

Teplotní změny elektrických vlastností nanokompozitu na bázi epoxidové pryskyřice

H. Polsterová

Ústav elektrotechnologie, VUT v Brně,
Technická 10, Brno
E-mail : polstera@feec.vutbr.cz

Anotace:

Problematikou nanokompozitních materiálů se zabývá řada vědních oborů. V elektrotechnice je pozornost zaměřena především na sledování jejich elektrických vlastností, jako je elektrická pevnost, relativní permitivita, rezistivita a další. V předloženém příspěvku jsou uvedeny výsledky měření elektrických vlastností nanokompozitu při různých teplotách. Základem experimentálních vzorků byla lící epoxidová pryskyřice, plnivo tvořily nanočástice TiO_2 v různých koncentracích.

Annotacion:

Nanocomposites are subject of research in many fields of sciences. Electrical technology focused on the study of electrical properties of nanocomposites including breakdown strength, relative permittivity, resistivity and other. This paper describes the results of measurement of electrical parameters of a nanocomposite at various temperatures. The nanocomposite matrix was casting epoxy resin and nanoparticles were TiO_2 powder at different concentrations.

ÚVOD

Nanotechnologie jsou v současné době rychle se rozvíjející oblastí v mnoha vědních oborech. V oblasti elektrotechniky se uplatňují jak v komunikačních technologiích, tak i ve výkonové elektrotechnice. Ve výkonové elektrotechnice je pozornost zaměřena především na nanokompozitní materiály, u nichž se očekává zlepšení jejich vlastností, a to jak mechanických, tak i elektrických. Mechanismy elektrické vodivosti nanokompozitů za přítomnosti elektrického pole nejsou dosud zcela objasněny a jsou předmětem řady studií. Některé z těchto studií se zabývají snahou o teoretické vysvětlení jevů, které probíhají v okolí nanočástic – v prostoru rozhraní nanočástice-matrice [1]. Další studie se zaměřují na sledování změn elektrických, případně mechanických vlastností nanokompozitů [2], [3], [4].

Cílem tohoto příspěvku je analýza elektrických vlastností nanokompozitního materiálu, v němž matrici tvoří čtyřsložková lící epoxidová pryskyřice, a plnivem jsou nanočástice oxidu titaničitého (TiO_2).

NANOKOMPOZIT

V ideálním nanokompozitu jsou v homogenní matici rovnoměrně rozptýleny částice plniva o rozměrech řádově nanometrů. Vzdálenost mezi částicemi klesá s jejich vzrůstající koncentrací. Při malém průměru částic je tento pokles velmi rychlý už při nízkých koncentracích. Vzdálenost však nezávisí jen na koncentraci částic, ale také na vzájemném poměru hustot plniva a matrice [1].

V místech kontaktu matrice s částicemi vzniká rozhraní. V tomto prostoru dochází k postupným změnám vlastností nanokompozitu, které přecházejí postupně od vlastností částice až po vlastnosti okolní matrice. Rozhraní obklopuje částici do vzdálenosti několika nanometrů. Kontakt částic se základní maticí může vést ke vzniku nové fáze. Ta má vlastnosti odlišné jak od vlastností matrice, tak i od vlastností plniva, a pravděpodobně má rozhodující vliv na vlastnosti nanokompozitu.

EXPERIMENT

Experimentální vzorky byly vyrobeny ze čtyřsložkové lící epoxidové pryskyřice. Jako plnivo byly zvoleny nanočástice oxidu titaničitého, výrobce Sigma-Aldrich [6]. Maximální průměr nanočástic dosahoval 25 nm, jejich jmenovitá hodnota průměru 5 nm. Předpokládán byl sférický tvar nanočástic.

Čistota prášku TiO_2 je výrobcem udávána jako 99,7 % a plocha povrchu 200-220 m^2g^{-1} . Částice TiO_2 jsou připravovány kalcinací při teplotě 300 °C. Pro experiment bylo na základě informací z literatury zvoleno plnění v rozsahu 0,5 až 8 hmotnostních procent plniva [2].

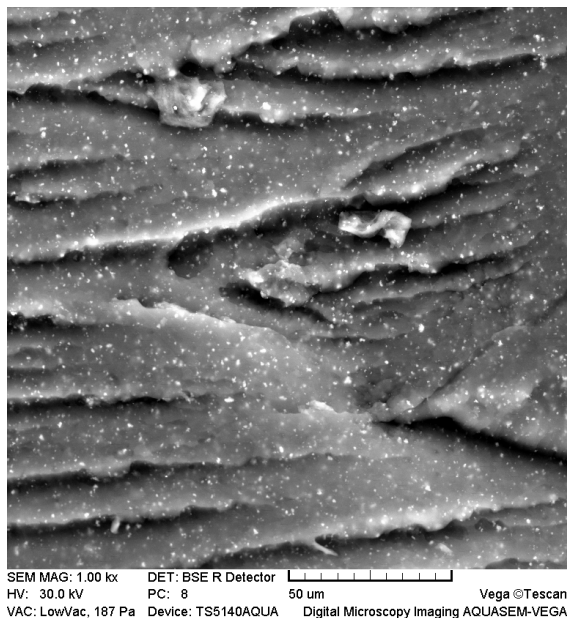
Příprava experimentálních vzorků ve tvaru planparalelních destiček byla značně časově náročná. Stěny formy bylo nutno velmi pečlivě opatřit separátorem, kterým byla silikonová vazelína. Aby bylo možno vzorky do formy úspěšně odlít, bylo nutno pryskyřici pro snížení její viskozity nejprve zahřát až na teplotu 65 °C. V připravené nádobě bylo do pryskyřice vmícháno zvolené množství nanočástic plniva. Směs byla v první fázi rozmíchána mechanicky, poté následovalo míchání směsi ve vodní lázni za pomoci ultrazvuku, opět při

teplotě 65 °C. Při míchání složek epoxidové pryskyřice i při přimíchávání nanoplňiva se do směsi na vzorky dostávalo velké množství vzduchu, proto bylo nutno připravenou směs velmi pečlivě vakuovat. Vakuování muselo probíhat opět při zvýšené teplotě, aby se snížila viskozita připravené směsi a vakuování se tím usnadnilo. Zvláště u směsi na výrobu vzorků s vyšším obsahem nanoplňiva, tedy 5 % a 8 %, bylo nutno směs vakuovat poměrně dlouho, až několik hodin. Po odstranění vzduchu ze směsi byla směs nalita do připravené předehřáté formy. Následovalo další vakuování směsi pro odstranění vzduchu, který se mohl do směsi dostat v průběhu nalévání do formy. Proces vytvrzování probíhal ve dvou fázích: nejprve předtvrzení při teplotě 90 °C po dobu 3 hodin, pak vyjmutí vzorků z formy, a následné dotvrzení při teplotě 140 °C po dobu 10 hodin.

Rozptýlení nanočástic v epoxidové matici bylo pozorováno pomocí environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu (REM) VEGA TESCAN. Na obr. 1 je uveden snímek vzorku obsahujícího 5 hmotnostních procent plniva. Přes snahu o dokonalé rozmíchání plniva ve směsi je zřejmé, že nanočástice v materiálu vzorku vytváří drobné shluky.

Vzorky byly umístěny do exsikatoru v němž byla udržována nulová relativní vlhkost vzduchu.

Měření elektrických parametrů vzorků nanokompozitů probíhalo vždy na sadě 10 vzorků se shodným plněním nanočásticemi a bylo dvakrát opakováno. Aby byly zajištěny stabilní podmínky, měření probíhalo v komoře za nulové relativní vlhkosti.



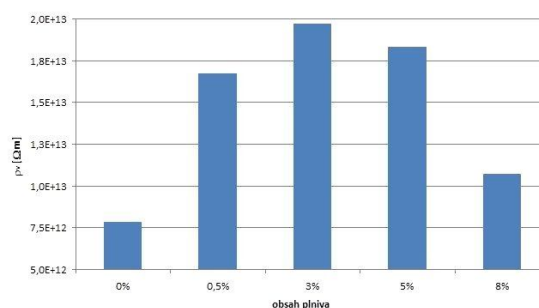
Obr. 1: Snímek vzorku obsahujícího 5 hmotnostních procent plniva (elektronový mikroskop VEGA TESCAN)

Při experimentu byly proměřovány teplotní závislosti vnitřní rezistivity, relativní permitivity a ztrátového činitele v teplotním rozsahu 20-120 °C. Teplotní interval, v němž měření probíhalo, byl volen

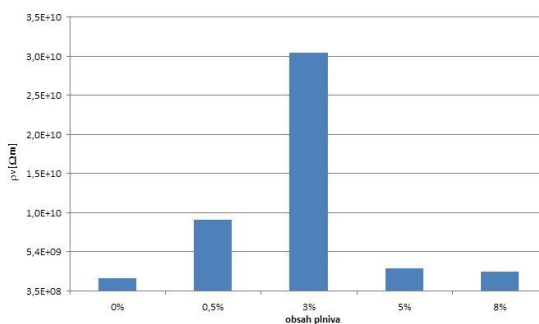
s ohledem na skutečnost, že elektrická zařízení, v nichž mohou být tyto materiály použity, velmi často pracují při teplotách vyšších, než je pokojová teplota. Je tedy vhodné znát elektrické vlastnosti materiálu i pro tyto případy. Měření prokázalo, že při teplotách 20 °C a 40 °C byly rozdíly v naměřených hodnotách sledovaných veličin neprůkazné. Výrazněji se vliv plnění vzorků nanočásticemi projevil až při teplotách vyšších (60-100 °C).

Vnitřní rezistivitu vzorků s různým hmotnostním procentem plnění nanočásticemi při teplotě 60 °C znázorňuje obr. 2. Na obr. 3 je tato závislost měřená při teplotě 100 °C.

Se zvyšováním teploty dochází k předpokládanému poklesu hodnot vnitřní rezistivity. Na obou grafech je však možno pozorovat zvýšení hodnot vnitřní rezistivity pro 3% plnění nanočásticemi.

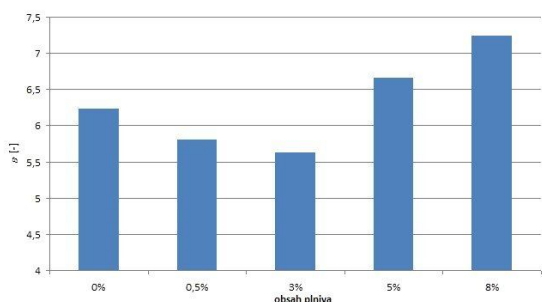


Obr. 2: Závislost vnitřní rezistivity na obsahu plniva pro teplotu 60 °C

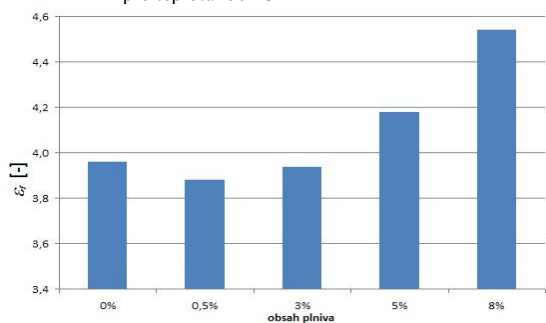


Obr. 3: Závislost vnitřní rezistivity na obsahu plniva pro teplotu 100 °C

Závislosti relativní permitivity na obsahu plniva při teplotách 60 °C a 100 °C jsou znázorněny na obr. 4 a obr. 5. Při teplotě 60 °C jsou hodnoty relativní permitivity pro vzorek neplněný a vzorky plněné 0,5 % a 3 % plniva přibližně stejné, vzrůst hodnot relativní permitivity je zatelný pro plnění 5 % a 8 %. Při teplotě 100 °C je trend hodnot relativní permitivity obdobný, nejnižší hodnotu vykazuje opět vzorek se 3 % plnění nanočásticemi.

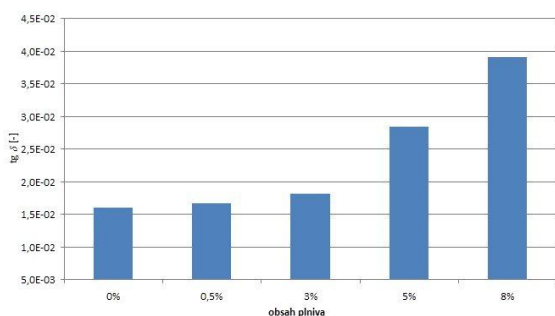


Obr. 4: Závislost relativní permitivity na obsahu plniva pro teplotu 60 °C



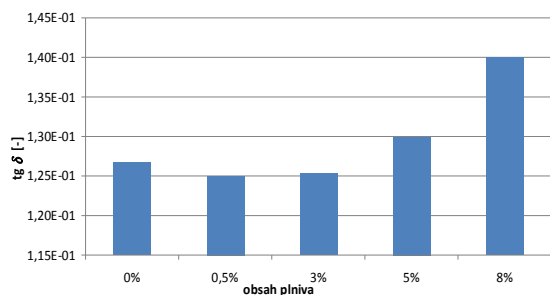
Obr. 5: Závislost relativní permitivity na obsahu plniva pro teplotu 100 °C

Závislosti ztrátového činitele na obsahu plniva pro teploty 60 °C a 100 °C jsou zobrazeny na obr. 6 a obr. 7.



Obr. 6: Závislost ztrátového činitele na obsahu plniva pro teplotu 60 °C

Při teplotě 60 °C je možno sledovat znatelný vzrůst hodnot ztrátového činitele u plnění 5 % a 8 %. Při teplotě 100 °C vykazují vzorky s obsahem plniva 0,5 % a 3 % přibližně stejné hodnoty ztrátového činitele, k mírnému zvýšení hodnot opět dochází u vzorků s vyšším plněním nanočásticemi.



Obr. 7: Závislost ztrátového činitele na obsahu plniva pro teplotu 100 °C

ZÁVĚR

Byly analyzovány vlastnosti nanokompozitu, který vznikl jako výsledek rozptýlení nanočástic TiO₂ v epoxidové matrici. Elektrické vlastnosti samotné matrice – epoxidové pryskyřice, z níž byly vzorky vyrobeny, jsou velmi dobré; při teplotě 20 °C dosahuje vnitřní rezistivita hodnot řádově 10¹⁴ Ωm, ztrátový činitel je řádově 10⁻³.

Na snímcích z elektronového mikroskopu je znatelné, že se mechanickým a ultrazvukovým rozmícháním směsi plniva a matrice nepodařilo úplně dosáhnout požadovaného rovnoměrného rozptýlení nanočástic TiO₂ v epoxidové matrici. Přesto se vliv nanoplňiva při experimentu projevil.

U výsledného nanokompozitu je možno pozorovat při zvýšených teplotách nárůst hodnot vnitřní rezistivity a pokles relativní permitivity, a to pro vzorky s obsahem plniva 0,5 hmotnostních procent a 3 hmotnostních procenta.

Zvýšení hodnot vnitřní rezistivity je pravděpodobně možno přičítat silnějším vazbám mezi částicemi nanoplňiva při obsahu plniva blízkém percolačnímu prahu [5].

Změna hodnot permitivity souvisí zřejmě se vznikem třetí fáze rozhraní, s permitivitou ovlivněnou současně permitivitou nanočástice i matrice, která v závislosti na objemu může mít rozhodující vliv na výslednou hodnotu relativní permitivity nanokompozitu.

Hodnoty ztrátového činitele se u vzorků s nižším obsahem plniva vzájemně příliš neliší. Tyto hodnoty se ale zvyšují u vzorků s obsahem plniva 5 % a 8 %. Sledováním elektrických vlastností nanokompozitu tvořeného epoxidovou pryskyřicí a nanočásticemi oxidu titaničitého se zabývá také práce [4]. Autoři použili pro výrobu vzorků nanočástice o velikosti 50 nm a experiment probíhal při pokojové teplotě. Také oni zaznamenali pokles hodnot relativní permitivity epoxidových vzorků s nízkým obsahem plniva TiO₂ (0,1 hmotnostních procent a 0,5 hmotnostních procent). Rovněž ztrátový činitel vykazoval hodnoty vyšší než čistý epoxid jen pro obsah plniva 5 hmotnostních procent, u nižších obsahů plniva jsou tyto hodnoty stejné nebo nižší než u vzorků čistého epoxidu.

Dá se tedy konstatovat, že obsah plniva má vliv na sledované elektrické veličiny a tento vliv se zvyšující se teplotou roste.

Při příliš vysokém obsahu plniva je zřejmě již překročen percolační práh, materiál je nanočásticemi přesycený a tato skutečnost se projevuje zhoršením sledovaných elektrických vlastností.

Príspevek vznikl s přispěním grantu FEKT-S-10-14 Nové materiály a technologie pro zdroje elektrické energie.

LITERATURA

- [1] J.T.Lewis, "Nano-Composite Dielectrics," The Dielectric Nature of the Nano-Particle Environment," IEEE Trans. FM, vol. 126, no.11 pp. 1020–1030, 2006.
- [2] S.Singha, M.J. Thomas, "Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites," IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 15, no.1, pp. 12–23, 2008.
- [3] P.Maity, P. K. Poovamma, S. Basu, V. Parameswaran, N. Gupta, " Dielectric Spectroscopy of Epoxy Resin with and without Nanometric Alumina Fillers," IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Bangalore, India, pp.1481-1488, 2009
- [4] A. Chatterjee, M.S. Islam," Fabrication and Characterization of TiO_2 - Epoxy Nanocomposite," Materials Science and Engineering A 487, IEEE, pp. 574-585, 2008
- [5] D.R. Paul, C.B. Bucknall, Polymer Blends [4]. Volume 1: Formulation. New York: John Wiley & Sons, ISBN 0-471-352-79-9, 2000, 600 p.
- [6] Firemní stránky firmy Sigma-Aldrich. [online]. [cit. 24. 11. 2010]. Dostupné na URL: <<http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>>.