E-12	7,85E-12	5,58E-11	6,01E-11	5,09E-11	2,60E-11
334,000181	8,28E-13	1,00E-12	4,87E-12	4,32E-12	7,86E-12	5,57E-11	6,00E-11	5,09E-11	2,60E-11
335,000181	8,20E-13	9,89E-13	4,88E-12	4,32E-12	7,85E-12	5,57E-11	6,00E-11	5,08E-11	2,60E-11
336,000181	8,18E-13	1,04E-12	4,87E-12	4,31E-12	7,83E-12	5,57E-11	5,99E-11	5,07E-11	2,59E-11
337,000181	8,34E-13	9,99E-13	4,88E-12	4,31E-12	7,83E-12	5,56E-11	6,02E-11	5,07E-11	2,59E-11
338,000181	8,33E-13	9,87E-13	4,86E-12	4,32E-12	7,81E-12	5,55E-11	5,99E-11	5,06E-11	2,58E-11
339,000181	8,01E-13	9,92E-13	4,85E-12	4,30E-12	7,80E-12	5,55E-11	5,97E-11	5,06E-11	2,58E-11
340,000182	7,97E-13	9,87E-13	4,87E-12	4,31E-12	7,79E-12	5,55E-11	5,97E-11	5,05E-11	2,58E-11
341,000182	8,10E-13	1,01E-12	4,85E-12	4,28E-12	7,79E-12	5,54E-11	5,96E-11	5,04E-11	2,57E-11
342,000184	8,08E-13	9,75E-13	4,87E-12	4,28E-12	7,78E-12	5,54E-11	5,95E-11	5,04E-11	2,57E-11
343,000181	8,01E-13	9,78E-13	4,84E-12	4,28E-12	7,75E-12	5,53E-11	5,95E-11	5,03E-11	2,57E-11
344,000181	8,09E-13	9,69E-13	4,86E-12	4,27E-12	7,75E-12	5,52E-11	5,93E-11	5,03E-11	2,56E-11
345,000182	8,06E-13	9,82E-13	4,84E-12	4,26E-12	7,74E-12	5,52E-11	5,93E-11	5,02E-11	2,56E-11
346,000183	8,09E-13	9,52E-13	4,84E-12	4,27E-12	7,72E-12	5,51E-11	5,93E-11	5,01E-11	2,56E-11
347,000181	8,15E-13	9,60E-13	4,86E-12	4,27E-12	7,74E-12	5,51E-11	5,92E-11	5,00E-11	2,55E-11
348,000181	8,04E-13	9,95E-13	4,84E-12	4,27E-12	7,70E-12	5,50E-11	5,91E-11	5,03E-11	2,55E-11
349,000181	8,16E-13	9,74E-13	4,81E-12	4,25E-12	7,69E-12	5,50E-11	5,91E-11	5,00E-11	2,54E-11
350,000182	7,96E-13	9,68E-13	4,84E-12	4,24E-12	7,70E-12	5,49E-11	5,90E-11	4,99E-11	2,55E-11
351,000181	7,96E-13	9,57E-13	4,84E-12	4,23E-12	7,67E-12	5,49E-11	5,90E-11	4,98E-11	2,54E-11
352,000181	8,02E-13	9,58E-13	4,85E-12	4,26E-12	7,67E-12	5,49E-11	5,89E-11	4,97E-11	2,54E-11
353,00018	8,06E-13	9,68E-13	4,84E-12	4,24E-12	7,66E-12	5,48E-11	5,88E-11	4,97E-11	2,54E-11
354,000182	7,98E-13	9,31E-13	4,83E-12	4,23E-12	7,65E-12	5,48E-11	5,88E-11	4,96E-11	2,54E-11
355,000182	8,22E-13	9,71E-13	4,83E-12	4,22E-12	7,64E-12	5,47E-11	5,87E-11	4,95E-11	2,53E-11
356,000181	8,01E-13	9,48E-13	4,84E-12	4,22E-12	7,64E-12	5,47E-11	5,87E-11	4,95E-11	2,53E-11
357,000181	7,96E-13	9,58E-13	4,82E-12	4,22E-12	7,62E-12	5,46E-11	5,86E-11	4,94E-11	2,52E-11
358,000183	7,87E-13	9,81E-13	4,83E-12	4,22E-12	7,62E-12	5,46E-11	5,85E-11	4,94E-11	2,52E-11
359,000181	7,80E-13	9,69E-13	4,82E-12	4,21E-12	7,60E-12	5,45E-11	5,85E-11	4,93E-11	2,52E-11
360,000181	7,94E-13	9,56E-13	4,83E-12	4,21E-12	7,62E-12	5,45E-11	5,85E-11	4,92E-11	2,51E-11
361,000181	8,07E-13	9,28E-13	4,81E-12	4,21E-12	7,59E-12	5,44E-11	5,84E-11	4,92E-11	2,51E-11
362,000181	7,97E-13	9,37E-13	4,83E-12	4,19E-12	7,61E-12	5,44E-11	5,83E-11	4,92E-11	2,51E-11
363,000182	7,76E-13	9,27E-13	4,81E-12	4,20E-12	7,59E-12	5,44E-11	5,83E-11	4,91E-11	2,51E-11
364,000182	7,91E-13	9,47E-13	4,82E-12	4,17E-12	7,57E-12	5,43E-11	5,82E-11	4,90E-11	2,50E-11

365,000181	7,76E-13	9,41E-13	4,77E-12	4,18E-12	7,56E-12	5,43E-11	5,81E-11	4,90E-11	2,50E-11
366,000182	7,78E-13	9,43E-13	4,80E-12	4,16E-12	7,54E-12	5,42E-11	5,81E-11	4,89E-11	2,49E-11
367,00018	7,94E-13	9,55E-13	4,80E-12	4,18E-12	7,54E-12	5,42E-11	5,81E-11	4,88E-11	2,49E-11
368,000182	8,08E-13	9,36E-13	4,81E-12	4,15E-12	7,52E-12	5,41E-11	5,80E-11	4,88E-11	2,49E-11
369,000181	7,89E-13	9,01E-13	4,79E-12	4,16E-12	7,53E-12	5,41E-11	5,79E-11	4,87E-11	2,48E-11
370,000181	7,75E-13	9,50E-13	4,79E-12	4,16E-12	7,52E-12	5,41E-11	5,79E-11	4,87E-11	2,48E-11
371,000181	7,77E-13	9,03E-13	4,80E-12	4,17E-12	7,51E-12	5,40E-11	5,78E-11	4,86E-11	2,48E-11
372,00018	7,84E-13	9,49E-13	4,80E-12	4,17E-12	7,51E-12	5,39E-11	5,78E-11	4,86E-11	2,48E-11
373,000182	7,91E-13	9,15E-13	4,79E-12	4,17E-12	7,49E-12	5,39E-11	5,77E-11	4,85E-11	2,47E-11
374,000181	7,84E-13	9,21E-13	4,78E-12	4,15E-12	7,48E-12	5,39E-11	5,77E-11	4,84E-11	2,47E-11
375,000181	7,86E-13	9,48E-13	4,81E-12	4,17E-12	7,47E-12	5,38E-11	5,76E-11	4,84E-11	2,47E-11
376,000181	7,71E-13	9,23E-13	4,77E-12	4,14E-12	7,46E-12	5,38E-11	5,75E-11	4,83E-11	2,46E-11
377,000182	7,66E-13	9,36E-13	4,78E-12	4,13E-12	7,45E-12	5,38E-11	5,75E-11	4,83E-11	2,46E-11
378,000181	7,83E-13	9,23E-13	4,79E-12	4,14E-12	7,46E-12	5,37E-11	5,75E-11	4,82E-11	2,46E-11
379,000182	7,75E-13	9,05E-13	4,77E-12	4,13E-12	7,43E-12	5,37E-11	5,74E-11	4,82E-11	2,46E-11
380,000181	7,66E-13	9,19E-13	4,78E-12	4,13E-12	7,43E-12	5,36E-11	5,74E-11	4,81E-11	2,45E-11
381,000182	7,73E-13	8,93E-13	4,76E-12	4,14E-12	7,43E-12	5,36E-11	5,73E-11	4,81E-11	2,45E-11
382,000181	7,83E-13	9,01E-13	4,74E-12	4,11E-12	7,42E-12	5,35E-11	5,73E-11	4,80E-11	2,45E-11
383,000181	7,82E-13	8,93E-13	4,77E-12	4,12E-12	7,41E-12	5,35E-11	5,72E-11	4,80E-11	2,44E-11
384,000182	7,63E-13	9,15E-13	4,76E-12	4,11E-12	7,43E-12	5,35E-11	5,72E-11	4,79E-11	2,44E-11
385,000181	7,60E-13	8,88E-13	4,77E-12	4,09E-12	7,39E-12	5,34E-11	5,71E-11	4,79E-11	2,44E-11
386,000183	7,85E-13	9,11E-13	4,75E-12	4,11E-12	7,38E-12	5,34E-11	5,71E-11	4,78E-11	2,43E-11
387,000181	7,84E-13	9,00E-13	4,75E-12	4,12E-12	7,38E-12	5,33E-11	5,70E-11	4,77E-11	2,43E-11
388,000181	7,69E-13	8,77E-13	4,73E-12	4,08E-12	7,38E-12	5,33E-11	5,69E-11	4,77E-11	2,43E-11
389,000181	7,72E-13	8,96E-13	4,77E-12	4,09E-12	7,36E-12	5,33E-11	5,69E-11	4,77E-11	2,43E-11
390,000181	7,48E-13	8,89E-13	4,75E-12	4,10E-12	7,36E-12	5,32E-11	5,68E-11	4,76E-11	2,42E-11
391,00018	7,61E-13	9,05E-13	4,78E-12	4,09E-12	7,35E-12	5,32E-11	5,68E-11	4,75E-11	2,42E-11
392,000181	7,56E-13	9,15E-13	4,75E-12	4,09E-12	7,36E-12	5,32E-11	5,67E-11	4,75E-11	2,42E-11
393,000182	7,67E-13	8,98E-13	4,72E-12	4,07E-12	7,31E-12	5,31E-11	5,69E-11	4,74E-11	2,41E-11
394,000182	7,64E-13	8,97E-13	4,74E-12	4,08E-12	7,33E-12	5,31E-11	5,67E-11	4,74E-11	2,41E-11
395,000181	7,68E-13	8,85E-13	4,74E-12	4,08E-12	7,34E-12	5,30E-11	5,66E-11	4,73E-11	2,41E-11
396,000183	7,55E-13	9,11E-13	4,72E-12	4,07E-12	7,33E-12	5,30E-11	5,66E-11	4,73E-11	2,41E-11
397,00018	7,58E-13	8,83E-13	4,73E-12	4,06E-12	7,31E-12	5,30E-11	5,65E-11	4,72E-11	2,41E-11
398,000182	7,62E-13	8,87E-13	4,72E-12	4,07E-12	7,30E-12	5,30E-11	5,65E-11	4,72E-11	2,40E-11
399,00018	7,75E-13	8,85E-13	4,74E-12	4,04E-12	7,29E-12	5,29E-11	5,64E-11	4,72E-11	2,40E-11
400,000181	7,62E-13	8,98E-13	4,75E-12	4,06E-12	7,29E-12	5,29E-11	5,64E-11	4,71E-11	2,40E-11
401,00018	7,64E-13	8,77E-13	4,72E-12	4,04E-12	7,27E-12	5,28E-11	5,63E-11	4,71E-11	2,39E-11
402,000181	7,49E-13	8,72E-13	4,74E-12	4,07E-12	7,28E-12	5,28E-11	5,63E-11	4,70E-11	2,39E-11
403,000182	7,47E-13	8,56E-13	4,72E-12	4,06E-12	7,27E-12	5,28E-11	5,62E-11	4,69E-11	2,39E-11
404,00018	7,37E-13	8,61E-13	4,71E-12	4,05E-12	7,26E-12	5,27E-11	5,61E-11	4,69E-11	2,38E-11
405,000181	7,60E-13	8,76E-13	4,72E-12	4,05E-12	7,26E-12	5,27E-11	5,61E-11	4,69E-11	2,39E-11
406,000181	7,44E-13	8,92E-13	4,72E-12	4,06E-12	7,24E-12	5,26E-11	5,60E-11	4,68E-11	2,38E-11
407,000181	7,32E-13	8,80E-13	4,72E-12	4,02E-12	7,24E-12	5,26E-11	5,60E-11	4,67E-11	2,38E-11
408,000181	7,41E-13	8,75E-13	4,73E-12	4,01E-12	7,23E-12	5,26E-11	5,60E-11	4,67E-11	2,38E-11
409,000181	7,45E-13	8,80E-13	4,73E-12	4,02E-12	7,22E-12	5,25E-11	5,59E-11	4,67E-11	2,37E-11
410,000181	7,59E-13	8,90E-13	4,72E-12	4,03E-12	7,19E-12	5,25E-11	5,58E-11	4,66E-11	2,37E-11
411,000181	7,38E-13	8,67E-13	4,69E-12	4,02E-12	7,19E-12	5,25E-11	5,58E-11	4,65E-11	2,37E-11
412,000182	7,43E-13	8,76E-13	4,69E-12	4,00E-12	7,20E-12	5,25E-11	5,58E-11	4,65E-11	2,36E-11
413,000181	7,56E-13	8,84E-13	4,73E-12	4,01E-12	7,19E-12	5,24E-11	5,57E-11	4,65E-11	2,36E-11
414,000183	7,42E-13	8,72E-13	4,71E-12	4,00E-12	7,18E-12	5,24E-11	5,56E-11	4,64E-11	2,36E-11
415,000181	7,46E-13	8,66E-13	4,74E-12	4,00E-12	7,18E-12	5,23E-11	5,56E-11	4,64E-11	2,36E-11
416,000182	7,47E-13	8,29E-13	4,70E-12	4,00E-12	7,17E-12	5,23E-11	5,56E-11	4,64E-11	2,35E-11
417,00018	7,20E-13	8,54E-13	4,68E-12	3,98E-12	7,16E-12	5,23E-11	5,55E-11	4,63E-11	2,35E-11
418,000183	7,35E-13	8,51E-13	4,69E-12	4,01E-12	7,16E-12	5,22E-11	5,55E-11	4,63E-11	2,35E-11
419,000181	7,48E-13	8,63E-13	4,70E-12	4,00E-12	7,13E-12	5,22E-11	5,54E-11	4,62E-11	2,35E-11
420,000182	7,55E-13	8,42E-13	4,68E-12	3,99E-12	7,15E-12	5,22E-11	5,54E-11	4,62E-11	2,34E-11
421,000181	7,33E-13	8,22E-13	4,69E-12	3,99E-12	7,13E-12	5,21E-11	5,53E-11	4,61E-11	2,34E-11
422,000181	7,31E-13	8,54E-13	4,69E-12	3,99E-12	7,14E-12	5,21E-11	5,53E-11	4,61E-11	2,34E-11
423,000183	7,20E-13	8,51E-13	4,70E-12	3,96E-12	7,12E-12	5,21E-11	5,53E-11	4,60E-11	2,34E-11
424,000181	7,31E-13	8,39E-13	4,71E-12	3,99E-12	7,11E-12	5,21E-11	5,52E-11	4,60E-11	2,33E-11
425,000182	7,43E-13	8,71E-13	4,72E-12	3,97E-12	7,12E-12	5,20E-11	5,52E-11	4,59E-11	2,33E-11
426,00018	7,40E-13	8,55E-13	4,68E-12	3,97E-12	7,13E-12	5,20E-11	5,52E-11	4,59E-11	2,33E-11
427,000185	7,24E-13	8,29E-13	4,67E-12	3,96E-12	7,10E-12	5,20E-11	5,51E-11	4,58E-11	2,33E-11
428,000181	7,28E-13	8,36E-13	4,67E-12	3,98E-12	7,09E-12	5,19E-11	5,50E-11	4,58E-11	2,32E-11
429,000181	7,47E-13	8,42E-13	4,67E-12	3,95E-12	7,10E-12	5,19E-11	5,50E-11	4,58E-11	2,33E-11
430,000183	7,15E-13	8,47E-13	4,68E-12	3,95E-12	7,08E-12	5,18E-11	5,49E-11	4,57E-11	2,32E-11
431,000181	7,42E-13	8,30E-13	4,69E-12	3,95E-12	7,07E-12	5,19E-11	5,49E-11	4,57E-11	2,32E-11
432,00018	7,20E-13	8,58E-13	4,68E-12	3,95E-12	7,07E-12	5,18E-11	5,48E-11	4,56E-11	2,31E-11
433,000181	7,14E-13	8,25E-13	4,66E-12	3,95E-12	7,06E-12	5,19E-11	5,48E-11	4,56E-11	2,31E-11
434,000182	7,01E-13	8,26E-13	4,66E-12	3,96E-12	7,05E-12	5,18E-11	5,47E-11	4,55E-11	2,31E-11
435,000181	7,16E-13	8,09E-13	4,67E-12	3,93E-12	7,03E-12	5,18E-11	5,47E-11	4,55E-11	2,31E-11
436,000182	7,25E-13	8,34E-13	4,67E-12	3,94E-12	7,04E-12	5,18E-11	5,47E-11	4,54E-11	2,30E-11
437,00018	7,25E-13	8,27E-13	4,69E-12	3,96E-12	7,05E-12	5,17E-11	5,46E-11	4,54E-11	2,30E-11
438,000181	7,25E-13	8,10E-13	4,68E-12	3,95E-12	7,01E-12	5,17E-11	5,46E-11	4,53E-11	2,30E-11
439,00018	7,37E-13	8,25E-13	4,66E-12	3,93E-12	7,00E-12	5,16E-11	5,46E-11	4,53E-11	2,30E-11

440,000181	7,30E-13	8,03E-13	4,65E-12	3,91E-12	7,00E-12	5,16E-11	5,45E-11	4,52E-11	2,30E-11
441,000182	7,22E-13	8,21E-13	4,66E-12	3,93E-12	7,01E-12	5,16E-11	5,45E-11	4,52E-11	2,29E-11
442,000183	7,20E-13	8,39E-13	4,64E-12	3,92E-12	6,99E-12	5,16E-11	5,44E-11	4,52E-11	2,29E-11
443,000182	7,03E-13	8,27E-13	4,66E-12	3,92E-12	6,99E-12	5,16E-11	5,44E-11	4,51E-11	2,29E-11
444,000181	7,17E-13	8,36E-13	4,64E-12	3,91E-12	7,00E-12	5,15E-11	5,43E-11	4,51E-11	2,29E-11
445,000182	7,23E-13	8,16E-13	4,63E-12	3,91E-12	6,98E-12	5,15E-11	5,44E-11	4,50E-11	2,28E-11
446,000183	7,18E-13	8,34E-13	4,66E-12	3,91E-12	6,96E-12	5,15E-11	5,43E-11	4,50E-11	2,28E-11
447,000181	7,09E-13	8,28E-13	4,64E-12	3,91E-12	6,97E-12	5,14E-11	5,42E-11	4,50E-11	2,28E-11
448,000181	7,06E-13	8,13E-13	4,64E-12	3,90E-12	6,95E-12	5,14E-11	5,42E-11	4,49E-11	2,28E-11
449,00018	7,09E-13	8,14E-13	4,66E-12	3,92E-12	6,93E-12	5,14E-11	5,41E-11	4,49E-11	2,27E-11
450,000181	7,04E-13	8,14E-13	4,66E-12	3,89E-12	6,95E-12	5,14E-11	5,41E-11	4,48E-11	2,27E-11
451,000181	7,25E-13	8,08E-13	4,66E-12	3,88E-12	6,95E-12	5,13E-11	5,40E-11	4,48E-11	2,27E-11
452,000182	7,22E-13	8,00E-13	4,67E-12	3,90E-12	6,94E-12	5,13E-11	5,40E-11	4,48E-11	2,27E-11
453,000181	6,99E-13	8,17E-13	4,64E-12	3,87E-12	6,93E-12	5,13E-11	5,40E-11	4,47E-11	2,27E-11
454,000182	7,07E-13	8,22E-13	4,63E-12	3,89E-12	6,93E-12	5,13E-11	5,40E-11	4,47E-11	2,27E-11
455,000181	7,18E-13	8,19E-13	4,64E-12	3,90E-12	6,93E-12	5,12E-11	5,39E-11	4,47E-11	2,27E-11
456,000181	7,06E-13	8,13E-13	4,64E-12	3,88E-12	6,91E-12	5,12E-11	5,38E-11	4,46E-11	2,26E-11
457,000181	7,18E-13	8,27E-13	4,63E-12	3,88E-12	6,90E-12	5,12E-11	5,38E-11	4,46E-11	2,26E-11
458,000181	7,21E-13	8,03E-13	4,63E-12	3,88E-12	6,91E-12	5,12E-11	5,38E-11	4,45E-11	2,26E-11
459,000181	7,06E-13	7,82E-13	4,62E-12	3,86E-12	6,93E-12	5,11E-11	5,37E-11	4,45E-11	2,26E-11
460,00018	7,30E-13	7,69E-13	4,64E-12	3,89E-12	6,89E-12	5,11E-11	5,37E-11	4,44E-11	2,25E-11
461,00018	7,03E-13	7,73E-13	4,62E-12	3,88E-12	6,89E-12	5,11E-11	5,37E-11	4,44E-11	2,25E-11
462,000181	7,02E-13	8,16E-13	4,62E-12	3,87E-12	6,85E-12	5,11E-11	5,36E-11	4,44E-11	2,25E-11
463,000183	7,11E-13	8,17E-13	4,63E-12	3,86E-12	6,87E-12	5,10E-11	5,36E-11	4,44E-11	2,25E-11
464,000181	6,98E-13	8,00E-13	4,63E-12	3,87E-12	6,86E-12	5,10E-11	5,35E-11	4,43E-11	2,25E-11
465,000181	6,97E-13	7,74E-13	4,61E-12	3,87E-12	6,86E-12	5,10E-11	5,35E-11	4,42E-11	2,24E-11
466,000181	6,91E-13	8,10E-13	4,60E-12	3,87E-12	6,85E-12	5,10E-11	5,34E-11	4,42E-11	2,24E-11
467,000182	6,96E-13	8,18E-13	4,61E-12	3,86E-12	6,85E-12	5,09E-11	5,34E-11	4,42E-11	2,24E-11
468,000182	6,90E-13	8,08E-13	4,60E-12	3,84E-12	6,85E-12	5,10E-11	5,34E-11	4,42E-11	2,24E-11
469,000182	6,96E-13	8,00E-13	4,61E-12	3,85E-12	6,83E-12	5,09E-11	5,33E-11	4,41E-11	2,23E-11
470,00018	7,05E-13	7,99E-13	4,60E-12	3,84E-12	6,81E-12	5,09E-11	5,33E-11	4,41E-11	2,23E-11
471,00018	7,14E-13	7,97E-13	4,62E-12	3,83E-12	6,81E-12	5,09E-11	5,33E-11	4,40E-11	2,23E-11
472,000181	7,01E-13	8,12E-13	4,61E-12	3,85E-12	6,82E-12	5,09E-11	5,32E-11	4,40E-11	2,23E-11
473,000181	7,00E-13	8,04E-13	4,63E-12	3,85E-12	6,82E-12	5,09E-11	5,32E-11	4,39E-11	2,23E-11
474,00018	6,82E-13	8,05E-13	4,60E-12	3,84E-12	6,82E-12	5,09E-11	5,31E-11	4,39E-11	2,22E-11
475,000181	6,99E-13	7,75E-13	4,60E-12	3,82E-12	6,79E-12	5,08E-11	5,31E-11	4,39E-11	2,22E-11
476,000182	6,98E-13	7,83E-13	4,59E-12	3,83E-12	6,79E-12	5,08E-11	5,30E-11	4,38E-11	2,22E-11
477,000181	6,82E-13	8,11E-13	4,59E-12	3,81E-12	6,78E-12	5,08E-11	5,30E-11	4,38E-11	2,22E-11
478,000181	7,09E-13	7,73E-13	4,62E-12	3,82E-12	6,79E-12	5,08E-11	5,30E-11	4,38E-11	2,21E-11
479,000183	6,91E-13	7,76E-13	4,60E-12	3,85E-12	6,77E-12	5,08E-11	5,29E-11	4,37E-11	2,21E-11
480,000181	6,89E-13	7,76E-13	4,58E-12	3,83E-12	6,77E-12	5,08E-11	5,29E-11	4,37E-11	2,21E-11
481,000182	6,82E-13	7,74E-13	4,58E-12	3,81E-12	6,76E-12	5,08E-11	5,28E-11	4,37E-11	2,21E-11
482,000181	7,01E-13	7,84E-13	4,59E-12	3,83E-12	6,76E-12	5,07E-11	5,28E-11	4,36E-11	2,21E-11
483,000182	6,92E-13	7,65E-13	4,57E-12	3,81E-12	6,75E-12	5,07E-11	5,28E-11	4,36E-11	2,20E-11
484,000182	6,80E-13	7,78E-13	4,58E-12	3,80E-12	6,76E-12	5,07E-11	5,28E-11	4,36E-11	2,20E-11
485,000181	6,99E-13	7,67E-13	4,59E-12	3,81E-12	6,76E-12	5,07E-11	5,27E-11	4,35E-11	2,20E-11
486,000182	7,02E-13	7,66E-13	4,58E-12	3,82E-12	6,77E-12	5,06E-11	5,27E-11	4,35E-11	2,20E-11
487,000182	6,83E-13	7,83E-13	4,60E-12	3,80E-12	6,75E-12	5,06E-11	5,26E-11	4,34E-11	2,20E-11
488,000181	6,80E-13	7,78E-13	4,59E-12	3,81E-12	6,72E-12	5,06E-11	5,26E-11	4,34E-11	2,19E-11
489,000183	6,88E-13	7,66E-13	4,59E-12	3,80E-12	6,72E-12	5,06E-11	5,26E-11	4,34E-11	2,19E-11
490,000183	6,81E-13	7,62E-13	4,59E-12	3,81E-12	6,73E-12	5,06E-11	5,25E-11	4,34E-11	2,19E-11
491,000182	6,93E-13	7,62E-13	4,58E-12	3,79E-12	6,72E-12	5,05E-11	5,25E-11	4,34E-11	2,19E-11
492,000181	6,76E-13	7,39E-13	4,57E-12	3,78E-12	6,72E-12	5,05E-11	5,25E-11	4,33E-11	2,19E-11
493,000182	6,78E-13	7,88E-13	4,61E-12	3,80E-12	6,69E-12	5,05E-11	5,24E-11	4,33E-11	2,18E-11
494,00018	6,78E-13	7,75E-13	4,58E-12	3,78E-12	6,70E-12	5,05E-11	5,24E-11	4,33E-11	2,18E-11
495,000181	6,83E-13	7,52E-13	4,57E-12	3,78E-12	6,70E-12	5,05E-11	5,24E-11	4,32E-11	2,18E-11
496,000182	6,92E-13	7,38E-13	4,59E-12	3,78E-12	6,68E-12	5,05E-11	5,23E-11	4,32E-11	2,18E-11
497,000181	6,93E-13	7,41E-13	4,56E-12	3,79E-12	6,69E-12	5,04E-11	5,23E-11	4,31E-11	2,18E-11
498,000185	6,79E-13	7,52E-13	4,57E-12	3,79E-12	6,68E-12	5,04E-11	5,22E-11	4,31E-11	2,17E-11
499,000181	6,99E-13	7,30E-13	4,56E-12	3,76E-12	6,67E-12	5,04E-11	5,23E-11	4,30E-11	2,17E-11
500,000181	6,78E-13	7,31E-13	4,55E-12	3,78E-12	6,65E-12	5,04E-11	5,22E-11	4,30E-11	2,17E-11
501,00018	6,65E-13	7,61E-13	4,56E-12	3,78E-12	6,66E-12	5,03E-11	5,22E-11	4,30E-11	2,17E-11
502,000183	6,88E-13	7,34E-13	4,57E-12	3,76E-12	6,66E-12	5,03E-11	5,21E-11	4,29E-11	2,17E-11
503,000182	6,79E-13	7,63E-13	4,56E-12	3,76E-12	6,65E-12	5,03E-11	5,21E-11	4,29E-11	2,16E-11
504,000181	6,80E-13	7,69E-13	4,56E-12	3,76E-12	6,63E-12	5,03E-11	5,20E-11	4,29E-11	2,16E-11
505,000182	6,91E-13	7,84E-13	4,56E-12	3,76E-12	6,63E-12	5,03E-11	5,20E-11	4,28E-11	2,16E-11
506,000181	6,61E-13	7,27E-13	4,56E-12	3,77E-12	6,63E-12	5,02E-11	5,20E-11	4,28E-11	2,16E-11
507,000181	6,93E-13	7,41E-13	4,56E-12	3,75E-12	6,65E-12	5,02E-11	5,19E-11	4,28E-11	2,15E-11
508,000181	6,82E-13	7,29E-13	4,57E-12	3,74E-12	6,64E-12	5,02E-11	5,19E-11	4,27E-11	2,15E-11
509,000182	6,77E-13	7,48E-13	4,54E-12	3,77E-12	6,63E-12	5,02E-11	5,19E-11	4,27E-11	2,15E-11
510,000181	6,74E-13	7,38E-13	4,54E-12	3,73E-12	6,62E-12	5,02E-11	5,18E-11	4,27E-11	2,15E-11
511,000181	6,62E-13	7,59E-13	4,53E-12	3,75E-12	6,63E-12	5,01E-11	5,18E-11	4,27E-11	2,15E-11
512,000181	6,62E-13	7,48E-13	4,55E-12	3,74E-12	6,62E-12	5,01E-11	5,18E-11	4,26E-11	2,15E-11
513,000182	6,68E-13	7,55E-13	4,55E-12	3,74E-12	6,61E-12	5,01E-11	5,18E-11	4,26E-11	2,14E-11
514,000185	6,74E-13	7,25E-13	4,53E-12	3,74E-12	6,60E-12	5,01E-11	5,17E-11	4,25E-11	2,14E-11

515,000181	6,61E-13	7,11E-13	4,54E-12	3,74E-12	6,60E-12	5,00E-11	5,17E-11	4,25E-11	2,14E-11
516,000182	6,73E-13	7,38E-13	4,53E-12	3,75E-12	6,59E-12	5,00E-11	5,16E-11	4,25E-11	2,14E-11
517,000181	6,65E-13	7,42E-13	4,52E-12	3,73E-12	6,59E-12	5,00E-11	5,16E-11	4,25E-11	2,14E-11
518,000181	6,73E-13	7,37E-13	4,54E-12	3,72E-12	6,59E-12	5,00E-11	5,15E-11	4,24E-11	2,13E-11
519,000181	6,61E-13	7,51E-13	4,53E-12	3,72E-12	6,58E-12	5,00E-11	5,17E-11	4,24E-11	2,13E-11
520,000181	6,68E-13	7,16E-13	4,55E-12	3,74E-12	6,58E-12	4,99E-11	5,16E-11	4,23E-11	2,13E-11
521,000181	6,73E-13	7,32E-13	4,55E-12	3,73E-12	6,57E-12	5,00E-11	5,15E-11	4,23E-11	2,13E-11
522,000182	6,69E-13	7,32E-13	4,54E-12	3,72E-12	6,59E-12	4,99E-11	5,14E-11	4,23E-11	2,13E-11
523,000182	6,68E-13	7,28E-13	4,54E-12	3,73E-12	6,57E-12	4,99E-11	5,14E-11	4,23E-11	2,13E-11
524,000182	6,62E-13	7,31E-13	4,53E-12	3,72E-12	6,57E-12	4,99E-11	5,14E-11	4,22E-11	2,12E-11
525,000181	6,71E-13	7,28E-13	4,53E-12	3,70E-12	6,55E-12	4,98E-11	5,14E-11	4,22E-11	2,12E-11
526,000181	6,70E-13	7,21E-13	4,53E-12	3,71E-12	6,56E-12	4,98E-11	5,13E-11	4,22E-11	2,12E-11
527,000181	6,82E-13	7,54E-13	4,55E-12	3,73E-12	6,55E-12	4,98E-11	5,13E-11	4,21E-11	2,12E-11
528,000182	6,81E-13	7,32E-13	4,52E-12	3,71E-12	6,53E-12	4,98E-11	5,13E-11	4,21E-11	2,12E-11
529,000182	6,76E-13	7,25E-13	4,53E-12	3,70E-12	6,56E-12	4,98E-11	5,12E-11	4,21E-11	2,12E-11
530,000181	6,59E-13	7,32E-13	4,52E-12	3,73E-12	6,54E-12	4,98E-11	5,12E-11	4,20E-11	2,11E-11
531,000183	6,57E-13	7,31E-13	4,52E-12	3,71E-12	6,54E-12	4,97E-11	5,12E-11	4,20E-11	2,11E-11
532,00018	6,54E-13	7,49E-13	4,53E-12	3,70E-12	6,52E-12	4,97E-11	5,11E-11	4,20E-11	2,11E-11
533,000181	6,42E-13	7,24E-13	4,53E-12	3,70E-12	6,52E-12	4,97E-11	5,11E-11	4,19E-11	2,11E-11
534,000181	6,63E-13	7,17E-13	4,53E-12	3,71E-12	6,52E-12	4,97E-11	5,11E-11	4,19E-11	2,11E-11
535,000182	6,63E-13	7,35E-13	4,53E-12	3,72E-12	6,51E-12	4,97E-11	5,11E-11	4,19E-11	2,10E-11
536,000182	6,61E-13	7,01E-13	4,51E-12	3,70E-12	6,51E-12	4,97E-11	5,10E-11	4,19E-11	2,10E-11
537,000181	6,65E-13	7,14E-13	4,51E-12	3,69E-12	6,51E-12	4,97E-11	5,09E-11	4,18E-11	2,10E-11
538,00018	6,47E-13	7,03E-13	4,51E-12	3,65E-12	6,50E-12	4,96E-11	5,09E-11	4,18E-11	2,10E-11
539,000183	6,52E-13	7,23E-13	4,51E-12	3,69E-12	6,50E-12	4,96E-11	5,09E-11	4,18E-11	2,10E-11
540,000181	6,40E-13	7,19E-13	4,52E-12	3,67E-12	6,48E-12	4,96E-11	5,08E-11	4,17E-11	2,10E-11
541,000181	6,65E-13	7,28E-13	4,52E-12	3,69E-12	6,50E-12	4,96E-11	5,08E-11	4,17E-11	2,09E-11
542,000182	6,57E-13	7,40E-13	4,50E-12	3,70E-12	6,49E-12	4,96E-11	5,08E-11	4,17E-11	2,09E-11
543,000183	6,56E-13	7,19E-13	4,51E-12	3,69E-12	6,49E-12	4,95E-11	5,08E-11	4,16E-11	2,09E-11
544,000181	6,66E-13	7,23E-13	4,49E-12	3,68E-12	6,48E-12	4,95E-11	5,08E-11	4,16E-11	2,09E-11
545,000181	6,54E-13	7,17E-13	4,50E-12	3,68E-12	6,49E-12	4,95E-11	5,07E-11	4,16E-11	2,09E-11
546,000182	6,58E-13	7,26E-13	4,51E-12	3,68E-12	6,47E-12	4,95E-11	5,07E-11	4,15E-11	2,08E-11
547,000181	6,45E-13	7,06E-13	4,51E-12	3,67E-12	6,45E-12	4,95E-11	5,06E-11	4,15E-11	2,08E-11
548,000181	6,48E-13	7,04E-13	4,51E-12	3,68E-12	6,48E-12	4,95E-11	5,06E-11	4,15E-11	2,08E-11
549,000181	6,52E-13	7,03E-13	4,51E-12	3,67E-12	6,45E-12	4,95E-11	5,06E-11	4,15E-11	2,08E-11
550,000181	6,46E-13	7,13E-13	4,51E-12	3,66E-12	6,48E-12	4,95E-11	5,05E-11	4,14E-11	2,08E-11
551,000182	6,64E-13	6,89E-13	4,50E-12	3,68E-12	6,47E-12	4,94E-11	5,05E-11	4,14E-11	2,08E-11
552,000181	6,56E-13	7,03E-13	4,49E-12	3,66E-12	6,41E-12	4,94E-11	5,05E-11	4,14E-11	2,07E-11
553,000182	6,50E-13	6,89E-13	4,49E-12	3,66E-12	6,41E-12	4,94E-11	5,05E-11	4,13E-11	2,07E-11
554,000181	6,51E-13	6,98E-13	4,49E-12	3,65E-12	6,43E-12	4,94E-11	5,04E-11	4,13E-11	2,07E-11
555,000182	6,52E-13	7,18E-13	4,47E-12	3,67E-12	6,43E-12	4,94E-11	5,05E-11	4,13E-11	2,07E-11
556,000181	6,57E-13	7,07E-13	4,51E-12	3,68E-12	6,43E-12	4,94E-11	5,04E-11	4,13E-11	2,07E-11
557,00018	6,48E-13	7,04E-13	4,50E-12	3,66E-12	6,42E-12	4,93E-11	5,03E-11	4,12E-11	2,07E-11
558,000182	6,47E-13	7,24E-13	4,49E-12	3,65E-12	6,42E-12	4,93E-11	5,03E-11	4,12E-11	2,06E-11
559,000182	6,37E-13	7,06E-13	4,49E-12	3,66E-12	6,42E-12	4,93E-11	5,03E-11	4,12E-11	2,06E-11
560,000181	6,46E-13	7,08E-13	4,48E-12	3,66E-12	6,41E-12	4,93E-11	5,02E-11	4,11E-11	2,06E-11
561,000182	6,56E-13	7,16E-13	4,48E-12	3,64E-12	6,42E-12	4,93E-11	5,02E-11	4,11E-11	2,06E-11
562,000182	6,59E-13	7,16E-13	4,48E-12	3,66E-12	6,40E-12	4,93E-11	5,02E-11	4,12E-11	2,06E-11
563,000181	6,69E-13	7,43E-13	4,46E-12	3,65E-12	6,39E-12	4,92E-11	5,02E-11	4,11E-11	2,06E-11
564,000181	6,57E-13	7,29E-13	4,48E-12	3,63E-12	6,41E-12	4,93E-11	5,01E-11	4,10E-11	2,05E-11
565,000182	6,59E-13	6,95E-13	4,46E-12	3,66E-12	6,40E-12	4,92E-11	5,01E-11	4,10E-11	2,05E-11
566,000181	6,48E-13	6,93E-13	4,47E-12	3,63E-12	6,37E-12	4,92E-11	5,00E-11	4,10E-11	2,06E-11
567,000181	6,20E-13	6,91E-13	4,48E-12	3,65E-12	6,39E-12	4,92E-11	5,00E-11	4,10E-11	2,05E-11
568,000182	6,46E-13	7,02E-13	4,45E-12	3,63E-12	6,36E-12	4,92E-11	5,00E-11	4,09E-11	2,05E-11
569,000184	6,50E-13	6,82E-13	4,48E-12	3,62E-12	6,39E-12	4,92E-11	5,00E-11	4,12E-11	2,05E-11
570,000182	6,61E-13	6,75E-13	4,46E-12	3,63E-12	6,38E-12	4,92E-11	5,00E-11	4,10E-11	2,04E-11
571,000182	6,60E-13	6,94E-13	4,47E-12	3,62E-12	6,39E-12	4,91E-11	4,99E-11	4,09E-11	2,05E-11
572,000181	6,34E-13	6,95E-13	4,46E-12	3,63E-12	6,35E-12	4,91E-11	4,99E-11	4,08E-11	2,04E-11
573,00018	6,46E-13	7,20E-13	4,47E-12	3,63E-12	6,36E-12	4,91E-11	4,99E-11	4,08E-11	2,04E-11
574,000181	6,33E-13	6,96E-13	4,46E-12	3,64E-12	6,36E-12	4,91E-11	4,99E-11	4,08E-11	2,04E-11
575,000181	6,23E-13	6,99E-13	4,50E-12	3,63E-12	6,37E-12	4,91E-11	4,99E-11	4,07E-11	2,04E-11
576,000181	6,40E-13	6,87E-13	4,48E-12	3,62E-12	6,36E-12	4,91E-11	4,98E-11	4,07E-11	2,04E-11
577,000181	6,25E-13	7,22E-13	4,47E-12	3,60E-12	6,34E-12	4,91E-11	4,98E-11	4,07E-11	2,04E-11
578,000182	6,38E-13	6,78E-13	4,49E-12	3,62E-12	6,33E-12	4,90E-11	4,97E-11	4,07E-11	2,03E-11
579,000181	6,26E-13	6,82E-13	4,46E-12	3,63E-12	6,35E-12	4,90E-11	4,97E-11	4,07E-11	2,03E-11
580,000181	6,38E-13	6,79E-13	4,47E-12	3,62E-12	6,33E-12	4,90E-11	4,97E-11	4,06E-11	2,03E-11
581,000182	6,35E-13	6,77E-13	4,48E-12	3,63E-12	6,34E-12	4,90E-11	4,96E-11	4,06E-11	2,03E-11
582,000182	6,36E-13	7,04E-13	4,46E-12	3,60E-12	6,33E-12	4,91E-11	4,96E-11	4,06E-11	2,03E-11
583,000181	6,39E-13	6,88E-13	4,45E-12	3,60E-12	6,35E-12	4,90E-11	4,96E-11	4,05E-11	2,02E-11
584,000181	6,38E-13	6,91E-13	4,47E-12	3,62E-12	6,32E-12	4,90E-11	4,96E-11	4,05E-11	2,02E-11
585,000181	6,21E-13	6,89E-13	4,46E-12	3,62E-12	6,31E-12	4,90E-11	4,96E-11	4,05E-11	2,02E-11
586,000182	6,43E-13	6,95E-13	4,46E-12	3,61E-12	6,32E-12	4,89E-11	4,95E-11	4,05E-11	2,02E-11
587,000181	6,47E-13	6,89E-13	4,45E-12	3,62E-12	6,29E-12	4,89E-11	4,95E-11	4,05E-11	2,02E-11
588,000182	6,30E-13	6,56E-13	4,44E-12	3,59E-12	6,31E-12	4,89E-11	4,95E-11	4,05E-11	2,02E-11
589,000182	6,11E-13	6,49E-13	4,45E-12	3,59E-12	6,33E-12	4,89E-11	4,94E-11	4,05E-11	2,02E-11

590,00018	6,39E-13	6,90E-13	4,44E-12	3,60E-12	6,30E-12	4,89E-11	4,94E-11	4,04E-11	2,01E-11
591,000181	6,33E-13	6,83E-13	4,43E-12	3,59E-12	6,30E-12	4,89E-11	4,94E-11	4,03E-11	2,01E-11
592,000181	6,28E-13	6,59E-13	4,45E-12	3,60E-12	6,29E-12	4,89E-11	4,93E-11	4,03E-11	2,01E-11
593,000181	6,21E-13	7,02E-13	4,45E-12	3,58E-12	6,28E-12	4,89E-11	4,93E-11	4,03E-11	2,01E-11
594,000182	6,32E-13	6,68E-13	4,46E-12	3,62E-12	6,28E-12	4,89E-11	4,93E-11	4,03E-11	2,01E-11
595,000181	6,20E-13	6,71E-13	4,42E-12	3,61E-12	6,28E-12	4,88E-11	4,93E-11	4,02E-11	2,01E-11
596,000182	6,08E-13	6,63E-13	4,45E-12	3,59E-12	6,29E-12	4,88E-11	4,92E-11	4,02E-11	2,01E-11
597,000181	6,15E-13	6,72E-13	4,45E-12	3,58E-12	6,28E-12	4,88E-11	4,93E-11	4,02E-11	2,01E-11
598,000181	6,25E-13	6,76E-13	4,45E-12	3,58E-12	6,29E-12	4,88E-11	4,92E-11	4,02E-11	2,00E-11
599,000181	6,23E-13	6,77E-13	4,45E-12	3,60E-12	6,26E-12	4,88E-11	4,91E-11	4,02E-11	2,00E-11
600,00018	6,36E-13	6,59E-13	4,47E-12	3,59E-12	6,27E-12	4,88E-11	4,91E-11	4,01E-11	2,00E-11

