

VLIV FUNKCIONALIZACE POVRCHU OXIDU HOŘEČNATÉHO NA DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITNÍHO DIELEKTRIKA

JAROSLAV HORNAK^a, VÁCLAV MENTLÍK^a,
PAVEL TRNKA^a a MIROSLAV GUTTEN^b

^a Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 26, 306 14 Plzeň, Česká republika, ^b Katedra meranie a aplikovanej elektrotechniky, Fakulta elektrotechnická, Žilinská univerzita v Žilíně, Univerzitná 1, 010 26 Žilina, Slovensko mentlik@ket.zcu.cz

Došlo 26.9.17, přepracováno 9.2.18, přijato 2.3.18.
Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: dielektrické vlastnosti, kompozit, povrchová úprava, modifikace

Úvod

Jednou z aplikačních možností kompozitů využívajících synergický efekt je jejich uplatnění v elektrotechnologické praxi, kde se plně využijí jejich vlastností¹. Jedná se zejména o elektrické (elektrická pevnost, vnitřní rezistivita, relativní permitivita), mechanické (rázová houževnatost, pevnost v ohybu) či tepelné vlastnosti (tepelná vodivost, teplota skelného přechodu). Použití mikro² a nanoplň³ nahrazujících ta klasická⁴ vede ke zlepšení zejména elektrických vlastností^{5–7}. Vlastnosti zvoleného aplikovaného nanoplňiva (MgO) lze upravit vazebným činidlem na bázi silanu (γ -glycidoxypropyltrimethoxysilan), zejména pokud se týká chování jím plněného kompozitu v elektrických polích.

Pro maximální využití potenciálu nanokompozitních materiálů je nutné zajistit správnou, tedy rovnoměrnou, disperzi nanočástic v matici. S přihlédnutím k faktu, že plniva používaná pro elektrotechnické aplikace jsou ve velké míře anorganického původu, je velmi těžké dosáhnout⁸ za běžných podmínek dostatečné disperze. Jedním z možných řešení je využití vazebných modifikačních činidel na bázi silanu. Vhodné vazebné činidlo je však nutné zvolit i v závislosti na charakteru matrice kompozitního materiálu. V obecném tvaru lze silanová činidla zapsat jako $R(CH_2)_nSiX_3$, kde základem molekuly silanu je křemík Si a dva druhy funkčních substituentů (R, X), které zajišťují vazebný efekt mezi anorganickým plnivem a organickou maticí^{9,10}. Substituent X reprezentují hydrolyzovatelné skupiny (např. methoxy, ethoxy, alkoxy) a substituent R reprezentuje organofunkční skupinu připojenou

k atomu křemíku hydrolyticky stabilní vazbou¹¹. Většina vazebných činidel obsahuje tři hydrolyzovatelné skupiny X a jednu organofunkční skupinu R (cit.¹²). Reakce vazebného činidla s anorganickým plnivem je znázorněna na obr. 1 a lze ji rozdělit do 4 fází.

Pro určení správného množství vazebného činidla lze vycházet ze vztahu¹³:

$$X = \frac{A}{w} \cdot f \quad (1)$$

kde X (g) je množství vazebného činidla k vytvoření minimální vrstvy, A ($m^2 g^{-1}$) je specifický povrch nanočástice, w ($m^2 g^{-1}$) je minimální smáčivost vazebného činidla a f (g) je hmotnost nanočástic.

Experimentální část

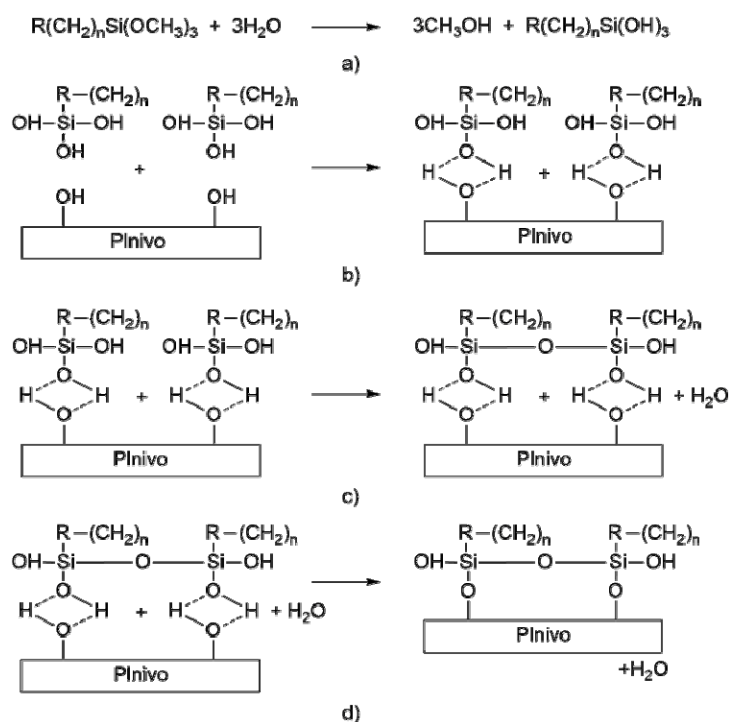
Specifikace použitých materiálů

Jako matrice byla použita nízkoviskózní pryskyřice 3750 LV (výrobce Elantas) na bázi bisfenol-A epichlorhydrin s hustotou $1,12 g cm^{-3}$. Jako plnivo byl pro své vlastnosti zvolen oxid hořečnatý ve formě nanočástic (NanoAmor) s průměrnou velikostí 20 nm, hustotou $0,3 g cm^{-3}$ a specifickou plochou povrchu $60 m^2 g^{-1}$. Dle provedených předběžných měření byla optimální úroveň plnění stanovena na 1 % hmotnosti z epoxidového základu (0,6 g). Pro schopnost reagovat s různými druhy povjiv byl jako vazebné činidlo vybrán γ -glycidoxypropyltrimethoxysilan (Sigma-Aldrich) s hustotou $1,07 g cm^{-3}$ a specifickou smáčivostí povrchu $331 m^2 g^{-1}$, který je dále uváděn symbolem GLYMO. V návaznosti na rovnici (1) bylo určeno množství GLYMO 0,11 g.

Proces výroby vzorků

Pro porovnání dielektrických vlastností bylo nutno vytvořit referenční vzorky čisté epoxidové pryskyřice (A), vzorky obsahující plnivo oxidu hořečnatého (B) a vzorky obsahující povrchově upravené nanočástice oxidu hořečnatého (C). Proces výroby lze rozdělit do několika fází. Plnivo bylo vysušeno ($80 ^\circ C$, 24 h) pro eliminaci vlivu vlhkosti. Epoxidová pryskyřice (60 g) byla zahřata na teplotu $75 ^\circ C$ pro zajištění nižší viskozity.

V případě A probíhalo po míchání a vakuování (3 h) konečné vytvrzení ($160 ^\circ C$, 4 h) ve formě určující tvar vzorku ($10 \times 10 \times 0,1$ cm). V případě B bylo do již zahřáté pryskyřice přidáno nanoplňivo (0,6 g) a magneticky mícháno ($75 ^\circ C$, 600 ot./min, 3 h). Poté následovalo ultrazvukové míchání (30 min) za současného magnetického míchání a ohřevu (300 ot./min, $70 ^\circ C$). Výsledná směs byla následně vytvrzena jako v předchozím případě. V případě C byly vysušené částice nejprve přidány do roztoku 96 % ethanol a 4 % H_2O (10 ml) a ultrazvukově mícháno (30 min). Do směsi bylo následně přidáno činidlo GLYMO (0,11 g) s opětovnou aplikací ultrazvukového míchání



Obr. 1. **Posloupnost reakce vazebného činidla s anorganickým plnivem:** a) hydrolyza tří hydrolyzovatelných skupin; b) depozice a tvorba vodíkové vazby; c) kondenzace za vzniku oligomerů a uvolnění vody; d) formování kovalentních vazeb; (překresleno a upraveno podle cit.^{9–12})

(2 h). Takto připravené upravené částice byly následně přidány do epoxidové pryskyřice a následující proces odpovídal výše uvedeným postupům. Pro každou sadu bylo vytvořeno 5 vzorků.

Použité měřicí postupy

Za účelem ověření změn chování plněného kompozitu byla provedena následující elektrická měření. Jedná se o analýzu frekvenčních závislostí reálné a imaginární části komplexní relativní permitivity (ϵ_r^*) ve frekvenčním rozsahu od 0,001 Hz až do 10 000 Hz, při napětí 140 V, teplotě okolí 25 °C a relativní vlhkosti 38 % pomocí měřicí aparatury IDAX. Dále byla sledována teplotní závislost uvedených parametrů při frekvenci 50 Hz, tj. v oblasti průmyslové frekvence, automatickým Scheringovým můstkem (Tettex) se zkušební napětím 500 V. Diagnostický systém je dále doplněn o měření vnitřní rezistivity (ρ_v) a minutového polarizačního indexu (p_{11}) při stejno-

směrném napětí 1000 V (KEITHLEY 6517A, 8009 Resistivity fixture), jakožto nástrojů analýzy časově proměnných absorpčních proudů.

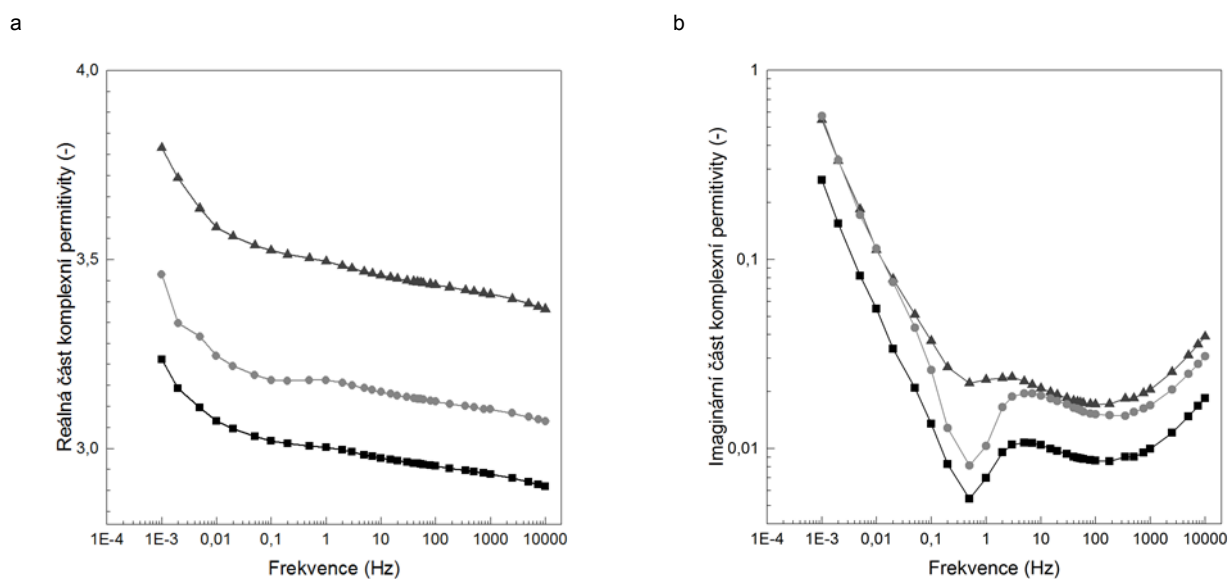
Výsledky a diskuse

Frekvenční závislosti pro jednotlivé parametry jsou znázorněny na obr. 2. Díky modifikaci povrchu nanočástic došlo k poklesu reálné části ϵ_r^* v průměru o 8 % ve srovnání se stavem, kdy se použilo pouze nemodifikované plnivo. Tento parametr charakterizuje míru polarizovatelnosti matrice, plniva a jejich vzájemného rozhraní. Zmíněný pokles může být způsoben změnou stupně zesílení vlivem reakce polymerních skupin, které reagují s molekulami vazebného činidla na povrchu nanočástice a vytváří lineární polymerní řetězce v oblasti mezifáze¹⁴. Výsledky dále ukazují, že ztrátové číslo (obr. 2b) kompozitu není přidáním vazebného činidla negativně ovlivněno, což potvrzují i další dosud provedené studie^{14,15}.

Tabulka I

Vybrané parametry sledovaných materiálů

Parametr	3750 LV	3750 LV + MgO	3750 LV + MgO + GLYMO
Vnitřní rezistivita [$\Omega \cdot \text{m}$]	$6,275 \cdot 10^{12}$	$5,013 \cdot 10^{13}$	$7,141 \cdot 10^{14}$
Minutový polarizační index [-]	1,47	1,56	1,58

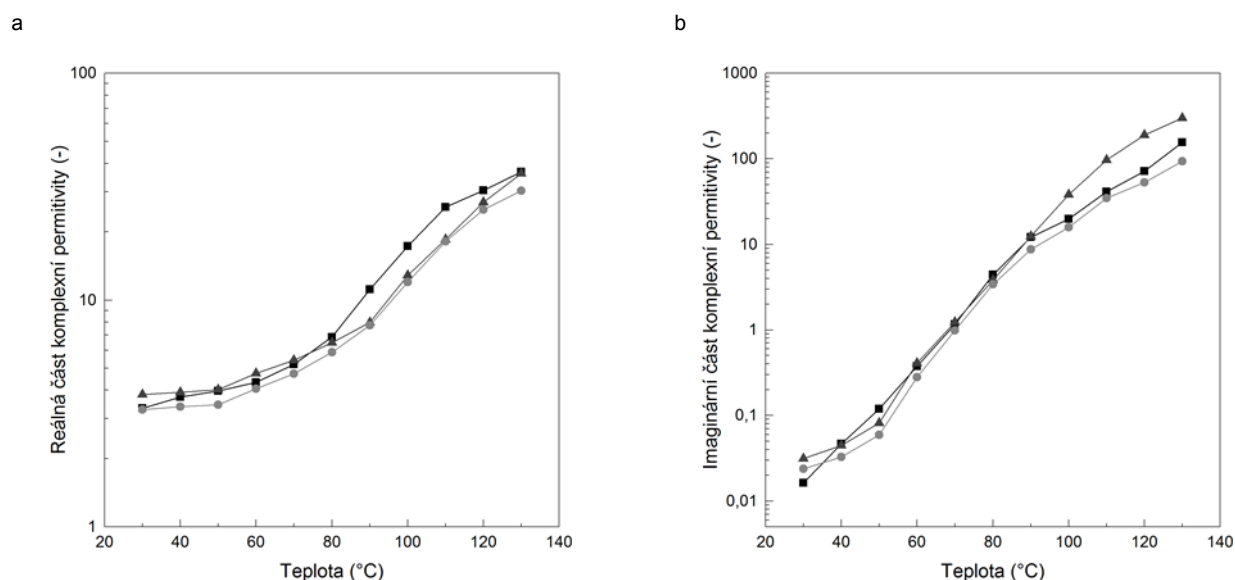


Obr. 2. Frekvenční závislost sledovaných parametrů při teplotě 25 °C: a) reálná část komplexní permitivity; b) imaginární část komplexní permitivity; ■ 3750 LV, ▲ 3750 LV + MgO, ● 3750 LV + MgO + GLYMO

Při analýze teplotní závislosti (obr. 3) je také patrný vliv přidání MgO na tepelnou stabilitu reálné části ϵ_r^* . Tento efekt je v oblasti teplot 80–120 °C přidáním vazebného činidla ještě zdůrazněn. Rozdílné chování lze vysvětlit změnou vlastní vytvrzovací reakce kompozitu a změnou stupně zesíťení¹⁵. V případě ztrátového čísla je potvrzen předchozí fenomén.

Stejněměřené dokazují vliv MgO a jeho povrchové úpravy na hodnoty vnitřní rezistivity (tab. I). Vzhle-

dem k charakteru částic, kdy se jejich vnitřní rezistivita pohybuje v řádu $10^{17} \Omega \text{ m}$, dochází ke zvýšení rezistivity kompozitu při nízkých stupních plnění. Zvýšení vnitřní rezistivity kompozitu lze přisuzovat zvýšení odolnosti vůči injektování nosičů náboje a jejich generování ve vnitřní struktuře dielektrika¹⁶. Přidáním vazebného činidla je dosaženo vyšších hodnot vnitřní rezistivity, což lze přisuzovat vyšší míře disperze plniva v matrici a také zvýšení energetických úrovní elektronových pastí⁸, což má za ná-



Obr. 3. Teplotní závislost sledovaných parametrů při frekvenci 50 Hz: a) reálná část komplexní permitivity; b) imaginární část komplexní permitivity; ■ 3750 LV, ▲ 3750 LV + MgO, ● 3750 LV + MgO + GLYMO

sledek vyšší odolnost k akumulaci náboje ve vnitřní struktuře materiálu.

Závěr

Cílem článku bylo analyzovat vliv vybraného modifikačního činidla na změny dielektrických vlastností kompozitního dielektrika. Konkrétně bylo ověřeno, že přidáním vhodného množství γ -glycidoxypropyltrimethoxysilanu došlo ke zlepšení úrovně disperze, což bylo možné sledovat pomocí několika dielektrických parametrů. Oproti kompozitu s povrchově neupravenými nanočásticemi vykazuje kompozit s povrchově upravenými nanočásticemi tyto vlastnosti: o řád vyšší hodnotu vnitřní rezistivity, nižší hodnotu reálné a imaginární komplexní permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě.

Tento výzkum vznikl s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu RICE – Nové technologie a koncepce pro inteligentní systémy, číslo projektu LO1607, a byl také podpořen grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2018-016 Diagnostika a materiály v elektrotechnice.

LITERATURA

1. Mentlík V.: *Dielektrické prvky a systémy*. BEN – technická literatura, Praha 2005.
2. Couderc H., Frechette M., David E., Savoie S.: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 20, 592 (2013).
3. Tanaka T.: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 12, 914 (2005)
4. Hornak J., Harvanek L., Totzauer P., Trnka P., ve sborníku: *2016 17th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE), Prague, 16 - 18 May. 2016*, Proceedings (bez editora), str. 1 (Plenary Lecture).
5. Singha S., Thomas M. J.: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 16, 531 (2009).
6. Boček J., Matějka L., Mentlík V., Trnka P., Šlouf M.: Eur. Polym. J. 47, 861 (2011).
7. Katayama J., Ohki Y., Fuse N., Kozako M., Tanaka T.: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 20, 157 (2013).
8. Chen G., Li S., Zhong L., ve sborníku: *2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and*

Applications of Dielectric Materials (ICPADM), Sydney, 19 – 22 Jul. 2015, Proceedings (bez editora), str. 36 (Plenary Lecture).

9. Mittal K. L. (ed.): *Silanes and Other Coupling Agents*, VSP, Leiden 2007.
10. Lustická I., Vyskočilová-Leitmannová E., Červený L.: Chem. Listy 107, 114 (2013).
11. Roth R. N. (ed.): *Particulate-Filled Polymer Composites*, Smithers Rapra Technology, Shrewsbury 2003.
12. Xie Y., Hill C. A. S., Xiao Z., Militz H., Mai C.: Composites, Part A 41, 806 (2010).
13. Shokoohi S., Arefazar A., Khosrokhavar R.: J. Reinf. Plast. Compos. 27, 473 (2008).
14. Kochetov R., Andritsch T., Morshuis P. H. F., Smit J. J.: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 19, 107 (2012).
15. Li H., Wang Ch., Guo Z., Wang H., Zhang Y., Hong R., Peng Z., ve sborníku: *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD), Montpellier, 3 – 7 Jul. 2016*, Proceedings (bez editora), str. 609 (Plenary Lecture).
16. Tanaka T., Imai T.: *Advanced nanodielectrics: fundamentals and applications*. Pan Stanford Publishing, Singapore 2017.

J. Hornak^a, V. Mentlík^a, P. Trnka^a, and M. Gutten^b
^a*Department of Technologies and Measurement, Faculty of Electrical Engineering, University of West Bohemia, Pilsen, Czech Republic,* ^b*Department of Measurement and Applied Electrical Engineering, Faculty of Electrical Engineering, University of Zilina, Žilina, Slovakia):* **Surface Functionalization of Magnesium Oxide and Its Effect on Dielectric Properties of Composite Dielectric**

The main aim of this paper was to demonstrate the effect of surface functionalization of magnesium oxide filler by a silane coupling agent on dielectric properties of the whole composite dielectric. The real and imaginary part of complex permittivity, volume resistivity and minute polarization index were measured and investigated. This paper shows the possibilities of how to improve dielectric properties by better dispersing the nanoparticles through the addition of the silane coupling agent.