

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA, ELEKTROTECHNIKA I TECHNOLOGIE KOSMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

Analiza wpływu wybranych nanowypełniaczy nieorganicznych na parametry dielektryczne jednorodnych i modyfikowanych gradientowo nanokompozytów epoksydowych dla zastosowań wysokonapięciowych

Autorka:

mgr inż. Anna Dąda

Promotor rozprawy: Promotor pomocniczy:

dr hab. inż. Paweł Zydroń dr inż. Maciej Kuniewski

Praca wykonana:

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej Katedra Elektrotechniki i Elektroenergetyki



FIELD OF SCIENCE ENGINEERING AND TECHNOLOGY

SCIENTIFIC DISCIPLINE AUTOMATION, ELECTRONICS, ELECTRICAL ENGINEERING AND SPACE TECHNOLOGIES

DOCTORAL THESIS

Analysis of the influence of selected inorganic nanofillers on the dielectric parameters of homogeneous and gradient-modified epoxy nanocomposites for high-voltage applications

Author:

Anna Dąda, MSc

First supervisor: Assisting supervisor: Paweł Zydroń, PhD, DSc Maciej Kuniewski, PhD

Completed in:

AGH University of Krakow Faculty of Electrical Engineering, Automatics, Computer Science and Biomedical Engineering Department of Electrical and Power Engineering

Krakow, 2024

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi dr hab. inż. Pawłowi Zydroniowi za wyznaczanie kierunków rozwoju naukowego, poświęcony czas oraz nieocenioną pomoc w przygotowaniu niniejszej rozprawy.

Dziękuję również promotorowi pomocniczemu dr inż. Maciejowi Kuniewskiemu za cenne wskazówki i wsparcie podczas realizacji prac pomiarowych.

> Podziękowania kieruję także do Panów Pawła Błauta i Pawła Mikruta za zaangażowanie i wkład w nasze wspólne publikacje.

Pracę dedykuję moim Rodzicom, których wsparcie i cierpliwość towarzyszyły mi na każdym etapie edukacji.

Spis treści

Spis treści	7
Wykaz oznaczeń i skrótów	9
Streszczenie	13
Abstract	14
1 Wstęp	15
1.1. Kontekst i motywacja badań	15
1.2. Tezy i cele naukowe rozprawy	
1.3. Zakres rozprawy	
2 Nanodielektryki – geneza, podstawowe właściwości i zastosowania	19
2.1. Czym są nanodielektryki?	19
2.2. Nanodielektryki – obszary obecnych i potencjalnych zastosowań	
2.3. Interfaza – determinanta właściwości nanokompozytów	
2.3.1. Model podwójnej warstwy elektrycznej	
2.3.2. Model zmiany natężenia	
2.3.3. Model wielowarstwowy	
2.3.4. Model objętościowy	
2.3.5. Interfaza w ujęciu molekularnym	33
2.4. Komponenty nanokompozytów epoksydowych	
2.4.1. Żywice epoksydowe	39
2.4.2. Dwutlenek tytanu TiO ₂	40
2.4.3. Dwutlenek krzemu SiO ₂	43
2.4.4. Tritlenek diglinu Al ₂ O ₃	46
2.4.5. Tytanian baru BaTiO ₃	
2.5. Wyzwania w obszarze nanodielektryków	
2.5.1. Złożoność obszaru interfazy	
2.5.2. Problem dyspersji nanocząstek w matrycy bazowej	
2.5.3. Niejednoznaczność wyników badań	52
2.6. Funkcionalne materialy gradientowe	
2.6.1. Elektroforeza jako narzędzie wytwarzania FGM	55
3 Materiały i ziawiska dielektryczne	
3.1. Wstep	
3.2. Dipole elektryczne	59
3.3. Wektor polaryzacji	60
3.4. Rodzaje polaryzacji	62
3.4.1. Polaryzacja elektronowa	63
3.4.2. Polaryzacja jonowa	63
3.4.3. Polaryzacja dipolowa	63

	3.4.4. Polaryzacja makroskopowa	64
	3.5. Przenikalność elektryczna	66
	3.6. Prądy w dielektryku	68
	3.7. Współczynnik strat dielektrycznych	70
	3.8. Model kondensatora z dielektrykiem stratnym	73
	3.9. Relaksacja dielektryczna	74
4	Metoda i etapy technologiczne wytwarzania próbek nanokompozytowych	77
	4.1. Wytwarzanie nanokompozytów jednorodnych	77
	4.2. Wytwarzanie nanokompozytów gradientowych, modyfikowanych elektroforetycznie	81
5	Laboratoryjne stanowiska badawcze – metody pomiaru, wyposażenie i parametry	87
	5.1. Wstęp	87
	5.2. Stanowisko spektroskopii impedancyjnej/dielektrycznej	88
	5.2.1. Układ elektrod pomiarowych do badania próbek jednorodnych	90
	5.2.2. Układ elektrod pomiarowych do badania próbek gradientowych	91
	5.3. Stanowisko do wyznaczania rezystywności skrośnej	93
	5.3.1. Rejestracja prądów polaryzacji i depolaryzacji oraz wyznaczanie rezystywności skrośnej	95
	5.4. Stanowisko do detekcji wyładowań niezupełnych	96
	5.5. Stanowisko do badania wytrzymałości elektrycznej	99
		101
	5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy	. 101
6	5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja	. 101 . 103
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja 6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych 	. 101 . 103 103
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja 6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych 6.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych 	. 101 . 103 103 103
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja 6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych 6.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych 6.1.2. Rezystywność skrośna 	. 101 . 103 103 103 152
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja 6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych 6.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych 6.1.2. Rezystywność skrośna 6.1.3. Testy obecności wyładowań niezupełnych 	. 101 . 103 103 103 152 167
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja 6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych 6.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych 6.1.2. Rezystywność skrośna 6.1.3. Testy obecności wyładowań niezupełnych 6.1.4. Badania wytrzymałości elektrycznej 	. 101 . 103 103 103 152 167 170
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja 6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych 6.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych 6.1.2. Rezystywność skrośna 6.1.3. Testy obecności wyładowań niezupełnych 6.1.4. Badania wytrzymałości elektrycznej 6.1.5. Badania morfologii powierzchni nanokompozytów z TiO₂ 	. 101 . 103 103 152 167 170 181
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja 6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych 6.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych 6.1.2. Rezystywność skrośna 6.1.3. Testy obecności wyładowań niezupełnych 6.1.4. Badania wytrzymałości elektrycznej 6.1.5. Badania morfologii powierzchni nanokompozytów z TiO₂ 6.2. Badania próbek nanokompozytów gradientowych, modyfikowanych elektroforetycznie 	. 101 . 103 103 152 152 167 170 181 184
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy	. 101 . 103 103 152 152 167 170 181 184 184
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy. Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja	. 101 . 103 103 103 152 152 167 170 181 184 184
6	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy	. 101 . 103 103 152 167 167 170 181 184 184 202 . 217
6 7	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy	. 101 . 103 103 103 152 167 170 181 184 184 202 217
6 7	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy. Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja	. 101 . 103 103 103 152 167 181 184 184 202 217 217 221
6 7	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy	. 101 . 103 103 103 152 167 170 181 184 184 202 . 217 221 223
6 7 B	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy	. 101 . 103 103 103 152 167 170 181 184 184 202 . 217 217 221 223 . 225
6 7 B Z	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja 6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych 6.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych 6.1.2. Rezystywność skrośna 6.1.3. Testy obecności wyładowań niezupełnych 6.1.4. Badania wytrzymałości elektrycznej 6.1.5. Badania morfologii powierzchni nanokompozytów z TiO2 6.2. Badania próbek nanokompozytów gradientowych, modyfikowanych elektroforetycznie 6.2.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych 6.2.2. Prąd i temperatura próbek podczas elektroforetycznego formowania ich właściwości gradientowych. Wnioski końcowe i kierunki dalszych prac 7.1. Modyfikacja właściwości nanokompozytów jednorodnych 7.2. Nanokompozyty epoksydowe modyfikowane gradientowo. 7.3. Propozycje kierunków dalszych badań Załącznik 	. 101 . 103 103 103 152 167 170 181 184 184 202 217 221 223 225 243
6 7 B Z	 5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy. Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja	. 101 . 103 103 103 152 167 170 181 184 184 202 . 217 221 223 . 225 . 243 243

Wykaz oznaczeń i skrótów

AFM	- mikroskopia sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy)
BPA	– bisfenol A
BSE	- elektrony wstecznie rozproszone (ang. Back-Scattered Electrons)
С	 pojemność elektryczna wypełnionego kondensatora
C_0	 pojemność elektryczna kondensatora próżniowego
C'	 – składowa rzeczywista zespolonej pojemności elektrycznej
С"	 – składowa urojona zespolonej pojemności elektrycznej
D	– indukcja elektryczna
DGEBA	– eter diglicydylowy bisfenolu A
DGEBF	– eter diglicydylowy bisfenolu F
Ε	– natężenie pola elektrycznego
$E_{\rm BD}$	– wytrzymałość elektryczna
$E_{\rm c}$	 natężenie pola elektrycznego w kompozycie
Ecr	 wartość krytyczna natężenia pola elektrycznego
EFM	– mikroskopia sił elektrostatycznych
$E_{ m g}$	 natężenie pola elektrycznego w inkluzji gazowej
$E_{\rm ind}$	 indukowane pole elektryczne
EPD	- osadzanie elektroforetyczne (ang. Electrophoretic Deposition)
$E_{ m \acute{s}r}$	 średnie natężenie pola elektrycznego
Ezewn	– zewnętrzne pole elektryczne
Fe	– siła elektroforetyczna
FE-SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa z emisją polową
FGM	- funkcjonalny materiał gradientowy (ang. Functionally Graded Material)
FRA	- analizator odpowiedzi częstotliwościowej (ang. Frequency Response Analyser)
Ia	– prąd absorpcyjny
Ic	– prąd ładowania pojemności
<i>I</i> _{dep}	– prąd depolaryzacji
$I_{\rm pol}$	– prąd polaryzacji
Iu	– prąd upływu, prąd przewodnictwa
J	– gęstość prądu

J_{a}	– gęstość prądu absorpcji
J_{u}	– gęstość prądu upływu
LDPE	– polietylen o niskiej gęstości (ang. Low Density Polyethylene)
LTI	- element liniowy niezmienny w czasie (ang. Linear Time Invariant)
MD	– dynamika molekularna
MWS	– polaryzacja Maxwella-Wagnera-Sillarsa
OHP	– zewnętrzna płaszczyzna Helmholtza
Р	– polaryzacja
PAI	– poliamid-imid
PE	– polietylen
PI	– poliimid
PP	– polipropylen
PVDF	– polifluorek winylidenu
q	– ładunek
$q_{\sf zw}$	– ładunek związany
r	– promień cząstki
SSA	– powierzchnia właściwa (ang. Specific Surface Area)
T _C	– temperatura Curie
$U_{ m BD}$	– napięcie przebicia
$U_{ m DC}$	– napięcie stałe
$W_{ m g}$	– przerwa energetyczna
XLPE	- polietylen sieciowany (ang. Cross-linked Polyethylene)
3	– przenikalność elektryczna bezwzględna
ε'	 – składowa rzeczywista przenikalności elektrycznej
ε"	– składowa urojona przenikalności elektrycznej
ε ₀	– przenikalność elektryczna próżni
ε _c	– przenikalność elektryczna kompozytu
Eg	– przenikalność elektryczna gazu w inkluzji
ε _m	 przenikalność elektryczna medium zawieszającego
ε _r	– przenikalność elektryczna względna, stała dielektryczna
ε _s	– przenikalność statyczna w stałym polu elektrycznym
ε _∞	 przenikalność odpowiadająca polaryzacji indukowanej

η	 lepkość medium zawieszającego
θ	– temperatura powierzchni
μ	– ruchliwość (nośnika ładunku)
μ_{ep}	– ruchliwość elektroforetyczna
ξ	– potencjał zeta
σ	– konduktywność, przewodność elektryczna
ρ	– rezystywność
ρ_{s}	– rezystywność powierzchniowa
$ ho_v$	– rezystywność skrośna
τ	– czas relaksacji
$\phi(t)$	 – funkcja relaksacji dielektrycznej
χ	– podatność elektryczna
ψ_0	– potencjał powierzchni cząstki
ψ_{δ}	– potencjał rozmytej warstwy podwójnej, potencjał Sterna

Streszczenie

Obecne, jak i formułowane na przyszłość, wciąż rosnące wymagania dotyczące parametrów układów izolacji elektrycznej, wynikają ze wzrostu oczekiwań odnośnie ich długoterminowej niezawodności, a także wzrostu wartości mocy i napięć znamionowych urządzeń oraz sieci elektrycznych. Powoduje to konieczność prowadzenia badań dla opracowania i wdrożenia do stosowania w przemyśle elektrotechnicznym nowych materiałów elektroizolacyjnych lub optymalizacji właściwości materiałów już stosowanych. Celem badań, których rezultaty opisano w rozprawie, było zbadanie wpływu wybranych nanowypełniaczy nieorganicznych na właściwości dielektryczne kompozytów epoksydowych oraz weryfikacja możliwości zastosowania elektroforezy dla uzyskania wysokonapięciowych, izolacyjnych materiałów kompozytowych, należących do grupy *funkcjonalnych materiałów gradientowych* FGM.

Zastosowaną metodykę badań oparto o weryfikację eksperymentalną i analizę wyników pomiarów laboratoryjnych wytworzonych próbek materiałów nanokompozytowych jednorodnych i niejednorodnych, o różnym rodzaju i zawartości nanowypełniaczy.

W pierwszej grupie *nanokompozytów jednorodnych* zbadano wpływ nanocząstek TiO₂, SiO₂ oraz Al₂O₃ o różnych rozmiarach i procentowych zawartościach wagowych (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% i 5 wt%). Próbki poddano procesom utwardzania i starzenia termicznego (60°C, 130°C i 180°C) w określonych cyklach czasowych. Na każdym etapie badań mierzono wybrane parametry dielektryczne (przenikalność elektryczną względną ε_r , współczynnik strat dielektrycznych tgδ oraz rezystywność skrośną ρ_v). Dodatkowo, przed i po każdym cyklu dokonano detekcji wyładowań niezupełnych (wnz) oraz wykonano testy wytrzymałości elektrycznej. Uzyskane rezultaty wykazały, że obecność nanocząstek znacząco wpływa na właściwości kompozytów epoksydowych, pozwalając na zależną od wartości wt% modyfikację ich parametrów. Jest to efektem złożoności różnych procesów fizykalnych zachodzących w obszarze interfazy *nanocząstka-polimer bazowy*, których wpływ na właściwości dielektryczne może być wzajemnie przeciwstawny.

Dla wytworzenia *nanokompozytów niejednorodnych*, o gradientowo modyfikowanych parametrach, zastosowano metodę elektroforetycznego wymuszenia przesunięcia cząstek nanowypełniacza w bazowej żywicy epoksydowej. Procesy transportu nanocząstek stymulowano za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego *E*, podczas fazy płynnej oraz na etapie żelowania mieszaniny kompozytowej utwardzanej w formach o określonych kształtach. Badano próbki z różnymi wypełniaczami (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, BaTiO₃), o różnych rozmiarach nanocząstek, przy dwóch konfiguracjach elektrod (*płaska-płaska* oraz *ostrze-płaska*) oraz przy trzech wartościach średnich natężenia pola *E* (125 V/mm, 250 V/mm, 500 V/mm). Wyniki badań wykazały, że elektroforeza może być zastosowana jako narzędzie dla wytworzenia nano-kompozytu epoksydowego typu FGM z wymuszonym gradientem przenikalności elektrycznej.

Uzyskane rezultaty badań potwierdziły duży potencjał zastosowań nanokompozytów epoksydowych w obszarze aplikacji wysokonapięciowych w projektach wymagających użycia materiałów o jednorodnej lub quasi-jednorodnej strukturze bazowej, ale o różnych właściwościach dielektrycznych, w tym również materiałów typu FGM. Wpływ danego nanowypełniacza na właściwości kompozytu epoksydowego nie jest oczywisty, bowiem jest on warunkowany wieloma parametrami, np. jego zawartością wt% i rozmiarem nanocząstek.

Abstract

The current and future ever-increasing requirements regarding the parameters of electrical insulation systems stem from growing expectations for their long-term reliability, as well as the increase in power and rated voltages of devices and electrical networks. This results in the need for research aimed at developing and implementing new electrical insulating materials in the electrotechnical industry or optimizing the properties of materials already in use. The purpose of the research, the results of which are described in this dissertation, was to examine the effect of selected inorganic nanofillers on the dielectric properties of epoxy composites and to verify the feasibility of using electrophoresis to obtain high-voltage insulating composite materials belonging to the group of *functional gradient materials* FGM.

The research methodology was based on experimental verification and the analysis of laboratory measurements of produced samples of both homogeneous and heterogeneous nanocomposite materials, incorporating different types and contents of nanofillers.

In the first group, *homogeneous nanocomposites*, the effect of TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles of various sizes and weight percentages (0.5 wt%, 1 wt%, 3 wt%, and 5 wt%) was examined. The samples were subjected to curing and thermal aging processes (60°C, 130°C, and 180°C) in specified time cycles. At each stage of the research, selected dielectric parameters were measured (relative permittivity ε_r , dielectric loss factor tg δ , and volume resistivity ρ_v). Additionally, partial discharges (PD) detection was performed before and after each cycle, and electrical strength tests were conducted. The results obtained indicated that the presence of nanoparticles significantly affects the properties of epoxy composites, allowing for the modification of their parameters depending on the wt% value. This is due to the complexity of various physical processes occurring in the *nanoparticle-base polymer* interphase, the influence of which on dielectric properties can be mutually divergent.

To produce *non-homogeneous nanocomposites* with gradient-modified parameters, the method of electrophoretic forcing of nanofiller particles in the base epoxy resin was applied. The nanoparticle transport processes were stimulated using an external electric field during the gelation phase of the composite mixture cured in molds of specific shapes. Samples with different fillers (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, BaTiO₃), with varied nanoparticle sizes, two electrode configurations (*plane-plane* and *curvature-plane*), and three values of average field stress E (125 V/mm, 250 V/mm, and 500 V/mm) were tested. The research results showed that electrophoresis can be utilized as a tool for producing FGM-type epoxy nanocomposites with a forced gradient of electrical permittivity.

The research results confirmed the significant potential of epoxy nanocomposites for high-voltage applications, particularly in projects requiring materials with a homogeneous or quasi-homogeneous base structure but with different dielectric properties, including FGM-type materials. The impact of a specific nanofiller on the properties of an epoxy composite is complex and influenced by numerous factors, such as its wt% content and the size of the nanoparticles.

1 Wstęp

1.1. Kontekst i motywacja badań

Prowadzenie badań dla opracowania i wytwarzania nowych materiałów dielektrycznych oraz dla uzyskania modyfikacji optymalizujących właściwości materiałów już stosowanych w przemyśle elektrotechnicznym jest właściwą odpowiedzią na stale rosnące wymagania dotyczące układów izolacji elektrycznej, w szczególności wysokonapięciowej. Wymagania te wynikają przede wszystkim z ciągłego wzrostu mocy i napięć znamionowych urządzeń oraz sieci elektrycznych, a także z konieczności zapewnienia odpowiedniego (wyższego) poziomu niezawodności ich działania i wydłużenia *czasu życia*. Dążenie do osiągnięcia tych celów rodzi konieczność zwiększenia odporności materiałów izolacyjnych na różnorodne oddziaływania eksploatacyjne, takie jak: narażenia elektryczne, cieplne, mechaniczne czy środowiskowe. W konsekwencji, optymalizacja projektowania *układów izolacji elektrycznej* oraz stosowanie nowoczesnych technologii ich wytwarzania, takich jak *inżynieria nanomateriałów*, stają się kluczowymi czynnikami dla uzyskania układów spełniającej wymagania współczesnego przemysłu elektrotechnicznego.

Materiałami powszechnie stosowanymi do wytwarzania relatywnie dużych grup komponentów bądź układów, będących częściami składowymi wielu urządzeń elektrycznych i elektroenergetycznych, są polimerowe materiały kompozytowe [91]. Charakteryzują się one zwykle bardzo korzystnymi parametrami użytkowymi oraz dużymi możliwościami modyfikacji ich właściwości i parametrów w czasie procesów ich produkcji. Dielektryczne materiały kompozytowe są wytwarzane na bazie określonej matrycy polimerowej (będącej polimerem bazowym, np. termoplastycznym, termoutwardzalnym lub elastomerowym), która jest napełniana / wypełniana / domieszkowana drobnymi cząstkami nieorganicznymi lub organicznymi. Cząstki (ziarna, drobiny) napełniacza mogą mieć rozmiary rzędu mikrometrów lub nanometrów. W porównaniu z czystymi polimerami, odpowiednio dobrane pod względem udziału procentowego poszczególnych składników oraz wytworzone kompozyty umożliwiają znaczącą poprawę właściwości układów izolacyjnych, zarówno pod względem parametrów elektrycznych, jak i cieplnych bądź mechanicznych. Takie materiały charakteryzuje bardzo duży potencjał aplikacyjny w różnych obszarach przemysłu, m.in. w elektronice, elektroenergetyce (zwłaszcza w produkcji urządzeń wysokonapięciowych) czy też w technologiach służących magazynowaniu energii.

Interesującym kierunkiem badań jest domieszkowanie bazowej matrycy polimerowej cząstkami o rozmiarach rzędu nanometrów (przynamniej w jednym wymiarze). Prowadzone badania jednoznacznie wskazują, że dla *nanokompozytów* możliwe jest uzyskanie właściwości korzystniejszych niż dla polimerów niemodyfikowanych lub modyfikowanych mikronapełniaczami. Nawet niewielki dodatek *nanocząstek* do polimeru bazowego umożliwia uzyskanie materiałów o odmiennych parametrach i szerokim spektrum zastosowań. Modyfikacja właściwości nanokompozytów jest związana z występowaniem w nich dużej *interfazy*, której udział objętościowy w materiale rośnie wraz ze zmniejszaniem rozmiaru cząstek nanonapełniacza. Interfaza zależy od oddziaływań pomiędzy nanocząstkami, a materiałem bazowym. Może ona powodować zmianę składu chemicznego, zmianę ruchliwości łańcucha polimeru (przede wszystkim łańcuchów bocznych), stopnia utwardzenia lub krystaliczności. Nanokompozyty pozwalają zwykle na osiągnięcie rozsądnego kompromisu pomiędzy różnymi parametrami materiału, powodując poprawę niektórych, przy jednoczesnym, zwykle niewielkim, pogorszeniu pozostałych, wciąż jednak wystarczająco dobrych dla określonych zastosowań.

Szczególnym rodzajem materiałów kompozytowych są *funkcjonalne materiały gradientowe* FGM (ang. *Functionally Graded Materials*). Struktura większości układów izolacyjnych jest poddawana podczas eksploatacji różnego rodzaju niejednorodnym naprężeniom. Należą do nich m.in. lokalnie podwyższone pole elektryczne w obszarze wokół elektrody o dużej krzywiźnie (małym promieniu) lub różnice w rozszerzalności cieplnej układów o strukturze warstwowej. Odpowiedzią na tego typu ograniczenia mogą być materiały, w których co najmniej jeden parametr, np. przenikalność elektryczna, zmienia się gradientowo w strukturze materiału. Ideą wykorzystania materiałów gradientowych jest "płynna" zmiana wartości wybranego parametru pomiędzy sąsiednimi warstwami materiału lub elementami układu. Pozwala to złagodzić lub nawet wyeliminować problemy związane z nagłą, skokową zmianą właściwości w obszarach granicznych. Przykładowo, stopniowa, kontrolowana zmiana parametrów dielektrycznych umożliwia lepsze dostosowanie projektu wysokonapięciowego układu izolacyjnego do przewidywanych warunków jego eksploatacji.

Aby sprostać wymienionym wyzwaniom, niniejsza praca koncentruje się na badaniach właściwości nowoczesnych materiałów elektroizolacyjnych, nanokompozytów jednorodnych oraz funkcjonalnych materiałów gradientowych. Kluczowym aspektem tych badań jest zastosowanie nanocząsteczkowych napełniaczy nieorganicznych do modyfikacji właściwości dielektrycznych i elektrycznych nanokompozytów jednorodnych oraz do kształtowania gradientu przenikalności elektrycznej w kompozytach gradientowych.

1.2. Tezy i cele naukowe rozprawy

Kierunek i zakres zrealizowanych badań eksperymentalnych, opisanych w niniejszej rozprawie, zostały określone poprzez postawione tezy i cele badawcze. Wszystkie wykonane prace, pomiary oraz analizy porównawcze koncentrowały się na określeniu wpływu różnych rodzajów nanonapełniaczy na właściwości dielektryczne wytworzonych nanokompozytów epoksydowych, jednorodnych i gradientowych. Zakres tych badań obejmował weryfikację wpływu nie tylko rodzaju nanonapełniacza, ale również rozmiarów jego cząstek i procentowego udziału wagowego wt%. Badano również wpływ kilkuetapowego procesu utwardzania termicznego na zmianę właściwości dielektrycznych uzyskanych nanokompozytów.

Uwzględniając zakres prowadzonych prac i eksperymentów laboratoryjnych sformułowano dwie podstawowe tezy badawcze, związane z właściwościami dielektrycznymi jednorodnych i modyfikowanych gradientowo nanokompozytów epoksydowych.

Teza 1

Właściwości dielektryczne nanokompozytów epoksydowych są złożoną i nieoczywistą funkcją różnych czynników materiałowych i procesowych – zastosowanego nanonapełniacza, rozmiaru jego cząstek i procentowej zawartości wagowej, a także przebiegu procesu utwardzania i starzenia temperaturowego. Odpowiedni dobór i weryfikacja eksperymentalna tych czynników umożliwiają uzyskanie materiałów dielektrycznych o kontrolowanych parametrach, co może zostać zastosowane dla optymalizacji konstrukcji układów izolacji wysokonapięciowej.

Teza 2

Stosując metodę elektroforezy możliwe jest wytworzenie modelowych, kompozytowych układów izolacyjnych typu FGM, na bazie żywicy epoksydowej z nanonapełniaczami nieorganicznymi, o gradientowo modyfikowanej przenikalności elektrycznej, w odstępach międzyelektrodowych o wymiarach, które są charakterystyczne dla układów izolacji urządzeń wysokonapięciowych.

Działania i prace laboratoryjne, testy i pomiary parametrów dielektrycznych oraz prowadzone analizy porównawcze uzyskanych rezultatów związane były również z zamiarem osiągnięcia określonych celów badawczych. Były nimi:

- Uzyskanie kompetencji dotyczących wytworzenia jednorodnych nanokompozytów epoksydowych z różnego rodzaju nanonapełniaczami (TiO₂, SiO₂ i Al₂O₃) o różnych rozmiarach nanocząstek i procentowych zawartościach wagowych.
- Określenie wpływu utwardzania i starzenia temperaturowego (60°C, 130°C, 180°C) na właściwości dielektryczne wytworzonych nanokompozytów. Badania te miały na celu weryfikację stopnia stabilizacji wartości ich parametrów dielektrycznych po ekspozycji na narażenia temperaturowe.
- Określenie wpływu nanonapełniaczy i ich parametrów na przenikalność elektryczną, współczynnik strat dielektrycznych, rezystywność skrośną oraz wytrzymałość elektryczną wytworzonych nanokompozytów epoksydowych. Celem było uzyskanie danych pozwalających określić jak poszczególne rodzaje i koncentracje wypełniaczy wpływają na wartości wymienionych parametrów.
- Opracowanie i zastosowanie w praktyce metody wytwarzania nanokompozytowych materiałów izolacyjnych typu FGM o gradientowo zmodyfikowanej przenikalności elektrycznej na bazie żywicy epoksydowej z dodatkiem nanonapełniaczy (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ lub BaTiO₃) z wykorzystaniem metody elektroforezy.
- Określenie wpływu czynników materiałowych (rozmiar cząstek wypełniacza), geometrycznych (układ elektrod) oraz procesowych (natężenie zewnętrznego pola elektrycznego) na uzyskane zmiany wartości przenikalności elektrycznej w próbkach modelowych izolacyjnego materiału gradientowego.
- Analiza przebiegu procesu wytwarzania modelowych próbek gradientowych na podstawie obserwacji prądu elektroforetycznego i temperatury próbki, podczas aplikacji napięcia stałego powodującego realizację procesu elektroforezy w objętości próbki.

Przedstawione tezy i cele naukowe rozprawy wyznaczają ogólny kierunek opisanych badań, dotyczących uzyskania możliwości optymalizowania parametrów materiałów dielektrycznych stosowanych w wysokonapięciowych układach izolacyjnych. Dążenie to, realizowane przez kontrolę składu oraz technologii i procesu wytwarzania jednorodnych i gradientowych struktur materiałowych, stanowi istotny element w rozwoju nowoczesnych systemów elektroizolacyjnych.

1.3. Zakres rozprawy

Rozprawa obejmuje swym zakresem opis podstaw teoretycznych oraz wykonanych i poddanych analizie kompleksowych badań eksperymentalnych, dotyczących właściwości dielektrycznych jednorodnych i gradientowo modyfikowanych kompozytów epoksydowych z nanowypełniaczami nieorganicznymi.

W rozdziale 2 zdefiniowano pojęcie *nanodielektryki*, opisując ich strukturę, właściwości oraz obszary możliwych zastosowań. Szczególną uwagę poświęcono *interfazie*, będącej szczególnego rodzaju *interfejsem* w układzie *nanocząstka-polimer*, która odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości nanokompozytów. Opisano różne modele interfazy, takie jak: model podwójnej warstwy elektrycznej, model zmiany natężenia, model wielowarstwowy oraz model objętościowy, które w różny sposób objaśniają rodzaj i dynamikę interakcji pomiędzy cząstkami nanowypełniacza a matrycą polimerową.

Rozdział 3 dotyczy zjawisk fizycznych występujących w dielektrykach. W rozdziale tym dokonano krótkiego przeglądu efektów działania pól elektrycznych na dielektryki. Zdefiniowano podstawowe pojęcia i wielkości, które są istotne z punktu widzenia dalszych części pracy oraz dla analizy i interpretacji wyników przeprowadzonych badań.

W rozdziale 4 opisano techniki i procedury zastosowane do wytwarzania próbek nanokompozytowych, poddanych następnie zaplanowanemu programowi badań. Przedstawiono metody wytwarzania próbek jednorodnych i gradientowych, ze szczególnym uwzględnieniem kluczowych etapów procesu ich produkcji.

Zastosowane podczas badań laboratoryjnych metody i aparaturę pomiarową, przeznaczone do określenia wartości parametrów dielektrycznych próbek zebrano i opisano w rozdziale 5. Zawiera on szczegółowy opis stanowisk pomiarowych i ich wyposażenia oraz metodologii pomiarów dla metody szerokopasmowej spektroskopii impedancyjnej/dielektrycznej, pomiaru rezystywności skrośnej, detekcji wyładowań niezupełnych oraz prób napięciowych dla określenia wartości wytrzymałości elektrycznej.

Rozdział 6, "Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja", przedstawia i analizuje wyniki badań wykonanych dla próbek jednorodnych i gradientowych. Analizowanymi parametrami były: przenikalność elektryczna, współczynnik strat dielektrycznych, rezystywność skrośna, obecność wyładowań niezupełnych i wytrzymałość elektryczna, a także, częściowo, morfologia powierzchni próbek. Opisano ich zmiany, uwzględniając różne czynniki materiałowe i procesowe oraz podjęto próbę wyjaśnienia ich przyczyn i mechanizmów.

Rozdział 7, "Wnioski końcowe i kierunki dalszych prac", opiera się na uzyskanych wynikach badań, przedstawiając ich znaczenie zarówno w aspekcie teoretycznym, jak i dotyczącym potencjału zastosowań praktycznych. Wskazano w nim również proponowane kierunki dalszych badań, rozwijających zakres tych, które przedstawiono w rozprawie.

2

Nanodielektryki – geneza, podstawowe właściwości i zastosowania

2.1. Czym są nanodielektryki?

Nanotechnologie należą do obszaru nauki i technologii zajmujacego się organizacją i kontrolą materii na poziomie atomowym i molekularnym w zakresie wymiarów poniżej 100 nm, do około 1 nm [9]. W ramach nanotechnologii opracowywane są między innymi nanokompozyty polimerowe, czyli nowe materiały kompozytowe, w których rozmiar co najmniej jednego wymiaru, dla co najmniej jednego komponentu, mieści się we wskazanym zakresie skali (zwykle poniżej 30 nm) [209]. Składnikiem tym jest najczęściej materiał pełniący funkcję wypełniacza, określanego wówczas mianem nanowypełniacza, nanoproszku lub nanoczastek. Nanowypełniacz, stanowiacy zwykle wagowo lub objętościowo nie więcej niż kilka procent bazowej matrycy polimerowej (osnowy) jest w niej zwykle rozpraszany w sposób jednorodny, dla uzyskania pożądanej modyfikacji wybranych właściwości wytworzonego w ten sposób kompozytu. Wskazuje się, że właściwości materii w skali nano różnią się istotnie od tych w większych skalach (mikro i makro), a za taką zmianę właściwości kompozytów, przy zmniejszaniu cząstek wypełniacza do rozmiarów poniżej 100 nm, odpowiada interfaza, czyli obszar graniczny pomiędzy cząstką nanowypełniacza a matrycą polimerową (rys. 2.1). Udział objętościowy interfazy rośnie przy zmniejszaniu rozmiaru cząstek nanowypełniacza [23, 164, 2091.





Nanodielektryki stanowią podgrupę nanokompozytów polimerowych, które skupiają się na wykorzystaniu nanotechnologii do modyfikacji właściwości materiałów w kontekście ich zastosowania w układach izolacji elektrycznej. Z definicji, nanodielektryk jest dielektrykiem wieloskładnikowym posiadającym nanostruktury, których obecność prowadzi do zmiany jednego lub kilku jego parametrów dielektrycznych [72, 74]. W obszarze badań wysokonapięciowej izolacji elektrycznej, w odniesieniu do mieszanin *polimer-nanocząstki* o interesujących właściwościach dielektrycznych, terminy *nanokompozyt* i *nanodielektryk* są zwykle używane zamiennie [123].

Nanodielektryki od około 30 lat cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy na całym świecie. Postępy w badaniach eksperymentalnych nad nanodielektrykami można podzielić na dwie główne fazy, przed rokiem 2002 i po tym roku [123]. Początkowo badania w tym obszarze były dość ograniczone. Pierwsze eksperymentalne dowody na poprawę właściwości dielek-trycznych przez nanodielektryki polimerowe przedstawiała praca [85], w której domieszkowanie żywicy epoksydowej nanometryczną krzemionką przyczyniło się do zwiększenia wytrzymałości materiału na wyładowania niezupełne i przebicie. Wskazuje się, że znaczące zainteresowanie i rozwój w dziedzinie nanodielektryków odnotowano dopiero po publikacji [165], w której J. Keith Nelson wraz ze współpracownikami wykazali, że nanodielektryki mogą prowadzić do redukcji ładunku przestrzennego i zmniejszenia polaryzacji międzyfazowej, charakterystycznej dla konwencjonalnych kompozytów z wypełniaczami o rozmiarach mikrometrycznych. W badaniach analizowali wpływ nanocząstek TiO₂ na właściwości kompozytu epoksydowego.

Tendencja do badań nanodielektryków wynika ze stale rosnącej potrzeby projektowania nowych systemów izolacji elektrycznej, zdolnych do długotrwałej pracy na wyższych poziomach napięć [38, 180, 209, 278]. Obecnie stosowane układy izolacji elektrycznej często wymagają pewnych ustępstw związanych z obniżeniem wytrzymałości elektrycznej, co jest konieczne dla spełnienia innych wymagań, np. takich jak właściwości termiczne, mechaniczne czy aspekty ekonomiczne. Dodanie mikrowypełniaczy do polimerów, choć przyczynia się do poprawy niektórych właściwości mechanicznych, wprowadza jednocześnie defekty, prowadzące m.in. do obniżenia wytrzymałości elektrycznej. Nanowypełniacze posiadają potencjał do poprawy właściwości materiałów i układów izolacji elektrycznej, minimalizując jednocześnie wady związane ze stosowaniem mikrowypełniaczy. Dzięki temu, umożliwiają one osiągnięcie znaczącego kompromisu we właściwościach materiałów, by poprawić najsłabszą z nich, a jednocześnie nie pogarszać pozostałych [74, 122, 123, 164].

2.2. Nanodielektryki – obszary obecnych i potencjalnych zastosowań

Technologia nanodielektryków może przynieść wiele korzyści w zakresie właściwości dielektrycznych przyczyniając się m.in. do ograniczania obecności ładunków przestrzennych [31, 12, 101, 228], zwiększania przenikalności elektrycznej dla zastosowań magazynowania energii [81, 198, 267], poprawy przewodności cieplnej [90, 171, 259], wzrostu odporności na wyładowania niezupełne [111, 133, 170] lub wytrzymałości materiału na przebicie [14, 119, 272].

Wskazuje się na potencjalne zastosowanie nanodielektryków w izolacji stojanów i wirników, w generatorach i silnikach elektrycznych. Na podstawie raportu CIGRÉ [86], dodatek nanowypełniaczy może poprawić zdolność utrzymania określonego poziomu napięcia bez przebicia oraz poprawić właściwości termiczne materiału. Systemy izolacji nanokompozytowej pozwalają na bardziej efektywny projekt uzwojeń stojana, skutkując zwiększoną wydajnością w zakresie mocy oraz dłuższą żywotnością maszyn elektrycznych. System izolacji nanokompozytowej może oferować zmniejszenie wymaganej grubości warstwy izolacyjnej, zwiększając przestrzeń dla materiału przewodzącego oraz lepszą wymianę ciepła. Przekłada się to na zwiększenie mocy i żywotności maszyn elektrycznych wirujących. Istotne jest również zwiększenie trwałości elektrycznej materiałów nanokompozytowych w porównaniu z tradycyjnymi materiałami izolacyjnymi, co może przyczynić się do zwiększenia wydajności maszyn oraz umożliwić zrównoważone zasilanie elektrowni w reakcji na zmienną dynamikę sieci energetycznej w przyszłości [86, 209].

Nanokompozyty mogą być też wykorzystywane w izolacji kabli i przewodów. Mogą zwiększać odporność na erozję, wyładowania niezupełne i inne czynniki degradacyjne, co jest kluczowe dla zapewnienia niezawodności systemów elektrycznych [38]. W pracy [208] skręcony drut pokryto warstwą na bazie polimeru poliamidowo-imidowego (PAI) z dodatkiem nanometrycznego Al₂O₃ i poddawano testom wytrzymałości napięciowej w konfiguracji ostrzepłaszczyzna w podwyższonych temperaturach. Wyniki wykazały, że w zakresie testowanych napięć średnia poprawa czasu życia izolacji wynosi 30% przy dodatku 6 wt% Al₂O₃ w porównaniu z powłoką niedomieszkowaną. Dodatek nanowypełniacza zwiększał też odporność na uszkodzenia powodowane wyładowaniami, nawet w temperaturze 250°C.

Izolacja nanokompozytowa może być również wykorzystywana w liniach wysokiego napięcia prądu stałego (HVDC) [123, 278]. Największym wyzwaniem izolacji w systemie HVDC jest gromadzenie się ładunku przestrzennego w warstwach izolacyjnych. Może to prowadzić do zwiększenia lokalnego pola elektrycznego i wystąpienia przedwczesnej awarii. Wpływ na nagromadzenie ładunku przestrzennego ma również gradient temperatury w izolacji spowodowany nagrzewaniem Joule'a. Nanokompozyty wydają się dobrze odpowiadać na te problemy dzięki zdolności do ograniczania ładunku przestrzennego. W pracy [58] zmierzono rozkłady ładunku przestrzennego w żywicy epoksydowej domieszkowanej 3 wt% nanometrycznego SiO₂ pod wpływem różnych wartości napięcia stałego i gradientów temperatury. Badania wykazały, że akumulacja ładunku przestrzennego w nanokompozytach jest skutecznie ograniczana przez nanocząsteczki SiO₂, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i przy gradiencie temperatury wynoszącym 60°C. Stwierdzono również, że mobilność ładunku w nanokompozytach nie wzrasta gwałtownie w zakresie od 20°C do 80°C.

Badania wskazują, że istnieje możliwość zastosowania nanokompozytów w systemach magazynowania energii [81, 278]. Wprowadzenie nanowypełniaczy o wysokiej stałej dielektrycznej do matrycy polimerowej umożliwia uzyskanie materiałów o wysokiej gęstości energii oraz szybkim czasie ładowania i rozładowania, czyniąc je atrakcyjnymi dla zastosowań w obszarze magazynowania energii, w tym również w systemach impulsowych [24, 241]. Stała dielektryczna nanowypełniaczy ceramicznych może wynosić od dziesiątek (TiO₂, Al₂O₃) do tysięcy (BaTiO₃), a nawet przekraczać 10 000 (CaCu₃Ti₄O₁₂) [18]. Na podstawie wyników przedstawionych w publikacji [59], dodatek 0,5 vol% BaTiO₃ do żywicy epoksydowej może zwiększać 3,5-krotnie zdolność magazynowania energii w temperaturze 180°C w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. W publikacji [248] wykorzystano trójwarstwową strukturę folii z polifluorku winylidenu (PVDF) ze stopniowo rosnącą zawartością nanocząstek BaTiO₃ w każdej warstwie. Na podstawie przeprowadzonych badań symulacyjnych, optymalizacja składu kompozytu zaowocowała znacznie zwiększoną wytrzymałością na przebicie wynoszącą 390 MV/m przy maksymalnej polaryzacji 12,5 μ C/cm², a tym samym uzyskano imponującą gęstość energii rozładowanej wynoszącą 16,5 J/cm³, niemal dwukrotnie wyższą niż w przypadku czystego PVDF (~8,5 J/cm³). Autorzy zauważyli również, że trójwarstwowa, gradientowa struktura nanokompozytu pozwala na uzyskanie lepszych właściwości dielektrycznych w porównaniu z kompozytami jednowarstwowymi.

Należy zauważyć, że połączona koncepcja nanokompozytów i funkcjonalnych materiałów gradientowych FGM (ang. *Functionally Graded Material*) może otwierać nowe perspektywy w zakresie optymalizacji projektowania zaawansowanych materiałów o właściwościach kontrolowanych na poziomie nanometrycznym, które będą mogły być zastosowane w różnych aplikacjach wysokonapięciowych. Wydaje się, że gradientowe układy izolacyjne są w stanie zapewnić to, co nie jest możliwe w układach jednorodnych. Dzięki gradientowi przenikalności elektrycznej względnej ɛ_r pole elektryczne w obszarach krytycznych, takich jak np. punkt potrójny, może być bardziej jednorodne, zapewniając większą trwałość materiału, a więc i układu izolacyjnego [184, 209, 278]. Zastosowanie nanowypełniaczy do wytworzenia polimerowych materiałów gradientowych jest stosunkowo nową koncepcją, która wymaga dalszych analiz i eksperymentów laboratoryjnych. Aktualny stan wiedzy dotyczący kompozytowych materiałów gradientowych został przedstawiony w podrozdziale 2.6 niniejszej pracy.

Od przemysłowych zastosowań nanodielektryków wymaga się, aby podejście i możliwości projektowe charakteryzowały się wystarczającą elastycznością modyfikowania ich właściwości oraz akceptowalnymi kosztami dla konkretnej aplikacji. Na przykład, wysokie wartości ε_r, które są pożądane w przypadku kondensatorów i układów magazynowania energii, mogą być zasadniczą wadą dla układów izolacji kablowej lub sterowania naprężeniem polowym w układach materiałów mieszanych. Podobnie, niskie straty dielektryczne, choć cenne w większości zastosowań, nie zawsze będą wymagane w przypadku niektórych zastosowań materiałów gradientowych [180, 209].

Technologia nanodielektryków jest obecnie interesującą i obiecującą perspektywą dla zastosowań w systemach izolacji wysokonapięciowej. Z tego powodu konieczne jest prowadzenie dalszych badań dotyczących tych materiałów, dla lepszego poznania i zrozumienia ich zachowania i właściwości, a także dla opracowania efektywnych i wiernych modeli numerycznych oraz zaawansowanych narzędzi projektowych, które pozwolą na ich skuteczne wdrożenie i wykorzystanie w przemyśle [209, 278].

2.3. Interfaza – determinanta właściwości nanokompozytów

Nanokompozyty, w porównaniu z kompozytami polimerowymi domieszkowanymi cząstkami o rozmiarach mikronowych, wykazują zupełnie inne właściwości. Jest to spowodowane znacząco mniejszym rozmiarem ziaren, co prowadzi do powstania dużych interfaz, czyli rozległych strefy interakcji między wypełniaczem a matrycą polimerową [131, 164, 236].

Na rysunku 2.2 przedstawiono w uproszczony sposób wielkości strefy oddziaływań między polimerem bazowym a mikrocząsteczką (a) oraz nanocząsteczkami (b) o podobnej objętości. Rysunek 2.3 prezentuje z kolei zmianę udziału interfazy w kompozycie w zależności od rozmiaru cząstek. Obie ryciny jednoznacznie pokazują, że w przypadku nanokompozytów interfaza nabiera istotnego znaczenia dla właściwości uzyskanego materiału. Obszar między-fazowy jest dominujący w nanokompozycie, natomiast ma mniejsze znaczenie w kompozytach konwencjonalnych [164]. Sugeruje się, że wpływ interfazy na właściwości kompozytu zaczyna być dominujący, gdy cząstki domieszki mają rozmiar mniejszy niż 100 nm [100, 128]. Dzieje

się tak dlatego, że wraz ze zmniejszaniem rozmiaru cząstek rośnie szybko ich liczba oraz powierzchnia właściwa SSA (ang. *Specific Surface Area*), liczone na jednostkę masy. Duży udział interfazy w nanokompozycie sprawia, że jego właściwości z większym prawdopodobieństwem będą determinowane przez właściwości stref interfejsowych aniżeli przez właściwości komponentów. W konsekwencji uzyskuje się więc zupełnie nowy materiał, który może zachowywać się inaczej niż jego składniki, czyli bazowa matryca polimerowa i nanowypełniacz [164, 178, 192].



Rys. 2.2. Strefa oddziaływań w kompozycie dla: a) mikrocząstki, b) nanocząstek [164]



Rys. 2.3. Stosunek objętości interfazy do całkowitej objętości kompozytu w funkcji wypełnienia cząstkami, w zależności od rozmiaru cząstki [164]

Interfaza zależy od oddziaływania między materiałem bazowym a nanowypełniaczem i może powodować: zmianę składu chemicznego, zmianę ruchliwości łańcucha polimeru (w szczególności łańcuchów bocznych), stopnia utwardzenia czy krystaliczności. Ze względu na wiele mechanizmów oddziaływania, wpływ interfazy na każdą z właściwości otrzymanego materiału może być inny. Wynika z tego zasadność dalszych badań eksperymentalnych różnych nanokompozytów, z dogłębną analizą mechanizmów wpływu interfazy na ich parametry [76, 131, 178]. Jak określił jeden z pionierów i czołowych badaczy w dziedzinie nanokompozytów T. J. Lewis, nierozerwalnie związane ze sobą interfazy i nanodielektryki są praktycznie synonimami i tak też powinny być rozważane. Optymalizowane modyfikowanie właściwości powierzchni międzyfazowych może w efekcie przekładać się na uzyskanie pożą-danych właściwości nanodielektryków [128].

Właściwe rozpoznanie i zrozumienie procesów zachodzących w obszarach interfazowych z pewnością może przyczynić się dokładniejszego wyjaśnienia zmian właściwości nanokompozytów. Dynamika interakcji pomiędzy nanowypełniaczem a matrycą polimerową wciąż nie została jednak w pełni poznana i opisana. Na obecnym etapie badań proponuje się kolejne modele i teorie dotyczące interfazy, które zmierzają do osiągnięcia tego celu [123, 178, 213].

2.3.1. Model podwójnej warstwy elektrycznej

Mechanizmy zachodzące w obszarze między nanocząstką a matrycą często opisywane są w oparciu o *model podwójnej warstwy elektrycznej*. Podwójna warstwa elektryczna powstaje w wyniku bezpośredniego kontaktu dwóch faz. Jedna z tych faz jest *fazą rozpraszającą*, a druga jest *fazą stałą*. W *układach koloidalnych* pierwsza z faz jest *fazą mobilną* (ciekłą), w której może następować ruch naładowanych cząstek stałych pod wpływem pola elektrycznego. Efekty takie mogą mieć miejsce podczas wytwarzania kompozytów (przed ich utwardzeniem) i stanowią przedmiot badań oraz analiz zawartych w dalszej części rozprawy. Rozważając model podwójnej warstwy elektrycznej w nanokompozycie zakłada się, że fazę mobilną stanowi usieciowany polimer bazowy, gdyż w przeciwieństwie do struktur krystalicznych łańcuchy polimeru mogą się nieznacznie poruszać [11, 164]. Gdy na powierzchni cząstki, w wyniku jonizacji lub adsorpcji jonów, pojawi się powierzchniowy ładunek elektryczny, to zgodnie z zasadą elektroobojętności, ładunek ten zostanie zrównoważony przez jony o przeciwnym znaku (tzw. *przeciwjony*). Część przeciwjonów może być bezpośrednio związana z powierzchnią cząstki, a część utworzy w pobliżu powierzchni *warstwę dyfuzyjną* [109].

Koncepcję występowania podwójnej warstwy elektrycznej (rys. 2.4) jako pierwszy przedstawił Hermann von Helmholtz, w 1879 r. Przyjął założenie, że na granicy faz *metal - elektrolit* tworzy się spontanicznie warstwa ładunków na powierzchni metalu, a po stronie elektrolitu druga warstwa ładunków o przeciwnym znaku. Graniczące ze sobą fazy ładują się więc elektrycznie. Rozważając strukturę tego modelu można założyć, że układ granicy faz zachowuje się jak kondensator płaski, w którym jedną okładką kondensatora jest metal, a drugą roztwór elektrolitu. W tym modelu potencjał powierzchniowy ψ_0 w funkcji odległości *x* obniża się jednostajnie, a odległość pomiędzy okładkami *d* odpowiada w przybliżeniu sumie promieni jonów [60, 87].



Rys. 2.4. Podwójna warstwa elektryczna wg Helmholtza [60] a) rozkład ładunków, b) rozkład potencjału w funkcji odległości

Koncepcję płaskiego kondensatora Helmholtza zmodyfikowali Louis Georges Gouy (1910) i David Leonard Chapman (1913). Uwzględnili oni, że jony i cząsteczki po stronie

elektrolitu poddawane są nie tylko wpływowi pola elektrycznego od naładowanej elektrody, ale również ruchom termicznym. Konkurujące siły elektrostatycznego przyciągania i termiczne siły dyfuzyjne powodują rozmywanie się tych ruchów. Z tego powodu warstwa przylegająca do elektrody została nazwana *warstwą rozmytą* lub *warstwą dyfuzyjną* [60, 109]. Rozkładowi ładunków na granicy faz odpowiada określony spadek potencjału. W koncepcji Helmholtza spadek ten jest liniowy, a w modelu Gouya-Chapmana wykładniczy (rys. 2.5).



Rys. 2.5. Rozkład potencjału w funkcji odległości wg połączonych modeli Helmholtza i Gouya-Chapmana [60]

W 1924 r. Otto Stern połączył teorie Helmholtza oraz Gouya-Chapmana, dodatkowo uwzględniając wpływ selektywnej adsorpcji jonów (wpływ elektrolitu na wartość potencjału). Jeżeli cząstka posiada ładunek elektryczny, to jej powierzchnia wykazuje pewien potencjał ψ_0 . W roztworze powstaje taka sama liczba przeciwjonów na odległość δ od powierzchni cząstki, a potencjał maleje liniowo do wartości ψ_{δ} . Za odległością δ , wskutek ruchów cieplnych, przeciwjony tworzą natomiast rozmytą chmurę ładunku. Od wartości ψ_{δ} potencjał maleje wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od granicy faz. Potencjał ψ_{δ} jest nazywany *potencjałem rozmytej warstwy podwójnej* lub *potencjałem Sterna* [60, 87]. Rozkład potencjału w funkcji odległości wg koncepcji Sterna przedstawiono na rysunku 2.6.



Rys. 2.6. Rozkład potencjału w funkcji odległości wg Sterna [60]

Liniowe odcinki a oraz a' (rys. 2.6) odpowiadaja spadkowi potencjału według Helmholtza (warstwa zwarta), natomiast krzywe b i b' odpowiadają spadkowi potencjału wg Gouya-Chapmana (warstwa rozmyta). Odcinki a' oraz b' przedstawiają przeładowanie powierzchni w wyniku adsorpcji jonów. Znak ładunku i potencjału ψ_{δ} ulegają wówczas zmianie. Podwójna warstwa elektryczna jest więc zbudowana z warstwy jonowej oraz z warstwy dyfuzyjnej. Warstwa wewnętrzna, nazywana warstwą Sterna, jest silnie związana z rdzeniem cząstki. Jest ona zbudowana z zaadsorbowanych jonów i ma grubość rzędu rozmiarów jonów. Warstwa dyfuzyjna, w wyniku ruchów cieplnych, jest natomiast rozmyta na pewna odległość w głab roztworu. Jej właściwości zależą od rodzaju i stężenia elektrolitu [87]. Gdy cząsteczka porusza się np. z powodu osiadania grawitacyjnego, jony w granicach jej warstwy podwójnej wędrują wraz z cząstka. Jednak poza ta granica, jony nie poruszają się. Granica oddzielająca część ruchomą od nieruchomej jest nazywana powierzchnią ścinania lub powierzchnią poślizgu. Potencjał elektryczny określany na tej granicy jest nazywany potencjałem elektrokinetycznym ξ lub *potencjałem zeta*. Wskazuje on na stabilność układu koloidalnego (tj. układu, w którym jedna z substancji jest rozproszona w drugiej) [11]. Rysunek 2.7 przedstawia przykład podwójnej warstwy elektrycznej przy powierzchni cząsteczki naładowanej ujemnie.



Rys. 2.7. Podwójna warstwa elektryczna w otoczeniu układu koloidalnego [11]

2.3.2. Model zmiany natężenia

Model zmiany natężenia przedstawiony przez Lewisa zakłada, że natężenie I_{α} danej właściwości α materiału nie zmienia się gwałtownie. Wskazuje się, że zmiana ta jest stopniowa i obejmuje pewien zakres interfazy (kilka nm), jak przedstawiono na rysunku 2.8 [129, 130, 131].



Rys. 2.8. Interfaza *ab* między dwiema fazami *A* i *B* określona jako natężenie zmiany I_{α} wybranej właściwości α materiału [129]

W modelu tym rozważana jest interfaza ab o grubości d_{α} między dwiema jednorodnymi fazami A oraz B. Każdy atom i cząsteczka w układzie oddziałują z otoczeniem za pomocą sił krótkiego i dalekiego zaięgu. Parametr α może być dowolną właściwością fizyczną lub chemiczną. W najprostszym przypadku α może odnosić się do koncentracji składnika układu, np. stężenia elektronów. Może to być potencjał elektrochemiczny, pole elektryczne, lokalna przenikalność dielektryczna czy parametr optyczny. Konkretnymi przykładami mogą być: koncentracja swobodnych elektronów na powierzchni gorącego metalu w próżni (rys. 2.9a), koncentracja tlenu na powierzchni krzemu (rys. 2.9b) lub pole elektryczne na styku metalu i półprzewodnika typu n (rys. 2.9c). Na podstawie tych przykładów można zaobserwować, że natężenie zmian właściwości I_{α} niekoniecznie mieści się na poziomie wartości charakterystycznych dla materiałów A oraz B, ale może kształtować się powyżej lub poniżej obu wartości [129].



Rys. 2.9. Natężenia międzyfazowe [129]:

a) stężenie elektronów N_e na granicy metal-próżnia, b) stężenie tlenu C_{ox} na granicy krzem-powietrze, c) pole E na stylu metal-półprzewodnik typu n

Natężenie zmian I_{α} właściwości α zależy od lokalnego działania poszczególnych sił atomowych i molekularnych. Są to siły kilku rodzajów, a ich zmiana podczas przechodzenia przez granicę faz kształtuje właściwości interfazy.

W bezpośrednim sąsiedztwie atomów działają odpychające siły krótkiego zasięgu, wynikające z oddziaływań kwantowo-mechanicznych, w szczególności z nakładających się chmur elektronowych atomów. Siły te odpowiadają za wiązania kowalencyjne, interakcje przeniesienia ładunku oraz efekty steryczne wynikające z przestrzennych ograniczeń w układzie cząsteczek. Dodatkowo, obecne są siły elektrostatyczne, obejmujące oddziaływania między naładowanymi elektronami a dodatnimi jądrami atomowymi. Siły te mogą mieć charakter przyciągający lub odpychający, w zależności od konfiguracji układu, obejmując oddziaływania jonowe oraz dipolowe. Pomiędzy jonami siły mają charakter kulombowski i działają na dużą odległość, ale ich efektywny zasięg może zostać ograniczony przez ekranowanie, czyli osłabienie sił elektrostatycznych spowodowane obecnością innych cząsteczek w układzie. Siły polaryzacyjne związane z dipolami, znane jako siły van der Waalsa, mają umiarkowany zasięg. Siłą o krótkim zasięgu, mającą szczególne znaczenie strukturalne, jest wiązanie wodorowe, występujące głównie w fazach wodnych, ale także w innych układach molekularnych. Poszczególne oddziaływania molekularne w nanokompozytach zostały szerzej opisane w podrozdziale 2.3.5 niniejszej pracy.

W swoim opisie Lewis wykorzystuje również model podwójnej warstwy elektrycznej sugerując, że wokół każdej nanocząstki tworzone są warstwa Sterna i rozproszona warstwa Gouya-Chapmana, zmieniające aktywność ładunku wewnętrznego. Warstwy elektryczne interfazy przedstawiono na rysunku 2.10. Faza *A* jest półizolatorem o naładowanych stanach powierzchniowych, a faza *B* zawiera ruchome jony. Warstwa zaadsorbowana znajduje się na *A*, *OHP* jest natomiast najbliższym zbliżeniem ruchomych jonów do *A*.



Rys. 2.10. Warstwy elektryczne interfazy ab między cząsteczką A a matrycą B [129]

Nanocząstka może zostać naładowana, gdy zostanie osadzona w matrycy o różnych właściwościach dielektrycznych. W celu skompensowania ładunku nanocząstki, otaczająca ją matryca reaguje, wytwarzając *przeciwładunek*. Po stronie *A* interfazy pojawi się podwójna warstwa związana ze stanami powierzchniowymi, powstała z nieruchomych naładowanych zanieczyszczeń, uwięzionych nośników ładunku oraz mobilnych elektronów i dziur w tej fazie.

Obok tej warstwy znajduje się podwójna warstwa Sterna lub Helmholtza, która ma grubość cząsteczkową ok. 1 nm i może mieć dużą gęstość ładunku. Strona *A* tej warstwy będzie składać się z zaadsorbowanych jonów lub dipoli, natomiast jej strona *B* (zewnętrzna płaszczyzna Helmholtza *OHP*) będzie wyznaczona przez zbliżanie się dryfujących jonów, przyciąganych przez nadmiar ładunku fazy *A*. Za zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza *OHP* do fazy *B* rozciąga się warstwa Gouya-Chapmana. Jeśli *B* jest fazą silnie przewodzącą, to warstwa może zmniejszać się do *OHP*. Jeśli *B* jest słabo przewodzącym materiałem, to warstwa może rozciągać się do 10 nm lub więcej. Obszar ładunku mobilnego odgrywa istotną rolę w strukturze interfazy. Wpływa on na dyspersję cząstek *A* w osnowie *B* oraz prowadzi do zmian właściwości dielektrycznych i przewodzących powstałego kompozytu [129, 130].

Model zmiany natężenia autorstwa Lewisa podkreśla zmienione zachowanie elektrochemiczne i elektromechaniczne interfaz w porównaniu do materiałów bazowych kompozytu. Jest jedną z pierwszych prób opisania procesów fizycznych zachodzących w obszarze międzyfazowym. Model ten pozostaje jednak dość ogólny i powinien służyć raczej jako określenie/ wskazanie problematyki i punkt wyjściowy dla dalszych prac.

2.3.3. Model wielowarstwowy

Model wielowarstwowy jest złożoną konstrukcją teoretyczną, która po raz pierwszy została zaprezentowana przez Tanakę w 2005 roku [236]. Opisuje on oddziaływania kulistej cząstki nieorganicznej z otaczającą ją matrycą polimerową za pomocą trzech warstw, co zostało przedstawione na rysunku 2.11. Według tego modelu interfaza obejmuje *warstwę związaną*, *warstwę wiążącą* i *warstwę luźną*. Na te trzy warstwy nakłada się dyfuzyjna warstwa Gouya-Chapmana. *Warstwa związana* (pierwsza) jest warstwą fizycznie związaną z powierzchnią cząstki za pomocą środków sprzęgających. Przypuszczalnie warstwa ta ma tylko ok. 1 nm grubości. *Warstwa wiążąca* (druga) składa się z łańcuchów polimerowych, które są silnie związane i oddziałują z warstwą pierwszą i powierzchnią cząstki nieorganicznej. Im silniejsze oddziaływanie polimer-cząstka, tym większa frakcja związanego polimeru. Grubość tej warstwy może wynosić od 2 do 9 nm. Warstwa luźna (trzecia) wchodzi w interakcję z warstwą drugą i składa się z łańcuchów polimerowych, w których widoczne są zmiany morfologiczne spowodowane materiałem wypełniającym. Warstwa ta może mieć inną konformację i ruchliwość łańcucha, a nawet wolną objętość lub krystaliczność niż matryca polimerowa. Jej grubość wynosi około kilkudziesięciu nm.

Na wszystkie trzy warstwy interfazy nakłada się podwójna warstwa dyfuzyjna Gouya-Chapmana. Ma ona grubość od kilkudziesięciu do 100 nm. Rozproszona warstwa Gouya-Chapmana może prowadzić do pojawienia się oddziaływania dalekiego zasięgu między sąsiednimi cząstkami, ponieważ posiadają one własny moment dipolowy, a wielkość odstępu między nimi jest rzędu średnicy nanocząstki.

Wiązania chemiczne między nanowypełniaczami a matrycami polimerowymi wynikają z wiązań jonowych, kowalencyjnych, wodorowych lub sił van der Waalsa. Sugeruje się, że siły tych wiązań znacząco wpływają na tworzenie i morfologię drugiej oraz trzeciej warstwy. Te z kolei wydają się być kluczowe dla wyjaśnienia zmian właściwości nanokompozytów. Szerokości poszczególnych stref i oddziaływania między nimi będą się różnić w zależności od rodzaju matrycy, rodzaju i wielkości nanocząstki, ich ilości oraz ewentualnej modyfikacji powierzchniowej.



gdy nanocząstka jest naładowana dodatnio



Zgodnie z zaproponowanym modelem wielowarstwowym, Tanaka próbował również zinterpretować mechanizm wyładowań niezupełnych w kompozytach polimerowych. Autor omawiał te zjawiska na przykładzie warstwowego nanokompozytu krzemianowego na bazie poliamidu. Wyładowania niezupełne rozpoczynają degradację od trzeciej warstwy, która jest na nie bardziej podatna niż dwie pozostałe. Gdy tylko wyładowania niezupełne zniszczą trzecią warstwę, dotrą do warstwy drugiej. Druga i pierwsza warstwa są silnie związane i odporne, dlatego wyładowania utrzymują się jedynie między warstwą drugą a matrycą polimerową. Następnie aktywność wyładowań niezupełnych przechodzi do słabszych regionów, takich jak region polimeru lub trzecia warstwa sąsiedniej nanocząstki. W rezultacie wokół nanocząstek tworzy się zygzakowana ścieżka utworzona przez wyładowania niezupełne. Sugeruje się, że warstwa Gouya-Chapmana nie wpływa na mechanizm degradacji wyładowań niezupełnych [235, 236].

Model wielowarstwowy jest jednym z najpopularniejszych modeli służących do opisu interfazy. Wielu autorów stosuje jego założenia w analizach i interpretacjach służących wyjaśnienia zjawisk zachodzących w przeprowadzanych przez nich eksperymentach [28, 145, 159, 178, 249]. Niestety, model ten nie umożliwia określenia jak zmienią się właściwości konkretnego nanokompozytu. Może on służyć jedynie do wyjaśniania post-factum zaobserwowanych zmian, tzn. mając wyniki eksperymentu można dokonać ich interpretacji w oparciu o założenia teoretyczne [11, 76].

2.3.4. Model objętościowy

Model objętościowy interfazy opiera się na założeniu, że wokół każdej cząstki nanowypełniacza zdyspergowanej w matrycy powstaje interfaza. Przyjmuje się, że interfaza składa się z łańcuchów polimerowych, które mają inną morfologię niż otaczający materiał. Różnice w morfologii polimerów mają silny wpływ na właściwości materiału, które zmieniają się, gdy udział interfazy jest wystarczająco wysoki. Zakłada się, że im większy jest udział interfazy, tym większa jest również zmiana właściwości materiału. Raetzke i Kindersberger przedstawiają w swojej pracy [193] model szacowania maksymalnej frakcji międzyfazowej w zależności od średnicy cząstek i grubości międzyfazowej. Postulują, że osiągając maksimum udziału objętościowego interfazy można osiągnąć najbardziej znaczące zmiany właściwości kompozytów. Niniejsza hipoteza może być zastosowana zarówno w odniesieniu do elastomerów, materiałów termoutwardzalnych, jak i materiałów termoplastycznych [192, 193].

Model objętościowy interfazy zakłada, że wszystkie cząstki są kuliste, mają tę samą średnicę i są zamknięte w interfazie o stałej grubości. Jeżeli cząstki są rozproszone jednorodnie, można zdefiniować element podstawowy, który jest ograniczony środkami ośmiu cząstek w każdym rogu sześcianu (rys. 2.12). Odległość między środkami sąsiednich cząstek wynosi a_0 . Ponadto jedna z cząstek znajduje się w środku sześcianu, w tej samej odległości od swoich ośmiu sąsiadów.

Na podstawie tych założeń autorzy analizują w swoich pracach [192, 193] kolejne obszary udziału nanocząstek i wyznaczają stosunek zawartości objętościowej interfazy do zawartości objętościowej wypełniacza. Analiza obejmuje cztery przypadki:

- obszar I, gdy interfazy między cząsteczkami się na siebie nie nakładają,
- obszar II, gdy interfazy sąsiednich nanocząstek nieznacznie się na siebie nakładają,
- obszar III, gdy interfazy sąsiednich nanocząstek nakładają się na siebie znacząco,
- obszar IV, gdy nanocząstek jest tak wiele, materiał składa się jedynie z obszaru interfazy i objętości wypełniacza.



Rys. 2.12. Element podstawowy o odległości a_0 pomiędzy środkami sąsiednich cząstek i długości przekątnej $\sqrt{a_0}$ [193]

Wskazuje się, że już w obszarze III udział interfazy w kompozycie maleje wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza. Cząstki wypełniacza zajmują wówczas objętość sąsiednich interfaz i w efekcie w kompozycie zaczynają dominować właściwości domieszki, a nie właściwości obszaru międzyfazowego (rys. 2.13).



Rys. 2.13. a) Obszar III, b) Obszar IV wg modelu objętościowego, gdzie: *i* – grubość interfazy, *d* – średnica cząstki [192]

Model objętościowy wskazuje, że frakcja interfazy osiąga wyraźne maksimum przy bardzo małych średnicach cząstek i małych stężeniach wypełniacza (rys. 2.14). Znaczenie frakcji interfazy różni się w zależności od rozmiaru i kształtu cząsteczki, jej ilości i dyspersji w matrycy. Przykładowo, dla cząstek o średnicy 10 nm przy frakcji wypełniacza 10% objętości, udział interfazy wynosi ok. 70% objętości. Można przypuszczać, że przy tak wysokim udziale interfazy jej właściwości dominują nad właściwościami materiałów składowych kompozytu.

Przy wysokich zawartościach wypełniacza frakcja interfazy maleje. Jeśli frakcja wypełniacza będzie zbyt wysoka, to właściwości wypełniacza będą miały dominujący wpływ na właściwości całego kompozytu. Z tego powodu sugeruje się, że efekt interfazy wystąpi jedynie przy bardzo małych średnicach cząstek i stosunkowo małych stężeniach wypełniacza. Tylko w tej kombinacji można uzyskać frakcje interfazy powyżej 40% objętości całego kompozytu.



Rys. 2.14. a) Frakcja interfazy o grubości i = 5 nm i zmiennej średnicy d cząstki wypełniacza;
b) Frakcja wypełniacza, frakcja międzyfazowa i frakcja pozostałego polimeru o średnicy cząstek d = 30 nm i grubości interfazy i = 5 nm [193]

Model objętościowy interfazy dobrze ilustruje wpływ wielkości cząstek na właściwości nanokompozytu. Wskazuje on, że istnieją pewne maksymalne wartości dla udziału objętościowego interfazy, w zależności od udziału objętościowego i wielkości materiału wypełniacza. Mimo wprowadzenia w tym modelu szeregu uproszczeń, np. grubość interfazy z pewnością nie jest jednorodna, to jednak model objętościowy interfazy stanowi pewne racjonalne wyjaśnienie obserwowanego eksperymentalnie zjawiska swego rodzaju nasycenia występującego w nano-kompozytach. W efekcie wzrost zawartości nanowypełniacza powyżej 10 wt% nie zmienia już znacząco niektórych jego właściwości [11, 192, 193].

2.3.5. Interfaza w ujęciu molekularnym

Nanokompozyty charakteryzują się unikalnymi właściwościami wynikającymi z nanoskali składników oraz rodzaju i cech występujących pomiędzy nimi wiązań. Poszczególne rodzaje wiązań pomiędzy nanocząstkami wypełniacza a polimerową strukturą materiału bazowego odgrywają istotną rolę w kształtowaniu obszarów interfaz, mając wpływ na strukturę, stabilność i właściwości nanokompozytu. Analiza obszaru międzyfazowego kompozytów z perspektywy molekularnej umożliwia pełniejsze zrozumienie ich zachowań, co jest kluczowe dla dalszego rozwoju i optymalizacji tych materiałów.

Podczas wytwarzania nanokompozytów dąży się do rozdrobnienia aglomeratów nanocząsteczek i uzyskania jak największej ich dyspersji w matrycy bazowej. W efekcie możliwa jest poprawa kompatybilności poszczególnych nanocząstek z matrycą i wytworzenie w układzie *matryca polimerowa – nanocząstką* odpowiednio silnej interfazy wynikającej z obecności wiązań wodorowych oraz oddziaływań dipol-dipol i elektrostatycznych między nanocząstkami tlenkowymi a łańcuchami polimerowymi (rys. 2.15) [11, 75].



Rys. 2.15. Schemat potencjalnych interakcji pomiędzy nanocząstką tlenkową a polimerową strukturą bazową żywicy epoksydowej [75]

2.3.5.1. Atomy i cząsteczki

Atomy są podstawowymi składnikami materii. W każdym atomie centralne położenie zajmuje jądro złożone z nukleonów, tj. dodatnio naładowanych protonów oraz elektrycznie obojętnych

neutronów. Wokół jądra po orbitach krążą ujemnie naładowane elektrony. Atom jest elektrycznie obojętny, gdy ma taką samą liczbę protonów i elektronów. Atomy, które posiadają nadmiar lub niedomiar elektronów, nazywane są jonami.

Z atomów o takiej samej liczbie protonów złożone są pierwiastki. O właściwościach chemicznych pierwiastków decydują przede wszystkim ich elektrony walencyjne, tj. elektrony w najbardziej zewnętrznej powłoce atomu (powłoce walencyjnej). Elektrony walencyjne biorą udział w tworzeniu cząsteczek związków chemicznych. Cząsteczka lub też molekuła jest trwałym połączeniem dwóch lub więcej atomów. Łączenie się różnych pierwiastków w wyniku reakcji chemicznych prowadzi do tworzenia się związków chemicznych. Siły, które utrzymują atomy w cząsteczce, nazywane są wiązaniami [34, 60].

2.3.5.2. Wiązania między atomami, jonami, cząsteczkami

Każdy układ, a więc i każdy atom, dąży do osiągnięcia jak najniższego stanu energetycznego. Najniższą energią wewnętrzną charakteryzują się konfiguracje elektronowe gazów szlachetnych, gdzie powłoki elektronowe są całkowicie zapełnione (trwała konfiguracja walencyjna). Atomy dążą więc do takiego stanu poprzez oddawanie, przyjmowanie lub uwspólnianie elektronów z innymi atomami. Wymiana elektronów prowadzi do wiązań jonowych, natomiast uwspólnianie elektronów do wiązań kowalencyjnych.

Energia wiązania między atomami jest sumą energii uwarunkowanej siłami przyciągania oraz siłami odpychania. Przy bardzo małych odległościach między cząsteczkami występują siły odpychające, spowodowane wzajemnym oddziaływaniem chmur elektronowych (oddziaływanie ładunków jednoimiennych). Na większe odległości działają siły przyciągające będące siłami elektrostatycznymi Coulomba (oddziaływanie ładunków różnoimiennych) [34, 60].

Wiązania kowalencyjne, będące silnymi połączeniami, mogą występować pomiędzy nanocząstkami a matrycą polimerową, co zapewnia trwałe połączenie w nanokompozytach. Elektrostatyczne oddziaływania wynikają z różnic w ładunkach elektrycznych i wpływają na interakcje na poziomie atomów i cząsteczek. Wiązania wodorowe oraz van der Waalsa, choć o mniejszej sile, są równie istotne i często wymieniane w kontekście kształtowania struktury międzyfazowej [11, 129].

2.3.5.3. Wiązania jonowe

Atom ulega jonizacji, gdy traci lub przyłącza jeden lub więcej elektronów. Poprzez międzyatomową wymianę elektronową, atomy dążą do uzyskania oktetu elektronowego. Elektrony walencyjne oddawane są innemu atomowi lub przyłączane jest tyle elektronów, aby łącznie z własnymi elektronami walencyjnymi było ich osiem. W ten sposób powstają jony o ładunku dodatnim (kationy) oraz jony o ładunku ujemnym (aniony). Jony w krysztale są ze sobą powiązane siłami przyciągania elektrostatycznego Coulomba [34, 201].

Na rysunku 2.16 przedstawiono wiązanie jonowe na przykładzie cząsteczki soli NaCl. Atom sodu Na ma na swojej zewnętrznej powłoce tylko jeden elektron, który traci i staje się dodatnio naładowanym jonem Na⁺. Atom chloru Cl w wyniku przyłączenia wcześniej brakującego elektronu, staje się natomiast jonem ujemnym Cl⁻. W ten sposób chlor całkowicie zapełnia zewnętrzną powłokę (pozorny oktet elektronowy), upodabniając się tym samym do atomu argonu.



Rys. 2.16. Wiązanie jonowe w cząsteczce chlorku sodu [34, 201]

2.3.5.4. Wiązania kowalencyjne

Wiązania kowalencyjne są nazywane również wiązaniami atomowymi. Polegają na uwspólnianiu elektronów na zewnętrznych powłokach atomów. Jest to rodzaj wiązań często występujący w cząsteczkach zbudowanych z dwóch atomów tego samego pierwiastka, np. H₂, Cl₂, O₂. Wszystkie pierwiastki, o ile jest to możliwe, dążą do uzyskania konfiguracji elektronowej najbliższego im w układzie okresowym gazu szlachetnego. Atomy wodoru dążą więc do konfiguracji elektronowej helu, tworząc w tym celu dublet elektronowej argonu, tworząc oktet elektronowy (osiem elektronów na powłoce walencyjnej). Z kolei atomy tlenu dążą do konfiguracji elektronowej neonu. W przypadku tlenu atomy mają po sześć elektronów na zewnętrznej powłoce. Wiążą się więc ze sobą za pomocą dwóch dubletów, tworząc pozorny oktet elektronowy (rys. 2.17). Wspólne elektrony należą jednocześnie do obu atomów. Jeśli utworzenie dwóch wspólnych par elektronowych nie jest wystarczające do utworzenia oktetu, mogą powstać wielokrotne wiązania kowalencyjne [34, 201].

2.3.5.5. Siły międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa)

Siły międzycząsteczkowe, znane również jako siły van der Waalsa, stanowią fundamentalne oddziaływania między cząsteczkami. Każda cząsteczka jest zbiorem dodatnich i ujemnych ładunków elektrycznych. Gdy taki układ ładunków różnoimiennych zostaje umieszczony w polu elektrycznym, zachodzi rozsunięcie ładunków i ich przemieszczenie w obrębie cząsteczki. Nawet niewielkie przesunięcie ładunku dodatniego i ujemnego prowadzi do polaryzacji cząsteczki, zamieniając ją w dipol elektryczny [34]. Dochodzi do chwilowych, względnych przesunięć ładunków. Cząsteczki zyskują indukowany moment dipolowy, niezależnie od tego czy mają już trwały moment dipolowy czy też nie. Powstałe w ten sposób dipole indukują dipole w kolejnych atomach i cząsteczkach. Tego typu oddziaływania są nazywane wiązaniami międzycząsteczkowymi, nazywanymi również oddziaływaniami van der Waalsa. Siły te mają

charakter elektrostatyczny, a przyciąganie między ładunkami przeciwnego znaku w dipolach prowadzi do pojawienia się sił przyciągających [60, 201].

Siły van der Waalsa są siłami uniwersalnymi, występującymi we wszystkich cząsteczkach. Na ogół są uważane za słabe, jednak ze względu na powszechność występowania są niezwykle istotne dla procesów występujących w otaczającym świecie. Ponadto w przypadku interakcji między nanocząstkami w skali atomowej 1 nm do 10 nm stają się najmocniejszymi siłami. Nanocząsteczki są bardzo niestabilne ze względu na ich niewielki rozmiar i zwiększoną powierzchnię właściwą. Z tego powodu starają się osiągnąć stabilny rozmiar kilku mikronów, tworząc silne aglomeraty przy użyciu sił van der Waalsa [75].



Rys. 2.17. Wiązanie kowalencyjne w cząsteczce wodoru oraz tlenu [34]

2.3.5.6. Wiązania wodorowe

Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem typu elektrostatycznego, między jądrem wodoru związanym kowalencyjnie z atomem o dużej elektroujemności oraz wolną parą elektronową atomu silnie elektroujemnego, takim jak tlen, azot czy fluor.

Oddziaływanie to polega głównie na elektrostatycznym przyciąganiu się dipoli, gdzie dodatnim biegunem jest atom wodoru, a ujemnym związany z nim atom o dużej elektroujemności (rys. 2.18). W wiązaniu wodorowym atomy nie mają wspólnych elektronów, co odróżnia je od wiązań kowalencyjnych z wodorem [25, 181].



Rys. 2.18. Wiązanie wodorowe między dwiema cząsteczkami wody

Energia wiązań wodorowych jest na ogół większa od energii oddziaływań międzycząsteczkowych (siły Van der Waalsa). Równocześnie jest ona znacznie mniejsza niż energia
wiązań kowalencyjnych lub jonowych, dlatego przyjmuje się, że wiązania wodorowe są wiązaniami słabymi. Wiązania wodorowe stanowią podstawę większości procesów chemicznych i biochemicznych. Są odpowiedzialne m.in. za asocjację (łączenie się) cząsteczek wody czy tworzenie podwójnej helisy DNA. Występują także między makrocząsteczkami materiałów organicznych, np. w materiałach izolacyjnych termoplastycznych [181].

Wiązania wodorowe wydają się mieć istotne znaczenie w kontekście nanokompozytów epoksydowych. Najczęściej wykorzystywaną w przemyśle żywicą epoksydową jest eter diglicydylowy bisfenolu A (DGEBA), czyli bladożółty ciekły związek epoksydowy powstały w wyniku polikondensacji epichlorohydryny (ECH) i bisfenolu A (BPA). Jest to związek z natury polarny i zawiera dwie grupy epoksydowe na obu końcach, co przedstawia rysunek 2.19a. Grupa epoksydowa, będąca dipolem z parami elektronów na atomie tlenu, wprowadza zatem pewne właściwości polarności do struktury kompozytu [222].

Wytwarzanie nanokompozytów epoksydowych polega na początkowym mieszaniu domieszek z żywicą DGEBA, a dopiero w kolejnym etapie dodawany jest utwardzacz w celu inicjacji procesu utwardzania. W chwili dodania utwardzacza do mieszaniny płynnej żywicy i domieszki grupa epoksydowa ulega otwarciu. Otwarte grupy mają zdolność do tworzenia wiązań zarówno z wolnymi grupami OH na powierzchni nanocząstek, jak i w trakcie reakcji z grupami aminowymi utwardzacza (rys. 2.19b). Ze względu na dużą ilość wolnych grup OH na powierzchni nanocząstki, gęstość segmentów epoksydowych sprzężonych z wiązaniami wodorowymi jest w tym obszarze znacząco zwiększona. Owa interakcja pomiędzy grupami OH na powierzchni nanocząstki a otwartymi grupami epoksydowymi stanowi istotny element w procesie utwardzania nanokompozytu epoksydowego [75, 222].



Rys. 2.19. Wiązania wodorowe w obszarze interfazy w nanokompozycie [222] a) bazowa żywica epoksydowa DGEBA; b) wiązania wodorowe między grupami OH na powierzchni nanocząstki a grupami epoksydowymi

2.4. Komponenty nanokompozytów epoksydowych

Nanokompozyty polimerowe składają się z dwóch podstawowych komponentów: bazowej matrycy polimerowej oraz nanonapełniaczy. Wytwarzane są poprzez dodanie do płynnej masy polimeru bazowego niewielkiej ilości nanonapełniacza, czyli cząstek stałych o rozmiarach nanometrycznych, a następnie ich równomierne rozproszenie, przed przemianą otrzymanej mieszaniny do fazy stałej [72, 164].

Materiały polimerowe znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym ze względu na bardzo dobre właściwości elektryczne, wysoki stosunek wytrzymałości do masy oraz łatwość produkcji. Do najpopularniejszych polimerów wykorzystywanych w tym sektorze należą żywica epoksydowa, polietylen, polipropylen, polichlorek winylu, polimetakrylan metylu, poliamid, poliimid oraz kauczuk silikonowy. Są to również najczęściej wykorzystywane materiały bazowe do wytwarzania nanodielektryków [172, 197].

Wybór wypełniacza jest bardzo zróżnicowany i zależny od pożądanych właściwości kompozytu. Wypełniaczem mogą być materiały organiczne i nieorganiczne. Najczęściej stosowane można sklasyfikować jako [76, 164]:

- tlenki metali i niemetali (np. tlenek tytanu, tlenek krzemu, tlenek glinu, tlenek cynku, tlenek magnezu);
- metale (np. glin, żelazo, złoto, srebro);
- glinki (glinokrzemiany warstwowe, np. montmorylonit);
- wypełniacze węglowe (np. grafit, grafeny, nanorurki węglowe).

Nanowypełniacze można podzielić również ze względu na kształt:

- nanowypełniacze 1D, czyli warstwowe, o jednym wymiarze mniejszym niż 100 nm, np. glikokrzemiany warstwowe;
- nanowypełniacze 2D, czyli włókniste, o dwóch wymiarach mniejszych niż 100 nm, np. nanorurki węglowe;
- nanowypełniacze 3D, czyli sferyczne, o trzech wymiarach mniejszych niż 100 nm, np. tlenek tytanu.

W licznych pracach dotyczące nanodielektryków wykorzystano nanowypełniacze tlenkowe, takie jak Al₂O₃, TiO₂ oraz SiO₂. Wskazuje się, że są to jedne z najkorzystniejszych domieszek ze względu na ich właściwości mechaniczne (sztywność, wytrzymałość i twardość), obojętność chemiczną (odporność na utlenianie i korozję), stabilność termiczną w wysokich temperaturach, a także stosunkowo niski koszt w porównaniu z innymi nanowypełniaczami, np. nanorurkami węglowymi [5, 164].

W badaniach, których wyniki są prezentowane w niniejszej rozprawie, jako polimer bazowy zastosowano żywicę epoksydową, którą domieszkowano: dwutlenkiem tytanu TiO₂, dwutlenkiem krzemu SiO₂ oraz tritlenkiem diglinu Al₂O₃, a do wytwarzania materiałów gradientowych wykorzystano również BaTiO₃, ze względu na wysoką wartość przenikalności elektrycznej względnej tego materiału. W podrozdziałach 2.4.1-2.4.5 przedstawiono właściwości wymienionych komponentów, a także ich wpływ na właściwości nanokompozytów, które zadecydowały o ich wyborze do przeprowadzonych badań.

2.4.1. Żywice epoksydowe

Żywice epoksydowe są jednymi z najważniejszych polimerów termoutwardzalnych. Znajdują zastosowanie w różnorodnych aplikacjach elektrycznych i innych dziedzinach jako impregnaty, kleje, uszczelniacze, lakiery elektroizolacyjne czy ochrona antykorozyjna. Wykorzystuje się je do impregnacji silników, generatorów, transformatorów, cewek i izolatorów. Znajdują zastosowanie w układach scalonych, tranzystorach i układach hybrydowych, pełniąc funkcję spoiwa w procesie hermetyzacji płytek PCB. Ponadto do hermetyzacji modułów, czujników, diod LED i innych elementów optycznych [19, 75, 88].

Materiały epoksydowe powszechnie wykorzystywane w kontekście zastosowań konstrukcyjnych są systemami dwuskładnikowymi. Jednym z komponentów jest płynna żywica epoksydowa, a drugim utwardzacz, po którego dodaniu płynna żywica epoksydowa ulega przekształceniu w trójwymiarową, usieciowaną strukturę. Konieczne jest stosowanie odpowiednich proporcji epoksydu i środka utwardzającego. W przypadku nierównowagi w mieszaninie będą obecne niereagujące grupy funkcyjne, co uniemożliwiłoby uzyskanie pełnych właściwości kompletnego układu sieciowego.

Wśród powszechnie stosowanych rodzajów żywic epoksydowych można wymienić: diglicydylowy eter bisfenolu A (DGEBA), diglicydylowy eter bisfenolu F (DGEBF), żywice cykloalifatyczne, epoksydowane olefiny, żywice bromowane oraz żywice nowolakowe. Środki utwardzające obejmują natomiast aminy, amidy, bezwodniki, kwasy karboksylowe, imidazole. Wybór konkretnego utwardzacza zależy od pożądanych właściwości i charakterystyki przetwórczej. Zazwyczaj aminy alifatyczne są wykorzystywane do procesu utwardzania w temperaturze pokojowej, natomiast aminy aromatyczne lub bezwodniki stosuje się w celu utwardzania w podwyższonych temperaturach [75, 174].





Schemat reakcji utwardzania żywicy epoksydowej został przedstawiony na rysunku 2.20. Demonstruje on przyłączenie utwardzacza diaminowego pierwszorzędowego do czterech grup epoksydowych celem stworzenia trójwymiarowej sieci krzyżowej (rys. 2.20c). Sieciowanie następuje poprzez otwieranie pierścienia epoksydowego, a następnie generowanie wiązań kowalencyjnych między aminą alifatyczną a cząstkami żywicy epoksydowej. Liczba wiązań między atomami wodoru a azotem decyduje o reaktywności i funkcjonalności aminy (utwardzacza). Na przykładzie amin pierwszorzędowych, posiadają one tylko dwa atomy wodoru, które mogą reagować z dwoma grupami epoksydowymi, zastępując atomy wodoru w cząsteczce epoksydu [75].

Utwardzone żywice epoksydowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi i adhezyjnymi, wysoką odpornością termiczną oraz chemiczną, a także stosunkowo niskim kosztem. Potrafią zwiększyć niezawodność urządzeń elektrycznych, dostarczając efektywnego rozwiązania w zróżnicowanych warunkach. Dodatkowo, zdolność do łatwej obróbki pozwala na formowanie i dostosowywanie do różnych kształtów [189, 266, 273]. Wybrane właściwości mechaniczne i elektryczne żywicy epoksydowej DGEBA usieciowanej przez wprowadzenie środka utwardzającego na bazie aminy alifatycznej prezentuje tabela 2.1.

Tabela 2.1. Właściwości żywicy epoksydowej DGEBA utwardzonej środkiem aminowym [286]

Właściwość	Utwardzona żywica epoksydowa DGEBA
Twardość Shore'a w 25°C	90
Temperatura zeszklenia (°C)	105
Wytrzymałość na rozciąganie (N/mm ²)	75
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	5
Przewodność cieplna (W/mK)	0,26
Absorpcja wody w 23°C (%)	0,20
Wytrzymałość dielektryczna (kV/cm)	280
Przenikalność elektryczna w 50 Hz	4
Rezystywność skrośna (Ω/cm)	> 10 ¹³

Mimo licznych zalet, zastosowanie żywic epoksydowych w zaawansowanych konstrukcjach jest w dużym stopniu ograniczone ze względu na wysoką gęstość usieciowania, która sprawia, że są one bardzo kruche. Kruchość usieciowanych żywic epoksydowych czyni je podatnymi na inicjację i propagację pęknięć. Z tego powodu modyfikacje mające na celu poprawę właściwości żywic epoksydowych wciąż stanowią istotny przedmiot badań [75, 174].

Liczne prace wskazują, że dodatek nanocząsteczek jest w stanie poprawić właściwości mechaniczne [17, 19, 252], izolacyjne [111, 139, 175, 179, 266] i termiczne [116, 242, 269] żywic epoksydowych. Zmiana właściwości zależy od rodzaju i ilości wprowadzonej domieszki, a także od procesu technologicznego zastosowanego do wytworzenia nanokompozytu.

2.4.2. Dwutlenek tytanu TiO₂

Dwutlenek tytanu TiO₂, znany również jako biel tytanowa oraz tlenek tytanu (IV), jest najtrwalszym i najpowszechniej wykorzystywanym spośród wszystkich tlenków, które tworzy tytan. Na jego popularność w przemyśle wpływają wysoka stabilność chemiczna, nietoksy-czność, właściwości optyczno-elektroniczne, wysokie właściwości fotokatalityczne i umiarko-wany koszt [96, 261].

Ważną cechą wpływającą na właściwości TiO₂, jest wielkość cząstek, krystaliczność i morfologia. W przyrodzie istnieją trzy polimorficzne odmiany dwutlenku tytanu występujące w postaci minerałów. Należą do nich tetragonalne rutyl i anataz oraz rombowy brukit, przy

czym brukit jest minerałem bardzo rzadkim. Znacznie większą popularnością i licznymi zastosowaniami cieszą się rutyl oraz anataz [15, 255]. Możliwe jest przejście fazowe anatazu w rutyl. Jest ono nieodwracalne i zachodzi w temperaturze ok. 600°C. Temperatura przejścia może się różnić w zależności od pH roztworu, z którego otrzymano materiał, ciśnienia parcjalnego tlenu czy obecności domieszek innych jonów [103].

W strukturze tlenku tytanu (IV) każdy jon tytanu Ti⁴⁺ jest połączony wiązaniem z sześcioma jonami tlenu O²⁻, dlatego strukturę TiO₂ opisuje się jako układ oktaedrów TiO₆. Na rysunku 2.21 przedstawiono schemat struktury krystalicznej rutylu, anatazu i brukitu, różniących się budową i ułożeniem oktaedrów w sieci przestrzennej. Oktaedry w anatazie połączone są przez wierzchołki, w rutylu przez krawędzie, a w brukicie zarówno przez wierzchołki jak i krawędzie. W tabeli 2.2 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne rutylu i anatazu.



Rys. 2.21. Przestrzenne ułożenie oktaedrów tytanowo-tlenowych TiO₆ [77] a) rutyl, b) anataz, c) brukit

Czysty tlenek tytanu (IV) jest półprzewodnikiem typu n. Charakteryzuje się tym, że liczba elektronów w paśmie przewodnictwa przekracza liczbę dziur w paśmie walencyjnym. Różnica energii między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa (przerwa energetyczna W_g) wynosi ok. 3 eV. W położeniu dolnego skraju pasma przewodnictwa występują jednak pewne różnice i z tego powodu wielkość przerwy energetycznej różni się dla poszczególnych odmian polimorficznych. Wynosi ona średnio 3,2 eV dla anatazu; 3,0 eV dla rutylu oraz 3,1-3,4 eV dla brukitu [82, 103].

Właściwości	Rutyl	Anataz
Powierzchnia właściwa (m ² /g)	<50	50÷120
Gęstość w temp. 25°c (g/cm ³)	4,27	3,90
Temperatura topnienia (°C)	1850	konwersja do rutylu ok. 600°C
Współczynnik załamania światła	2,616	2,554
Długość wiązania Ti-O (Å)	1,94	1,95
Ciepło tworzenia H ⁰ (kJ/mol)	941,6	866,7
Stabilność termiczna (°C)	>1500	400÷800
Stała dielektryczna	114	48
Twardość (wg Mohsa)	6,0÷6,5	5,5÷6,0
Układ krystalograficzny	tetragonalny	tetragonalny

Tabela 2.2. Wybrane właściwości rutylu i anatazu [77, 78]

Dwutlenek tytanu jest bardzo dobrym fotokatalizatorem, czyli substancją, która inicjuje reakcję katalityczną w obecności światła i nie jest przy tym zużywana. Gdy półprzewodnik zostaje poddany działaniu promieniowania o energii fotonów równej lub przewyższającej

szerokość przerwy energetycznej, elektrony zostają wzbudzone z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, a w paśmie walencyjnym pozostaną dodatnio naładowane dziury. W efekcie w półprzewodniku tworzą się pary elektron–dziura i proces ten zachodzi w całej objętości fotokatalizatora, do której dotarły kwanty promieniowania o odpowiedniej energii. Znajdujące się na powierzchni fotokatalizatora elektrony łączą się z tlenem, a dziury elektronowe z otaczającą parą wodną. W ten sposób tworzą się reaktywne formy molekularne, które mogą utleniać i rozkładać różnego rodzaju substancje organiczne [103, 224].

Mimo, że rutyl jest najtrwalszą odmianą dwutlenku tytanu, charakteryzującą się dużą stabilnością termodynamiczną, jednak to anataz jest bardziej aktywny katalitycznie i fotokatalitycznie [255, 261]. Anataz w porównaniu z rutylem i brukitem charakteryzuje się najniższą energią powierzchniową, dzięki czemu stosunkowo łatwo jest otrzymać nanocząstki anatazu, które są wykorzystywane w większości badań fotokatalitycznych [32].

W aspekcie wykorzystania właściwości fotokatalitycznych dwutlenek tytanu wykorzystywany jest m.in. w powłokach i powierzchniach samooczyszczających, w procesach oczyszczania wód, ścieków, gazów spalinowych (redukcja NOx), jako katalizator do syntez organicznych, do produkcji materiałów wykorzystywanych w procesach odkażania, w technologii wytwarzania cementu i betonu, do produkcji ogniw nanokrystalicznych oraz baterii słonecznych [77, 82, 121, 261].

Ważną i często wykorzystywaną własnością dwutlenku tytanu jest wysoki współczynnik załamania światła. W aspekcie wykorzystania jego zdolności do absorpcji promieniowania UV znajduje zastosowanie m.in. jako składnik laminatów, folii ochronnych, pigmentów w produkcji farb, lakierów, tuszy czy artykułów kosmetycznych, gdzie pełni funkcję filtra UV i środka zagęszczającego [82, 204, 225].

Dwutlenek tytanu jest również często wykorzystywanym komponentem nanokompozytów polimerowych. TiO₂ dodawane jest m.in. do żywicy epoksydowej [3, 36, 97, 111, 116, 179, 195, 252], polietylenu [2, 39, 166, 246], polipropylenu [4, 21, 271, 280] czy polimetakrylanu metylu [149].

Badania wskazują, że dodatek dwutlenku tytanu do materiału polimerowego skutecznie poprawia jego parametry mechaniczne [116, 166, 252]. Dodatek TiO₂ do żywicy epoksydowej zwiększa wytrzymałość na zginanie i odporność na pękanie [252]. Uzyskano także zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i energii pękania matrycy epoksydowej [116]. Oprócz tego, domieszkowanie TiO₂ może zwiększać stabilność termiczną polimeru [21, 116]. W badaniach zaobserwowano najkorzystniejszą poprawę właściwości mechanicznych i termicznych żywicy w przypadku domieszkowania 10 wt% TiO₂ [116].

Domieszkowanie polimeru TiO₂ może prowadzić do zmniejszenia, a nawet zahamowania wzrostu drzewienia elektrycznego w polimerze, zapewniając tym samym zwiększenie żywotności materiału [179]. Wskazuje się, że ścisła struktura nanodomieszek rozprasza wyładowanie i utrudnia przebicie. W innym badaniu [111] wykazano, że nanokompozyty TiO₂ zwiększają odporność na wyładowania jarzeniowe oraz na wyładowania niezupełne w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Poprawę odporności na wyładowania niezupełne zaobserwowano również w przypadku nanokompozytów TiO₂ na bazie polietylenu o niskiej gęstości [2]. Autorzy argumentowali poprawę odporności zwiększeniem pułapkowania i zmniejszeniem szybkości generowania elektronów początkowych. Dodatek TiO₂ korzystnie wpływa na ograniczanie ładunku przestrzennego. W pracy [280] nanokompozyty TiO₂ w porównaniu

z nanokompozytami domieszkowanymi innymi wypełniaczami, takimi jak MgO, ZnO oraz Al₂O₃, charakteryzowały się najwyższą supresją ładunków przestrzennych.

Ponadto, przeprowadzono również szereg badań określających wpływ dwutlenku tytanu na wytrzymałość na przebicie polimeru [4, 97, 195, 271]. Stwierdzono, że dodatek do żywicy epoksydowej nawet bardzo małej ilości nanocząsteczek TiO₂, rzędu 0,03 vol%, może znacząco poprawiać jej wytrzymałość na przebicie. Napięcie przebicia czystej żywicy epoksydowej wynosiło 16,125 kV/mm, natomiast nanokompozytu domieszkowanego 0,03 vol% TiO₂ 22,342 kV/mm [195]. Wytrzymałość elektryczna nie wzrasta jednak stale wraz ze wzrostem zawartości nanowypełniacza. Sugeruje się, że optymalną wytrzymałość na przebicie można osiągnąć poprzez domieszkowanie do ok. 1 wt% nanodomieszki TiO₂ [97, 246]. W pracy [4], w której polipropylen domieszkowano nanocząstkami TiO₂, nie zaobserwowano żadnej poprawy, a wręcz przeciwnie, wytrzymałość na przebicie zmniejszyła się w porównaniu do polimeru niedomieszkowanego nawet przy niskiej zawartości wypełniacza. Autorzy tłumaczyli to zjawisko możliwą aglomeracją nanocząstek i słabą kompatybilnością pomiędzy nimi a matrycą polimerową.

Badania obejmowały także wpływ domieszkowania dwutlenkiem tytanu na parametry dielektryczne kompozytów, takie: jak przenikalność dielektryczna rzeczywista ε ', przenikalność dielektryczna urojona ε '' lub współczynnik strat dielektrycznych tg δ [36, 45, 97, 246, 280]. Prace [45, 97, 246, 280] wykazały wzrost stałej dielektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych wraz ze wzrostem zawartości domieszki. W przypadku prac [97, 280], były to w każdym przypadku wartości większe niż dla czystego polimeru, co nie jest jednak regułą. W pracy [246] przenikalność osiągała mniejszą wartość niż czysty LDPE dla próbek o niskim wypełnieniu < 2 wt%, a wyższą przy wypełnieniu > 2 wt% TiO₂. Porównując wpływ domieszki TiO₂ o kształcie rutylu i anatazu na materiał polimerowy, rutyl charakteryzuje się większą stałą dielektryczną, ale również większymi stratami w porównaniu z anatazem [45].

2.4.3. Dwutlenek krzemu SiO₂

Dwutlenek krzemu SiO₂, znany również jako krzemionka, jest nieorganicznym związkiem chemicznym z grupy tlenków, w którym krzem występuje na IV stopniu utlenienia. Jest podstawowym składnikiem piasku, skał i gleb. W stanie wolnym stanowi ok. 12% skorupy ziemskiej, a po uwzględnieniu minerałów, w których występuje w postaci związanej (krzemiany, glinokrzemiany), jego zawartość dochodzi do 52% skorupy ziemskiej [26]. W przyrodzie występuje zarówno w postaci krystalicznej (c-krzemionka) jak i w formie amorficznej, bezpostaciowej (a-krzemionka). W postaci krystalicznej najczęściej spotykaną odmianą jest kwarc, rzadziej trydymit i krystobalit. Bezpostaciową krzemionkę stanowi natomiast m.in. opal i ziemia okrzemkowa [26, 162].

Krystaliczny dwutlenek krzemu może występować w różnych odmianach, takich jak kwarc α i β (układ heksagonalny), krystobalit α i β (układ regularny), trydymit α , β i γ (układ heksagonalny). Struktury te ulegają przemianom pod wpływem temperatury [105]. Przykładowo, wysokotemperaturowy kwarc α ulega przemianie w niskotemperaturowy kwarc β po schłodzeniu do temperatury przejścia wynoszącej ~846 K (573°C). Wzajemne przemiany poszczególnych odmian SiO₂ przedstawia rysunek 2.22.

Stopiona krzemionka w wyniku powolnego schładzania zastyga w postaci szkła kwarcowego. Szkło kwarcowe charakteryzuje się wysoką odpornością chemiczną i termiczną. Ponadto, podobnie jak krystaliczne SiO₂, jest przezroczyste dla promieni nadfioletowych. Jest jednym z podstawowych materiałów optycznych wykorzystywanych w spektroskopii i fotometrii. Wykorzystywane jest również do wyrobu naczyń laboratoryjnych oraz chemicznej aparatury przemysłowej [26, 77].



Rys. 2.22. Przemiany odmian SiO₂ pod wpływem temperatury [26]

Kwarc znajduje również szerokie zastosowanie praktyczne, zwłaszcza w związku z występującym w nim zjawiskiem piezoelektrycznym. Wykorzystywany jest w elektronice jako stabilizator częstości drgań w obwodach elektrycznych oraz w technice wytwarzania ultradźwięków (wykorzystując odwrotny efekt piezoelektryczny). Działanie rezonatora piezoelektrycznego polega na sprzężeniu mechanicznych drgań płytki kryształu z napięciem na przyłączonych do płytki elektrodach [26].

Z krzemionki można otrzymywać krzem, który jest półprzewodnikiem powszechnie wykorzystywanym w przemyśle. Krzem i technologia krzemowa odgrywają kluczową rolę we współczesnej mikroelektronice. Stosowane są m.in. do wytwarzania diod, tranzystorów oraz wafli krzemowych służących do produkcji układów scalonych [20].

Sama krzemionka także znajduje zastosowanie w elektronice, bowiem w technologii półprzewodnikowej istotną rolę odgrywają warstwy dielektryczne, które otrzymuje się zwykle z SiO₂ oraz azotku krzemu Si₃N₄. Warstwy dielektryczne są tak samo niezbędne do produkcji układów scalonych, jak sam półprzewodnik i łącząca je metalizacja. Służą do izolowania aktywnych obwodów oraz mechanicznej i chemicznej ochrony całego układu. Są również szeroko stosowane w produkcji elementów niezbędnych do funkcjonowania obwodów, takich jak kondensatory i tranzystory MOS. Ze względu na niską przewodność elektryczną i wysoką przewodność cieplną, dwutlenek krzemu jest powszechnie wykorzystywanym materiałem dielektrycznym. Jego właściwości fizyko-chemiczne w temperaturze pokojowej zestawiono w tabeli 2.3.

Zalety dwutlenku krzemu spowodowały, że zaczął być on również wykorzystywany jako domieszka w kompozytach polimerowych. Krzemionką domieszkowane są m.in. żywice epoksydowe [22, 58, 88, 102, 115, 133, 139, 141, 151, 189, 220, 230, 238, 256, 257, 269, 273], polipropylen [154, 205], polietylen sieciowany [101, 237], polietylen o niskiej gęstości LDPE [29, 142, 247]. SiO₂ wskazuje się jako jednego z najlepszych kandydatów do modyfikacji właściwości materiałów ze względu na jego dobre właściwości mechaniczne (sztywność, wytrzymałość, twardość), odporność chemiczną, stabilność w szerokim zakresie temperatur, a także dostępność i stosunkowo niski koszt [75].

Zaobserwowano, że domieszkowanie dwutlenkiem krzemu może prowadzić do poprawy właściwości mechanicznych kompozytu [205, 220], przy czym jest to tendencja obserwowana jedynie do pewnej wartości progowej wt%. W badaniach kompozytów na bazie żywicy epoksydowej wykazano, że wytrzymałość na zginanie i odporność na pękanie pod wpływem

obciążenia dynamicznego poprawia się dla zawartości SiO₂ do 4 wt%, a powyżej tej wartości wytrzymałość zmniejsza się [22].

Właściwość	SiO ₂
Struktura	amorficzna
Gęstość (g/cm ³)	2,27
Stała dielektryczna	3,9
Wytrzymałość dielektryczna (V/cm)	107
Przerwa energetyczna W_g (eV)	9
Pasmo absorpcyjne podczerwieni (µm)	9,3
Temperatura topnienia (°C)	1700
Gęstość molekularna (cm ³)	$2,3 \cdot 10^{22}$
Masa cząsteczkowa	60,08
Współczynnik załamania	1,46
Rezystywność (Ω·cm)	$10^{14} - 10^{16}$
Ciepło właściwe (J/g·°C)	1,0
Przewodność cieplna (W/cm·K)	0,014
Współczynnik wyrównania temperatur (cm ² /s)	0,006
Rozszerzalność cieplna (°C ⁻¹)	5,0.10-7

Tabela 2.3. Właściwości fizyko-chemiczne SiO₂ [233]

Wskazuje się, że dodatek nano-SiO₂ może poprawiać odporność materiału bazowego na działanie wyładowań niezupełnych [133, 139, 237]. Ponadto, domieszkowane próbki nawet po procesie starzenia przez 500 h, w testach przyspieszonego starzenia, wykazywały wyższą wytrzymałość na przebicie AC w porównaniu z czystą żywicą epoksydową [139]. Pozytywny wpływ na wytrzymałość elektryczną odnotowano także w innych badaniach [102, 151, 256, 257, 273]. Wytrzymałość elektryczna wzrastała przy niskiej zawartości procentowej nanowypełniaczy. Gdy procentowy udział krzemionki przekraczał 5 wt% wytrzymałość elektryczna obniżała się w porównaniu z wytrzymałością próbki wykonanej z czystej żywicy epoksydowej [102]. W pracy [256] stwierdzono natomiast najwyższy wzrost wytrzymałości dla próbek domieszkowanych 2 wt% nano-SiO₂.

Dodatek nanowypełniacza SiO₂ może również ograniczać zjawisko trackingu (czyli powstawania na powierzchni dielektryka organicznego nieodwracalnych zmian degradacyjnych, mających postać nieregularnych, zweglonych ścieżek przewodzących), powodowanego przez wyładowania powierzchniowe (pełzne). Potwierdziły to badania, w których do układu elektrod ostrze-płaszczyzna przyłożonego do powierzchni kompozytu doprowadzano impulsy napięcia 30 kV o szerokości 1 ms [273]. W efekcie, zaobserwowano wydłużenie czasu do przeskoku powierzchniowego oraz ograniczenie wyładowań scyntylacyjnych w próbkach domieszkowanych do 3 wt% nanocząstkami SiO2. Przy wyższym udziale domieszki czas do uszkodzenia był skracany, a ograniczający wpływ nanowypełniacza na wyładowania był słabszy. Optymalne właściwości wykazywała próbka o zawartości 3 wt% nano-SiO₂, odznaczając się wyraźnym wzrostem wytrzymałości w stosunku do czystej żywicy epoksydowej. W innych badaniach zaobserwowano również, że dodatek mikro- i nano-SiO₂ zwiększa odporność materiału na drzewienie elektryczne [244, 269]. Wynika to prawdopodobnie z poprawy stabilności termicznej i wzrostu przewodności cieplnej, a także efektów ograniczania wstrzykiwania i ruchu ładunków w wyniku wzrostu polaryzacji międzywarstwowej, energii aktywacji polimeru bazowego i średniej głębokości poziomów pułapkowych. Z tych samych powodów nanocząstki SiO₂ mogą przyczyniać się do ograniczania obecności ładunku przestrzennego w kompozycie. Efekty międzyfazowe, powstałe na skutek ich obecności, powodują bowiem pojawienie się w matrycy polimerowej głębokich pułapek energetycznych, które zmniejszają ruchliwość μ nośników ładunku. Ogranicza to gromadzenie się i migrację ładunków. Ponadto stwierdzono, że dodatek nanocząstek SiO₂ może powodować, że rozkład pola elektrycznego w nanokompozytach będzie bardziej równomierny, a jego zniekształcenia będą zmniejszone [58, 101].

Domieszkowanie dwutlenkiem krzemu wpływa na modyfikację wartości przenikalności dielektrycznej ε_r oraz współczynnika strat dielektrycznych tg δ . W zależności od względnej zawartości nanowypełniacza przenikalność dielektryczną można zwiększać lub zmniejszać, w porównaniu do wartości dla materiału niedomieszkowanego [29, 142, 189, 230, 247, 257]. Badania w tym zakresie wymagają poszerzenia i odpowiedniej interpretacji z uwzględnieniem parametrów również innych składników poddanych testom nanokompozytów, jak i procesów ich wytwarzania. Przykładowo, dodatek 3 wt% nano-SiO₂ o zbliżonym rozmiarze cząstek (15 nm i 20 nm) prowadzi do wyraźnego zmniejszenia [230] lub jedynie nieznacznego zwiększenia w pewnym zakresie częstotliwości [189] wartości ε_r w stosunku do wartości dla czystej żywicy epoksydowej. Straty dielektryczne są natomiast niemal w każdym przypadku zwiększone wraz ze wzrostem zawartości domieszki [88, 130, 142, 189, 257].

2.4.4. Tritlenek diglinu Al₂O₃

Tritlenek diglinu Al₂O₃, nazywany zwykle tlenkiem glinu, jest nieorganicznym związkiem chemicznym z grupy tlenków, w którym glin występuje na III stopniu utlenienia. Ze względu na swoje unikalne właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak wysoka twardość i stabilność termiczna, Al₂O₃ znajduje bardzo liczne zastosowania w przemyśle. Występuje on w wielu odmianach polimorficznych, m.in. α , β , γ , δ , θ , przy czym najpopularniejszymi i najszerzej wykorzystywanymi są α -Al₂O₃ oraz γ -Al₂O₃ [26, 177].

Odmiana α -Al₂O₃, znana również jako korund, charakteryzuje się najwyższą termodynamiczną stabilnością spośród różnych faz krystalicznych. Typowy proces przejścia fazowego można opisać jako: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃, a ostateczne przejście do α -Al₂O₃ zwykle wymaga wysokiej temperatury kalcynacji, ok. 1100-1200 °C [150, 171].

Pod względem chemicznym, α-Al₂O₃ cechuje się znaczną stabilnością i niską reaktywnością wobec kwasów i alkaliów. Wyróżnia go wysoka wytrzymałość i odporność na zużycie. Odznacza się dużą twardością, wynoszącą 9 w skali Mohsa. Temperatura topnienia α-Al₂O₃ przekracza natomiast 2000°C. Wybrane właściwości fizyko-chemiczne zostały zestawione w tabeli 2.4.

Wysoka twardość, dobre właściwości dielektryczne i termiczne sprawiają, że korund jest materiałem szeroko wykorzystywanym dla celów przemysłowych. Znajduje zastosowanie jako składnik materiałów ściernych, składnik materiałów ogniotrwałych, używanych w przemyśle metalurgicznym, hutniczym i koksowniczym, a także jako materiał do produkcji izolatorów elektrycznych czy też wytwarzania ceramiki technicznej. Jest także używany do bezpośredniego wytwarzania metalicznego glinu [26, 177].

Z uwagi na relatywnie wysoką przewodność cieplną i dużą rezystywność skrośną, Al₂O₃ jest często stosowany do wytwarzania kompozytów polimerowych o dobrych właściwościach przewodzenia ciepła i izolacji elektrycznej [171]. Tlenkiem glinu domieszkowane są m.in.

żywica epoksydowa [19, 61, 98, 134, 137, 138, 145, 214, 217, 222, 223, 266, 272], polietylen o niskiej gęstości [169, 243, 260], poliimid [136, 143, 274] oraz kauczuk silikonowy [263].

Właściwość	α-Al ₂ O ₃
Gęstość (g/cm ³)	3,97
Stała dielektryczna	9
Wytrzymałość dielektryczna (kV/mm)	10-35
Rezystywność (Ω·cm)	1014
Przerwa energetyczna W_g (eV)	8,6
Temperatura topnienia (°C)	2040
Przewodność cieplna (W/m·K)	30
Rozszerzalność cieplna (°C ⁻¹)	7,5.10-6
Twardość w skali Mohsa	9
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	400
Sprężystość (moduł Younga) (GPa)	350

Tabela 2.4. Właściwości fizyko-chemiczne α-Al₂O₃ [136, 188, 211]

W licznych badaniach zaobserwowano, że domieszkowanie Al₂O₃ może przyczyniać się do poprawy właściwości mechanicznych kompozytów [19, 169, 263]. Wyniki pracy [169] wykazały, że czysty LDPE posiada niższą wytrzymałość na rozciąganie i niższy moduł sprężystości w porównaniu z jego kompozytami z dodatkiem Al₂O₃. Najwyższą wytrzymałością na rozciąganie, wynoszącą 15,52 MPa, charakteryzowała się próbka z 4 wt% Al₂O₃. Próbki były również elastyczne przy tej zawartości domieszki, z modułem sprężystości na poziomie 180,8 MPa. Wyższa zawartość wypełniacza (6 wt% Al₂O₃) skutkowała obniżeniem wytrzymałości na rozciąganie, modułu sprężystości i twardości kompozytu, co przypisano aglomeracji domieszki przy jej większych ilościach w materiale bazowym.

Podobną tendencję zaobserwowano w badaniu [19], w którym nanokompozyty Al₂O₃ wykazywały zwiększoną wytrzymałość na zginanie i udarność w porównaniu z próbkami z czystej żywicy epoksydowej. Ponadto, wprowadzenie nanocząstek Al₂O₃ przy niskich wartościach vol% do matrycy epoksydowej skutkowało znacznym zmniejszeniem współczynnika zużycia i współczynnika tarcia. Najkorzystniejsze właściwości mechaniczne zaobserwowano dla 1 vol% nanocząstek Al₂O₃. Poprawa taka nie była jednak obserwowana dla 3 vol% Al₂O₃, ze względu na występującą już aglomerację cząstek.

Uważa się, że domieszkowanie Al₂O₃ może ograniczać rozwój wyładowań niezupełnych [136, 137, 138], blokować wzrost drzewienia elektrycznego [134, 260] i zwiększać odporność polimerów na przebicie [61, 266]. W pracy [138] badano wytrzymałość na przebicie przy napięciu AC oraz ograniczanie powierzchniowych wyładowań niezupełnych. Wszystkie próbki domieszkowane nano-Al₂O₃ wykazały poprawę wytrzymałości elektrycznej. Warto jednak zaznaczyć, że próbki wykonano jedynie dla niskiej zawartości wypełniacza, 1 wt%. Dla tych próbek zaobserwowano także istotne zmniejszenie wartości prądów powierzchniowych oraz liczby powstających wyładowań niezupełnych przy napięciu 5 kV w porównaniu z próbkami z czystej żywicy epoksydowej. W pracy [266] także zaobserwowano wyraźną poprawę wytrzymałości elektrycznej kompozytu epoksydowego zawierającego 1 wt% nano-Al₂O₃, jednak efekt ten słabł już przy zawartości 3 wt%.

W badaniu [137] zwrócono uwagę na istotną rolę rozmiaru nanocząstek. Stwierdzono, że nanokompozyty Al₂O₃ na bazie żywicy epoksydowej cechują się większą odpornością na

wyładowania niezupełne niż mikrokompozyty. Wskazano również, że dodatek nanodomieszki może być dobrym sposobem dla zwiększenia wytrzymałości elektrycznej modyfikowanych mikrocząstkami kompozytów epoksydowych.

Dodatek Al₂O₃ do matrycy polimerowej wpływa na zmianę parametrów dielektrycznych, względną przenikalność elektryczną i współczynnik strat dielektrycznych [98, 145, 169, 217, 222, 223, 263, 274]. Zaobserwowano, że przy niskich zawartościach nanowypełniacza wynoszących 0,1%, 0,5% i 1%, względna przenikalność elektryczna osiąga niższe wartości niż w przypadku niemodyfikowanego epoksydu. Dopiero przy 5% nanowypełniacza wartość przenikalności względnej była wyższa niż dla próbki wykonanej z czystej żywicy. Oznacza to, że dodatek Al₂O₃ do pewnej ilości progowej może ograniczać procesy polaryzacji w kompozytach. Jednocześnie nie zaobserwowano znaczących zmian w przebiegach tanδ, zarówno między poszczególnymi zawartościami domieszki, jak i w porównaniu z czystą żywicą [222, 223]. Prace [145, 169, 217] przedstawiają jednak inne efekty zastosowania nanowypełniacza Al₂O₃. Zarówno względna przenikalność elektryczna, jak i współczynnik strat dielektrycznych, osiągają większe wartości niż w przypadku czystej żywicy epoksydowej. Wartości ε_r oraz tanδ wzrastają wraz ze wzrostem zawartości domieszki w kompozycie [169, 274].

2.4.5. Tytanian baru BaTiO₃

Tytanian baru BaTiO₃ jest jednym z najpowszechniej wykorzystywanych ferroelektryków. W ferroelektrykach oprócz mechanizmów polaryzacji charakterystycznych dla zwykłych dielektryków (takich jak polaryzacja elektronowa, jonowa i dipolowa), występuje również mechanizm związany ze strukturą domenową.

Ferroelektryki są jednocześnie piezoelektrykami i piroelektrykami. Piezoelektryki reagują na naprężenia mechaniczne, co generuje polaryzację elektryczną proporcjonalną do przyłożonego naprężenia. Do piezoelektryków należą też materiały, w których polaryzacja powstaje samoistnie, bez obecności zewnętrznego pola elektrycznego czy naprężeń mechanicznych. Polaryzację taką nazywany polaryzacją spontaniczną P_S , a materiały dielektrykami polarnymi lub piroelektrykami. Cechą charakterystyczną piroelektryków jest liniowa zależność między zmianą polaryzacji dP_S a wywołującą ją zmianą temperatury dT. W przypadku ferroelektryków polaryzacja spontaniczna nie występuje w całym, a jedynie w pewnym zakresie temperatur [13, 37, 155, 227].

Po przekroczeniu temperatury krytycznej, nazywanej temperaturą Curie T_c , ferroelektryk traci swoją polaryzację spontaniczną, przechodząc ze stanu ferroelektrycznego do stanu paraelektrycznego. Proces ten wynika ze zniszczenia uporządkowania momentów dipolowych pod wpływem ruchów cieplnych. Poniżej temperatury Curie T_c , w stanie ferroelektrycznym, w materiale tworzą się autonomiczne obszary, zwane domenami, w których polaryzacja spontaniczna ma ten sam kierunek, różniący się od kierunku polaryzacji spontanicznej sąsiednich domen. Domeny oddzielone są ścianami domenowymi i mogą przemieszczać się wewnątrz kryształu. W odróżnieniu od dielektryków liniowych, dla których przenikalność elektryczna jest liniową funkcją pola elektrycznego, ferroelektryki wykazują poniżej temperatury Curie nieliniową zależności polaryzacji elektrycznej. Efekt ten reprezentowany jest pętlą histerezy dielektrycznej [13, 37]. Temperatura Curie tytanianu baru BaTiO₃ wynosi ~130°C. Rysunek 2.23 przedstawia zniekształcenia komórek elementarnych tytanianu baru w różnych temperaturach. Powyżej temperatury Curie komórka elementarna jest sześcienna (*cubic*), natomiast poniżej niej jest lekko zniekształcona, do postaci tetragonalnej (*tetragonal*) z momentem dipolowym wzdłuż kierunku *c*. W wyniku tej deformacji w komórce krystalicznej wytwarza się elektryczny moment dipolowy, a układ przechodzi ze stanu paraelektrycznego w stan ferroelektryczny. Pozostałe przemiany zachodzą w temperaturach 0°C i -90°C. Poniżej 0°C komórka elementarna jest rombowa (*orthorhombic*) z osią biegunową równoległą do przekątnej ściany, a poniżej -90°C jest romboedryczna (*rhombohedral*) z osią biegunową wzdłuż przekątnej wielościanu. Zniekształceniom komórek pod wpływem poszczególnych temperatur towarzyszą zmiany polaryzacji spontanicznej i wartości przenikalności elektrycznej (rys. 2.24) [13, 155, 168].



Rys. 2.23. Zniekształcenia komórek elementarnych BaTiO₃ pod wpływem temperatury [155]



Rys. 2.24. Względna przenikalność elektryczna monokrystalicznego BaTiO₃ mierzona w kierunkach *a* oraz *c* w funkcji temperatury [155]

Tytanian baru BaTiO₃ jest chętnie wykorzystywany w elektronice ze względu na wysoką wartość stałej dielektrycznej. Stała dielektryczna BaTiO₃ w punkcie Curie może osiągnąć wartość szczytową wynoszącą nawet ok. 10.000. Wartości te zmniejszają się jednak wraz ze spadkiem temperatury. Na wartość stałej dielektrycznej BaTiO₃ w różnych fazach istotny wpływ ma również wielkość ziarna. Pomiary stałej dielektrycznej w funkcji temperatury

zaprezentowane w pracy [108] wykazały, że stała dielektryczna jest zależna od wielkości ziarna w stanie ferroelektrycznym i niemal niezależna od wielkości ziarna w stanie paraelektrycznym. W fazach ferroelektrycznych rombowej i romboedrycznej przenikalność szybko maleje wraz ze spadkiem temperatury, gdy wielkość ziarna jest mniejsza niż 3 μm.

Od wielu lat obserwuje się wyraźne zainteresowanie badaniami nad właściwościami materiałów polimerowych domieszkowanych BaTiO₃. Domieszkowane są m.in. żywice epoksydowe [30, 46, 59, 117, 144, 175, 250, 258, 265], polietylen o niskiej gęstości LDPE [79], polietylen sieciowany XLPE [1], polipropylen PP [240], polifluorek winylidenu PVDF oraz poliimid PI [65]. Materiały kompozytowe składające się z ceramiki ferroelektrycznej i polimerów wzbudziły wiele uwagi zwłaszcza w elektronice. Wskazuje się na ich potencjalne zastosowanie w kondensatorach nowego typu, o niewielkiej wadze, niewielkich rozmiarach i niskich kosztach, co jest niezwykle istotne z uwagi na dążenie do miniaturyzacji komponentów [30, 144]. Wprowadzenie BaTiO₃ do matrycy polimerowej może zwiększać stałą dielektryczną i podnosić wydajność cieplno-mechaniczną przy jednoczesnym zachowaniu relatywnie niskich strat dielektrycznych [30, 59, 144, 175, 250].

W pracy [250] wskazano, że wraz ze wzrostem ilości nanocząstek BaTiO₃ dodanych do matrycy epoksydowej wzrasta przewodność cieplna materiału. Zaobserwowano także, że wraz ze wzrostem ilości wypełniacza wzrasta również wytrzymałość elektryczna. W innych badaniach również zaobserwowano wzrost wytrzymałości na przebicie, jednak był to efekt występujący jedynie do pewnej wartości progowej [1]. Największy wzrost wytrzymałości na przebicie uzyskano dla 3 wt% BaTiO₃ (37 kV/mm) w stosunku do czystego polietylenu sieciowanego (35 kV/mm). Próbki z zawartością 3 wt% BaTiO₃ charakteryzowały się także najlepszym ograniczaniem obecności ładunku przestrzennego.

Na podstawie wyników przestawionych w [175, 250, 265] można stwierdzić, że wartości przenikalności elektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych zwiększają się wraz z ilością nanowypełniacza. Jednak, mimo że przenikalność kompozytów ceramicznopolimerowych jest zwykle wyższa niż matrycy polimerowej, to wciąż jest ona stosunkowo niska w porównaniu do ceramicznego wypełniacza. Słaba łaczność fazy ceramicznej jest uważana za jedną z przyczyn tego zjawiska. Kluczowe znaczenie ma tu sposób wykonania kompozytu i odpowiednia dyspersja domieszki w matrycy [30, 258]. W [265] najwyższą wartość względnej przenikalności elektrycznej osiągnięto dla żywicy epoksydowej domieszkowanej 25 vol% BaTiO₃. Przenikalność względna wynosiła wówczas 9.99, a współczynnik strat dielektrycznych 0.713 w zakresie częstotliwości od 8.2 do 12.5 GHz. Dla porównania przenikalność względna czystej żywicy epoksydowej wynosiła w tym samym zakresie częstotliwości 3.092, a współczynnik strat dielektrycznych wynosił 0.141. Według danych z pracy [175], istnieje pewne krytyczne stężenie BaTiO₃ wynoszące 10 wt% (w prezentowanym badaniu przenikalność względna dla 10 wt% BaTiO₃ wynosiła ok. 7.35 w 100 kHz). Poniżej tej zawartości względnej nanowypełniacza wartości przenikalności elektrycznej nanokompozytów rosną szybko w całym zakresie częstotliwości, jednak po przekroczeniu tej wartości wypełnienia przenikalność wzrasta już tylko nieznacznie. Na podstawie badań przedstawionych w [65], rozmiar cząstek ma istotny wpływ na właściwości dielektryczne kompozytów. Stwierdzono, że mniejsze cząstki BaTiO3 powodują zwiększenie przenikalności dielektrycznej w niskiej częstotliwości, ponieważ mają większą powierzchnię w stosunku do objętości, sprzyjając polaryzacji międzyfazowej.

2.5. Wyzwania w obszarze nanodielektryków

2.5.1. Złożoność obszaru interfazy

Mimo licznych prac eksperymentalnych wskazujących na poprawę właściwości dielektrycznych nanomateriałów, potencjał nanodielektryków nie został jeszcze w pełni wykorzystany, a dotychczasowe osiągnięcia w niektórych aplikacjach nie są satysfakcjonujące [180, 278].

Mechanizmy warunkujące procesy fizykochemiczne zachodzące w nanokompozytach wciąż nie są w pełni zrozumiałe i zdefiniowane. Jednym z powodów jest złożoność występująca w obszarze interfazy oraz podczas interakcji zachodzących pomiędzy nanocząstkami a bazową matrycą polimerową. Wynika z tego duża trudność w ich przedstawieniu za pomocą jednego, ogólnego modelu teoretycznego. Wskazuje się na potrzebę poszukiwania nowych modeli interfazy, które będą jak najbardziej zbliżone do stanu rzeczywistego i umożliwią predykcję właściwości nanokompozytów. Głównym celem jest zatem wyjaśnienie fundamentalnych zależności między strukturą nanokompozytu a jego właściwościami [5, 123, 180, 278].

Aby móc opracować kolejne modele, niezbędne są również nowe techniki badań interfazy, które przyczynią się do dokładniejszego opisania i zrozumienia tego obszaru. Takimi technikami mogą być: mikroskopia sił elektrostatycznych (EFM) i mikroskopia sił atomowych (AFM). Przykładowo, w badaniu [213] zaproponowano eksperymentalną metodę sondowania obszaru interfazy w nanokompozytach wykorzystująca EFM w połączeniu z techniką obliczeniową do oszacowania stałej dielektrycznej i grubości interfazy wokół pojedynczych nanocząstek BaTiO₃ w żywicy epoksydowej. W efekcie stwierdzono, że stała dielektryczna interfazy wynosi 30, a jej grubość oszacowano na 15 do 30 nm. W pracy [182] przeprowadzano z kolei symulacje numeryczne metodą dynamiki molekularnej (MD) na przykładzie nanokompozytów z polietylenu domieszkowanego złotem. Analiza wykazała, że łańcuchy polimerowe, które są bardzo blisko nanocząstki Au mają znacznie wolniejszą dynamikę orientacyjną. Czas relaksacji w tym obszarze był ok. 10 razy dłuższy niż w masie czystego polietylenu. Zgodne z oczekiwaniami, łańcuchy PE stają się bardziej ruchliwe w miarę oddalania od nanocząstki, a osiągają poziom zbliżony do czystego PE w odległości ok. 2,5 nm od środka nanocząstki Au.

Pomimo postępów mających przybliżyć nas do poznania mechanizmów zachodzących w nanokompozytach, istnieje wyraźna potrzeba dalszych badań, dotyczących zgłębiania złożoności obszaru interfazy, co podkreślają również obie wspomniane publikacje [182, 213].

2.5.2. Problem dyspersji nanocząstek w matrycy bazowej

Ważnym aspektem dążenia do pełnego wykorzystania potencjału nanokompozytów są takie metody ich wytwarzania, które umożliwią jak najbardziej równomierne rozproszenie nanocząstek wypełniacza w polimerze bazowym. Im lepsza jest dyspersja nanocząstek w matrycy polimerowej (bez ich aglomeracji), tym większy jest udział i wpływ interfazy. W konsekwencji możliwe jest uzyskanie finalnego nanokompozytu o istotnie zmienionych (dopasowanych do potrzeb) właściwościach [5, 75, 180].

Jednym ze sposobów poprawy dyspersji nanocząstek jest funkcjonalizacja ich powierzchni, co ma na celu zmniejszenie energii powierzchniowej i poprawę kompatybilności z matrycą polimerową. Modyfikacja powierzchni może być przeprowadzona m.in. za pomocą środków powierzchniowo-czynnych, makromolekuł adsorbowanych na powierzchni nanocząstki czy środków sprzęgających, tworzących wiązania chemiczne z atomami powierzchni nanocząstki [5, 75]. Do nanocząstek tlenkowych w nanokompozytach epoksydowych zwykle wykorzystywane są krzemianowe środki sprzęgające [110, 220, 272]. Choć funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek jest atrakcyjną techniką, to jest ona jednak kosztowna i pracochłonna w porównaniu z zastosowaniem nanocząstek niesfunkcjonalizowanych [75].

Liczne publikacje wskazują, że uzyskanie zadowalającego rozproszenia nanocząstek można osiągnąć poprzez takie techniki dyspersji jak: mieszanie mechaniczne (ang. *mechanical stirring*) [112, 143, 163], mieszanie w stanie stopionym (ang. *melt blending*) [167, 243, 254], mieszanie ultradźwiękowe (ang. *ultrasonic mixing*) [22, 116, 152], mieszanie magnetyczne (ang. *magnetic stirring*) [88, 141] lub też połączenie różnych, wybranych metod [95].

Pomimo mnogości sposobów wytwarzania nanokompozytów, mają one wady, które sprawiają, że zapewnienie równomiernej dyspersji nanowypełniaczy w matrycy polimerowej wymaga uwagi i doświadczenia praktycznego. Przykładowo, zbyt długotrwałe mieszanie mechaniczne może co prawda poprawić rozproszenie nanocząstek wypełniacza, ale może również prowadzić do degradacji polimeru bazowego z powodu zbyt dużej ilości wytworzonego podczas mieszania ciepła. Z kolei możliwość użycia ultradźwięków jest uzależniona od lepkości mieszanek, która ogranicza ich wykorzystanie jedynie do polimerów o niskiej lepkości [123, 236]. Z tych względów, wciąż poszukiwane są w pełni skuteczne i równocześnie uniwersalne techniki dyspersji nanocząstek w matrycy polimerowej, umożliwiające łatwe wykonanie nanokompozytów i zapewniające akceptowalny koszt ich produkcji.

2.5.3. Niejednoznaczność wyników badań

Badania dotyczące nanodielektryków kompozytowych, prowadzone od nieco ponad 20 lat, pozwoliły na zgromadzenie obszernej, ale bardzo rozproszonej bazy danych. Istnieje oczywiście potencjał do ponownego wykorzystania tych informacji w celu opracowania wytycznych dotyczących projektowania nanomateriałów i estymowania ich właściwości, jednak pełna realizacja takiego zadania wiąże się z dużymi trudnościami. Większość wyników pomiarowych jest raportowana bez jednolitego standardu zapisu informacji pod względem terminologii, formatu danych, a także określenia stopnia ich szczegółowości, kompletności i dokładności. Sprawia to zasadniczą trudność w jednoznacznym formułowaniu wniosków ogólnych [209, 276]. Należy również zauważyć, że publikowane wyniki badań, w zakresie wartości parametrów elektrycznych nanokompozytów, często wydają się być niespójne, a nawet wzajemnie przeciwstawne [172].

Przykładem różnic w wynikach pomiarów mogą być prace [222] i [217], w których żywicę epoksydową domieszkowano nanocząstkami Al₂O₃. W pracy [222] wykorzystywano cząstki o średnim rozmiarze 45 nm i zawartości domieszki 0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt% oraz 5 wt% w matrycy epoksydowej. Stwierdzono, że wytworzone nanokompozyty wykazują niższe wartości przenikalności elektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Jedynie próbki wypełnione 5 wt% zawartością nanocząstek wykazywały wyższą przenikalność od niewypełnionego polimeru. Z kolei na podstawie wyników przedstawionych w [217], gdzie żywicę epoksydową domieszkowano cząstkami o średnim rozmiarze 60 nm i zawartości domieszki 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%, 1 wt%, 3 wt% oraz 5 wt% wykazano, że w każdym z rozważanych przypadków wartość przenikalności była wyższa niż w przypadku

czystej żywicy epoksydowej. Interpretacja tych wyników wymaga szczegółowej znajomości parametrów wszystkich składników wytworzonych kompozytów oraz procesów ich produkcji. Dopiero wówczas możliwa jest dogłębna analiza wpływu niewielkiej różnicy w rozmiarze nanocząstek na istotnie inny wynik końcowy, w zakresie wartości przenikalności elektrycznej.

Analizując wyniki dotyczące wytrzymałości elektrycznej nanokompozytów, otrzymane rezultaty również nie zawsze sa jednoznaczne i łatwe do interpretacji. W badaniach opisanych w publikacji [92], żywicę epoksydową domieszkowano nanocząstkami SiO₂ o średnim rozmiarze 20 nm i wypełnieniu kompozytu 3 wt%. Wykazano, że dodatek nanowypełniacza obniża wytrzymałość elektryczną materiału (29,7 kV/mm) w porównaniu z czystą żywicą epoksydową (30,8 kV/mm). Zaznaczono jednak, że statystycznie różnica ta może być uznana za marginalną. Z kolei, w pracy [139] przedstawiono wyniki badań, w których żywicę epoksydową domieszkowano SiO₂ o średnim rozmiarze cząstek między 7 nm a 30 nm i z wypełnieniem kompozytu równym 1 wt% lub 2 wt%. Na podstawie prób napięciowych stwierdzono, że dodatek nanocząstek wyraźnie poprawia wytrzymałość na przebicie kompozytu (33,7 kV/mm dla 1 wt% oraz 34,6 kV/mm dla 2 wt%), w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej (32,45 kV/mm). W innych badaniach [256], dla żywicy epoksydowej domieszkowanej nanocząstkami SiO₂ o średnim rozmiarze 30 nm, także uzyskano najwyższą wartość wytrzymałości elektrycznej dla próbek domieszkowanych 2 wt% SiO₂ (64,11 kV/mm). Jednak nawet wyższe wypełnienie kompozytu nanowypełniaczem dało wzrost wytrzymałości (63,20 kV/mm dla 4 wt% oraz 60,50 kV/mm dla 6 wt%), w porównaniu do próbek wykonanych z czystej żywicy epoksydowej (58,87 kV/mm).

Analizując wskazane przykłady można stwierdzić, że wyniki uzyskane w różnych badaniach bywają rozbieżne, co utrudnia interpretację wpływu parametrów nanocząstek na właściwości dielektryczne kompozytów epoksydowych. Przyczyną dla tak zróżnicowanych charakterystyk właściwości nanodielektryków mogą być różnice w procesach ich wytwarzania oraz różnice w parametrach stosowanych nanokomponentów (inny proces produkcji, różnice kształtu i rozmiaru nanocząstek lub rodzaju obróbki ich powierzchni, itd.) [172]. Ponadto, istotny wpływ na właściwości nanokompozytu ma jego materiał bazowy, czyli zastosowana żywica epoksydowa. W tym przypadku, różnice właściwości finalnego produktu mogą być powodowane różnicami w składzie chemicznym lub zastosowaniem różnych utwardzaczy.

Obserwowane różnice w wynikach badań powodują, że rozwój w obszarze nowych materiałów nanodielektrycznych wymaga dalszych prac dla określenia wpływu poszczególnych składników i czynników procesowych na ich parametry. Szczególnie cenne są badania eksperymentalne skoncentrowane na konkretnym materiale bazowym oraz nanodomieszkach o dobrze zdefiniowanych parametrach. Takie działania pozwolą na dokonywanie szczegółowych analiz porównawczych właściwości wytworzonych nanokompozytów oraz formułowanie wniosków ogólnych, dotyczących wpływu nanowypełniaczy na ich parametry materiałowe.

2.6. Funkcjonalne materiały gradientowe

Funkcjonalne materiały gradientowe FGM (ang. *Functionally Graded Material*) są szczególnym rodzajem materiałów kompozytowych. Obecnie znajdują one liczne zastosowania w niemal wszystkich dziedzinach techniki. Wykorzystywane są w przemyśle lotniczym, kosmicznym, motoryzacyjnym, maszynowym, elektronice i medycynie [147, 218]. Znajdują też lub mogą znaleźć ważne zastosowania w obszarze inżynierii wysokich napięć, związanym z optymalizacją konstrukcji wysokonapięciowych układów izolacyjnych.

Struktury materiałowe większości układów elektroizolacyjnych są podczas eksploatacji poddawane różnego rodzaju naprężeniom anizotropowym. Przykładowo, może to być silnie niejednorodne pole elektryczne *E* w obszarach otaczających elektrody o dużej krzywiźnie, które powodują istotny wzrost jego wartości. Może to być także naprężenie mechaniczne, powodowane niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej poszczególnych materiałów, tworzących układ izolacyjny o strukturze warstwowej. Odpowiedzią na tego typu problemy może być stosowanie struktur materiałowych, w których co najmniej jeden parametr, np. przenikalność elektryczna lub rezystywność, zmienia się gradientowo [44, 56, 191, 264]. Na rysunku 2.25 przedstawiono przykładowe rozkłady cząstek wypełniacza w bazowym materiale polimerowym i wpływ ich lokalnej gęstości na zmianę wartości składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej ε ', na długości *d* próbki [56].

Idea konstrukcji struktury materiałów gradientowych polega na zapewnieniu płynnej zmiany wartości określonego parametru lub parametrów w obszarze zlokalizowanym pomiędzy sąsiednimi warstwami lub elementami układu. Rozwiązanie takie pozwala wyeliminować lub przynajmniej złagodzić problemy naprężeniowe związane z nagłą, skokową zmianą właściwości materiałowych w obszarach granicznych. Stopniowa, kontrolowana zmiana eliminuje niepożądane efekty związane z nieciągłością wartości parametru oraz umożliwia lepsze dostosowanie projektu układu do przewidywanych warunków jego eksploatacji.





c) kompozyt polimerowy o gradientowym rozkładzie cząstek (materiał gradientowy)

Dla wytwarzania i modyfikowania właściwości funkcjonalnych materiałów gradientowych stosowane są różne metody i technologie, m.in.:

- metoda laminowania [118, 275];
- metoda odlewania 'warstwa po warstwie' [135];
- metoda wykorzystująca działanie siły odśrodkowej [157, 183];
- metoda separacji grawitacyjnej [160];
- metoda magnetoforezy [161];
- metoda elektroforezy [56, 132].

Każda z wymienionych metod charakteryzuje się pewnymi wyzwaniami oraz fizykalnymi i technicznymi ograniczeniami jej stosowania. Metoda laminowania nie zapewnia jednorazowego, integralnego formowania układu izolacyjnego, co może potencjalnie prowadzić do powstawania defektów na styku różnych materiałów (np. lokalne rozwarstwienia lub pustki gazowe). W metodzie wirowania, ze względu na charakter oraz zależną od położenia wartość działającej siły odśrodkowej, gradient gęstości domieszki zmienia się proporcjonalnie do kwadratu odległości od osi wirowania ($\propto r^2$). Im większa odległość od osi wirowania (większy promień *r*), tym większa zmiana wartości gradientu w materiale. Wyklucza to stosowanie tej metody w przypadkach projektów izolacji wymagających innego rozkładu cząstek. Przy separowaniu grawitacyjnym brak jest pełnej kontroli nad rozkładem gęstości cząstek oraz ich finalnym gradientem, duże jest również prawdopodobieństwo jego nieregularności, szczególnie w przypadku stosowania materiałów o różnych gęstościach. Metoda magnetoforezy jest bardziej elastyczna, ale nie pozwala na realizację skomplikowanych projektów mechaniki obrotowej. Ponadto, konieczne w tej metodzie silne pole magnetyczne, którego rozkład byłby podobny do rozkładu pola elektrycznego, jest trudne do wytworzenia [216].

Efektywną metodą wytwarzania materiałów gradientowych może być metoda elektroforezy. Proces ten wykorzystuje zjawisko elektrokinetyczne, które polega na przemieszczaniu się naładowanych cząsteczek w cieczy lub żelu pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Metodę elektroforezy zaimplementowano do wytwarzania niewielkich próbek nanodielektryków gradientowych w pracach [53, 54, 55, 56, 216]. Również w badaniach, których wyniki są przedstawione w niniejszej rozprawie, zdecydowano się na zastosowanie tej metody do wytwarzania gradientowych rozkładów nanocząstek w próbkach kompozytowych przygotowanych na bazie żywicy epoksydowej.

2.6.1. Elektroforeza jako narzędzie wytwarzania FGM

Elektroforeza jest zjawiskiem elektrokinetycznym, polegającym na ruchu naładowanych cząstek pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego w ciekłym lub żelowym medium zawieszającym. Efektem tego zjawiska są procesy transportu ładunku i masy, prowadzące do lokalnej zmiany gęstości cząstek przemieszczanych w materiale bazowym (medium zawieszającym) siłami elektrycznymi [158, 207, 215]. Jak przedstawiono na rysunku 2.26, jeśli cząstka ma ładunek ujemny, wówczas pole elektryczne *E* wymusza jej ruch w kierunku anody (anaforeza), a gdy ładunek cząstki jest dodatni, wówczas cząstka migruje w kierunku katody (kataforeza).

Gdy cząstka o ładunku q znajduje się w polu elektrycznym E, wówczas na cząstkę umieszczoną w medium zawieszającym działa siła elektroforetyczna F_e równa:

$$F_e = qE \tag{2.1}$$

Parametrem opisującym zdolność cząstki obdarzonej ładunkiem q do ruchu, w danym medium zawieszającym, pod wpływem pola E, jest jej ruchliwość elektroforetyczna μ_{ep} , definiowana jako [35]:

$$\mu_{\rm ep} = \nu/E \tag{2.2}$$

gdzie:

v - prędkość z jaką naładowana cząstka przemieszcza się danym medium pod wpływem pola elektrycznego.



Rys. 2.26. Proces elektroforezy – cząstki poruszające się pod wpływem pola elektrycznego *E* w medium zawieszającym: a) anaforeza, b) kataforeza

Jeśli cząstka jest sferyczna, a działająca na nią siła elektroforetyczna jest równa sile tarcia, to uwzględniając prawo Stokesa, ruchliwość elektroforetyczną μ_{ep} można wyrazić za pomocą równania [35]:

$$\mu_{\rm ep} = \frac{q}{6\pi\eta r} = \frac{q}{3\pi\eta d} \tag{2.3}$$

gdzie:

η – lepkość medium zawieszającego,

r – promień cząstki,

d – średnica cząstki.

W klasycznym ujęciu opracowanym dla układów koloidalnych analizowany jest występujący pod wpływem zewnętrznego pola *E* ruch fazy rozproszonej (naładowane cząstki) w stosunku do fazy dyspersyjnej (medium zawieszające). Siła elektroforetyczna zależy wówczas od ładunku cząstki, natężenia pola elektrycznego, opóźnienia wywołanego warstwą dyfuzyjną (zgodnie z teorią podwójnej warstwy elektrycznej), przewodności cząstki i ośrodka, a także rozmiaru i kształtu cząstki [158, 207]. Gdy grubość podwójnej warstwy jest znacznie mniejsza niż rozmiar cząstki, uniwersalnym równaniem dla cząstek o dowolnej wielkości, kształcie i orientacji względem przyłożonego pola jest równanie Smoluchowskiego [132]:

$$v = \frac{\varepsilon_m \zeta E}{\eta} \tag{2.4}$$

gdzie:

 ε_m – przenikalność elektryczna medium zawieszającego, $\varepsilon_m = \varepsilon_r \varepsilon_0$,

 ε_r – stała dielektryczna medium zawieszającego,

 ε_0 – przenikalność elektryczna próżni (8,85·10⁻¹² F·m⁻¹),

 ζ – potencjał zeta.

Uwzględniając zależność (2.2), ruchliwość elektroforetyczną μ_{ep} można wówczas opisać następującą zależnością:

$$\mu_{ep} = \frac{\varepsilon_m \zeta}{\eta} \tag{2.5}$$

Podwójna warstwa elektryczna odgrywa istotną rolę w analizie zjawiska elektroforezy, bowiem oddziaływania z nią związane są jednymi z głównych mechanizmów warunkujących ruch cząstek. Teoria podwójnej warstwy, szerzej przedstawiona w podrozdziale 2.3.1 niniejszej rozprawy, wyjaśnia interakcję ładunków elektrycznych rozłożonych wokół cząstki zawieszonej w roztworze. Pierwszą warstwę stanowi warstwa jonów zaadsorbowanych do powierzchni cząstki, tworząc ładunek powierzchniowy. Ładunek ten jest równoważony przez jony o przeciwnym znaku. Część przeciwjonów może być bezpośrednio związana z powierzchnią cząstki, a część utworzy w pobliżu powierzchni warstwę dyfuzyjną. W tej warstwie jony mają większą mobilność. Gdy cząstka się porusza, jony w granicach podwójnej warstwy elektrycznej poruszają się wraz z nią, natomiast poza warstwą podwójną jony już nie poruszają się wraz z cząstką. Potencjał elektryczny na tej granicy jest nazywany potencjałem zeta ζ [11, 132, 216].

Elektroforeza znajduje liczne zastosowania w wielu obszarach nauki i techniki. Szeroko stosowana jest zwłaszcza w biologii, biochemii, genetyce i innych naukach przyrodniczych. Elektroforeza jest m.in. techniką analityczną stosowaną do rozdzielania złożonych mieszanin zawierających DNA, białka i inne substancje chemiczne lub biologiczne [83]. W procesach produkcyjnych materiałów szczególnie popularne jest osadzanie elektroforetyczne EPD (ang. *Electrophoretic Deposition*), umożliwiające wytwarzanie powłok na różnego rodzaju materiałach. Do podstawowych zalet tej metody należą: możliwość formowania powłok na obiektach o złożonej geometrii, równomierne rozłożenie powłoki, dobre pokrycie defektów powierzchni (zagłębień, nierówności), wysoka odporność wykonanych powłok na korozję oraz ich trwałość mechaniczna, co zapewnia dłuższą żywotność obrabianego produktu [40, 212].

Wykorzystanie elektroforezy do kształtowania rozkładów parametrów dielektrycznych, dla wytworzenia materiałów typu FGM na bazie nanokompozytów polimerowych, stanowi natomiast nowy kierunek badań, o dużym potencjale, co do praktycznych zastosowań metody. Dotychczas opublikowano jedynie nieliczne prace, dotyczące tego rodzaju zastosowania, w tym [53, 54, 56, 216]. W serii trzech połączonych tematycznie artykułów [53, 54, 56] zaproponowano i zweryfikowano doświadczalnie innowacyjne użycie metody elektroforezy dla wytworzenia próbek materiału kompozytowego o gradientowym rozkładzie przenikalności elektrycznej. Celem tych badań było uzyskanie możliwości sterowania rozkładem pola elektrycznego w części modułu energoelektronicznego. Aby osiągnąć ten efekt, w procesie elektroforetycznym dokonano modyfikacji koncentracji cząstek ceramiki SrTiO₂, stanowiących wypełniacz bazowej, termoutwardzalnej żywicy epoksydowej. Uzyskane efekty potwierdziły możliwość wytwarzania niewielkich rozmiarowo struktur FGM w tego typu aplikacjach, przy zastosowaniu elektroforezy. Równocześnie, autorzy skonkludowali, że dla potrzeb kontrolowanej modyfikacji przenikalności elektrycznej kompozytów epoksydowych konieczne są dalsze badania dotyczące zastosowania innych wypełniaczy, zwłaszcza tych o dużych wartościach przenikalności elektrycznej lub o nieliniowych charakterystykach, takich jak BaTiO₃, TiO₂, ZnO, SiC.

3

Materiały i zjawiska dielektryczne

3.1. Wstęp

Polaryzacja jest zjawiskiem fizykalnym związanym z procesami orientacyjnego i przestrzennego porządkowania ładunków elektrycznych w dielektrykach, które zachodzi na kilku poziomach organizacji materii, od poziomu atomowego zaczynając, a na poziomie struktury makroskopowej kończąc. W idealnym dielektryku wszystkie elektrony walencyjne są ściśle związane z atomami, brak jest więc swobodnych nośników ładunku elektrycznego, zdolnych do jego transportu przez objętość dielektryka. Sytuacja taka nie występuje w dielektrykach rzeczywistych, których właściwości są opisywane nie tylko poprzez określenie ich zdolności do gromadzenia ładunku elektrycznego (*przenikalność elektryczna*), ale również możliwość przewodzenia prądu elektrycznego (*przewodność elektryczna*) [34, 176].

Nanokompozyty polimerowe są szczególną grupą materiałów dielektrycznych, w których procesy polaryzacji oraz przewodnictwo elektryczne dielektryka bazowego mogą być w istotny sposób modyfikowane przez obecność nawet niewielkiej ilości cząstek wypełniacza o rozmia-rach nanometrycznych (< 100 nm), wpływających na dynamikę zachowania jego wewnętrznej struktury w polu elektrycznym.

3.2. Dipole elektryczne

Polaryzacja wiązania jest efektem nierównomierności rozkładu ładunku elektrycznego w cząsteczce. Na pewnych atomach lub grupach atomów cząsteczki mogą pojawiać się ładunki elektryczne o większej gęstości niż na innych. W związku z tym, rozkłady ładunków cząsteczek mogą mieć charakter symetryczny lub niesymetryczny. W cząsteczkach niesymetrycznych (cząsteczkach polarnych) wypadkowy środek ciężkości wszystkich ładunków ujemnych nie pokrywa się z wypadkowym środkiem ciężkości wszystkich ładunków dodatnich. Właściwość ta jest związana z *elektroujemnością*, tj. zdolnością przyciągania przez atom elektronów od innych atomów sąsiadujących. W cząsteczce atomy rywalizują ze sobą o elektrony walencyjne, które są silniej przyciągane przez atomy bardziej elektroujemne [34, 60].

Nawet niewielkie przesunięcie ładunku dodatniego i ładunku ujemnego w cząsteczce prowadzi do jej polaryzacji, tworząc dipol elektryczny. Dipol elektryczny jest układem dwóch różnoimiennych ładunków elektrycznych równych co do wartości i znajdujących się w pewnej stałej odległości od siebie. Wielkością charakteryzującą dipol elektryczny jest elektryczny

moment dipolowy. Jest to wielkość wektorowa o kierunku zgodnym z osią dipola i skierowanym od ładunku ujemnego do ładunku dodatniego, określana wzorem:

$$\vec{p} = q \cdot d \tag{3.1}$$

gdzie:

- \vec{p} elektryczny moment dipolowy [C·m],
- q ładunek dodatni składający się na dipol elektryczny [C],
- d odległość między ładunkami dipola [m].

Moment dipolowy może być trwały, gdy cząsteczka wykazuje moment dipolowy przy braku występowania zewnętrznego pola elektrycznego E = 0 lub indukowany, gdy cząsteczka wykazuje moment dipolowy dopiero pod wpływem działaniem zewnętrznego pola elektrycznego $E \neq 0$, przy czym zewnętrznym polem elektrycznym może być również pole elektryczne innej cząstki [34, 67].

W wyniku obecności i uporządkowanej orientacji dipoli, znajdujących się w objętości dielektryka, podczas polaryzacji powstaje *wewnętrzne pole elektryczne*, które przeciwdziała zewnętrznemu polu elektrycznemu. Makroskopowo, jedynie pola ładunków znajdujących się blisko powierzchni brzegowej nie kompensują się, dając w efekcie pole indukowane \vec{E}_{ind} . Wewnątrz dielektryka pole indukowane \vec{E}_{ind} jest zwrócone przeciwnie do \vec{E}_{zewn} , powodując osłabienie pola elektrycznego. Wypadkowe natężenie pola elektrycznego jest równe sumie pól \vec{E}_{zewn} oraz \vec{E}_{ind} (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Oddziaływanie pola elektrycznego z dielektrykiem [176] a) elektrycznie obojętny dielektryk, b) dielektryk po umieszczeniu w polu elektrycznym \vec{E}_{zewn} c) pola ładunków blisko powierzchni brzegowej nie kompensują się wytwarzając pole \vec{E}_{ind} , d) pole wypadkowe $\vec{E} = \vec{E}_{zewn} + \vec{E}_{ind}$

3.3. Wektor polaryzacji

Ładunki elektryczne są rozłożone w przestrzeni w sposób punktowy (dyskretny). Jednak przy dużej liczbie ładunków, dla uproszczenia obliczeń, zakłada się ich ciągły rozkład. Z tego względu często wprowadza się pojęcie gęstości ładunku [176]. Podobne podejście stosuje się przy analizie polaryzacji, która w dielektrykach opisywana jest za pomocą wektora polaryzacji \vec{P} . Wektor ten jest definiowany jako gęstość objętościowa elektrycznych momentów dipolowych \vec{p} zawartych w obszarze dv:

$$\vec{P} = \frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}v} \tag{3.2}$$

Jest to wielkość uśredniona po objętości, poprawna dla odległości znacznie większych od odległości międzyatomowych. Jednostką wektora polaryzacji \vec{P} jest C/m².

Polaryzacja materiału dielektrycznego zachodzi, gdy pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego dochodzi do przesunięcia ładunków wewnątrz atomów lub cząsteczek dielektryka. To przesunięcie powoduje powstawanie dipoli elektrycznych w całym materiale. W efekcie, na powierzchni dielektryka pojawiają się ładunki związane, które są wynikiem przesunięcia chmur elektronowych względem jąder atomowych. Te ładunki, nazywane ładunkami związanymi, nie mogą poruszać się swobodnie przez materiał, ponieważ są związane z określonymi atomami lub cząsteczkami. W wyniku polaryzacji wewnątrz dielektryka tworzą się lokalne pola elektryczne, które częściowo kompensują zewnętrzne pole elektryczne.

Całkowity ładunek związany q_{zw} wewnątrz zamkniętej powierzchni S ograniczającej objętość V można wyrazić jako całkę z gęstości ładunku związanego ρ_{zw} po jej objętości:

$$q_{zw} = \int_{V} \rho_{zw} d\nu \tag{3.3}$$

Analogicznie do prawa Gaussa, które stwierdza, że strumień pola elektrycznego przez zamkniętą powierzchnię jest proporcjonalny do ładunku swobodnego w tej objętości, całkowity ładunek związany można wyrazić poprzez strumień wektora polaryzacji \vec{P} przez zamkniętą powierzchnię S. Zastosowanie twierdzenia Gaussa-Ostrogradskiego pozwala natomiast na przekształcenie całki powierzchniowej na całkę objętościową [176]:

$$q_{zw} = -\oint_{S} \vec{P} \cdot d\vec{S} = \int_{V} (\nabla \cdot \vec{P}) d\nu \qquad (3.4)$$

Stąd gęstość ładunku związanego można wyrazić przez dywergencję wektora polaryzacji:

$$\nabla \cdot \vec{P} = -\rho_{\rm zw} \tag{3.5}$$

gdzie:

 ρ_{zw} - gęstość ładunków związanych [C/m³].

Równanie to wskazuje, że strumień wektora polaryzacji przez zamkniętą powierzchnię jest równy całkowitemu ładunkowi związanemu w objętości ograniczonej przez tę powierzchnię.

W dielektrykach natężenie pola elektrycznego \vec{E} jest wynikiem zarówno pola wytworzonego przez ładunki swobodne, jak i pola wytworzonego przez ładunki związane, co można wyrazić równaniem:

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = \rho_{\rm zw} + \rho_{\rm sw} \tag{3.6}$$

gdzie:

 ρ_{sw} – gęstość ładunków swobodnych [C/m³],

 ε_0 – przenikalność elektryczna próżni, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ [F/m].

Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego do dielektryka powoduje powstanie indukcji elektrycznej (przesunięcia elektrycznego) \vec{D} . Wektor \vec{D} jest sumą pola elektrycznego $\varepsilon_0 \vec{E}$ oraz pola wynikającego z polaryzacji \vec{P} :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \tag{3.7}$$

Na podstawie równań (3.5) oraz (3.6), dywergencja wektora indukcji elektrycznej jest równa gęstości ładunków swobodnych:

$$\operatorname{div}\overline{D} = \rho_{sw} \tag{3.8}$$

W zależności od powiązań między wektorem polaryzacji \vec{P} a innymi wielkościami, wyróżnia się różne grupy dielektryków, m.in. ferroelektryki, piezoelektryki. W dielektrykach liniowych, gdzie zależność polaryzacji od natężenia pola jest liniowa, można zapisać:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \tag{3.9}$$

gdzie:

χ – podatność elektryczna [-], bezwymiarowa wielkość, zależna od dielektryka.

Uwzględniając zależność (3.9) w (3.7), można zapisać:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi \varepsilon_0 \vec{E} = (1 + \chi) \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon \vec{E}$$
(3.10)

gdzie:

 $\varepsilon_r = 1 + \chi - \text{przenikalność elektryczna względna [-]},$

 $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 - \text{przenikalność elektryczna bezwzględna [F/m]}.$

Przenikalność elektryczna jest rzeczywistą miarą zjawiska polaryzacji elektrycznej. Im większa jest zdolność materiału do polaryzowania się, tym większa jest jego przenikalność elektryczna.

Zależność (3.10) dotyczy dielektryków liniowych, ma jednak zastosowanie również dla dielektryków nieliniowych. Wówczas przenikalność elektryczna ε , a tym samym również i podatność elektryczna χ , nie mają stałych wartości liczbowych, ale są funkcjami zależnymi od natężenia pola \vec{E} [37, 176].

W dielektryku rzeczywistym, czyli wykazującym występowanie strat energii, przenikalność elektryczna ε i podatność elektryczna χ są liczbami zespolonymi:

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{3.11}$$

$$\underline{\chi} = \chi' - j\chi'' \tag{3.12}$$

3.4. Rodzaje polaryzacji

Polaryzacja zależy zarówno od rodzaju materiału dielektrycznego, jak i częstotliwości pola elektrycznego. Wyróżnia się cztery podstawowe mechanizmy polaryzacji, które dominują w różnych zakresach częstotliwości i różnią się czasem relaksacji. Zjawisko relaksacji ujawnia się jako reakcja na zmianę zewnętrznego pola elektrycznego. Przykładowo, przy zaniku zewnętrznego pola, potrzebny jest pewien czas, aby dipole w dielektryku powróciły do stanu pierwotnego nieuporządkowania. Przyjmuje się, że polaryzacja (uporządkowanie) zanika

wykładniczo z pewną stałą czasową (czasem relaksacji) τ. Zjawisku polaryzacji mogą towarzyszyć straty energii, które są tym większe, im dłuższy jest czas powrotu do stanu równowagi.

Ponieważ w odpowiedzi na pobudzenie polowe mogą ujawniać swoją obecność wszystkie rodzaje polaryzacji [34, 140], więc dla ich rozróżnienia konieczne jest stosowanie specjalnych metod pomiarowych, pozwalających wykryć i oszacować indywidualny udział każdej z nich [113].

3.4.1. Polaryzacja elektronowa

Polaryzacja elektronowa występuje we wszystkich dielektrykach. Polega na przesunięciu powłok elektronowych względem dodatniego jądra atomu, dzięki czemu atom uzyskuje indukowany moment dipolowy (rys. 3.2). Występujące odkształcenie jest całkowicie sprężyste, po usunięciu zewnętrznego pola *E* polaryzacja elektronowa ustępuje, nie wykazując strat energii. Charakteryzuje się ona najkrótszym czasem relaksacji τ od 10⁻¹⁵ do 10⁻¹³ s.



Rys. 3.2. Polaryzacja elektronowa [34]: a) atom niespolaryzowany, b) atom spolaryzowany, c) dipol elektryczny spolaryzowanego atomu

3.4.2. Polaryzacja jonowa

Polaryzacja jonowa występuje w dielektrykach o budowie jonowej. Polega na sprężystym przesunięciu różnoimiennych jonów w strukturze materiału pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. W takich materiałach, w stanie równowagi, jony dodatnie i ujemne są rozmie-szczone regularnie. Gdy materiał jest umieszczony w polu *E*, jony te przesuwają się względem siebie, co prowadzi do deformacji struktury. Po usunięciu zewnętrznego pola, przesunięte jony wracają do swoich pierwotnych pozycji. Czasy relaksacji τ dla polaryzacji jonowej są rzędu od 10^{-13} do 10^{-10} s. Proces ten trwa dłużej niż dla polaryzacji elektronowej ze względu na większą masę jonów w porównaniu do masy elektronów [34, 202].

3.4.3. Polaryzacja dipolowa

Polaryzacja dipolowa jest również nazywana polaryzacją orientacyjną. Występuje w materiałach, w których cząsteczki mają charakter trwałych dipoli, tzn. takich, których istnienie wynika z niesymetrycznej budowy cząstek. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego na dipole działają siły porządkujące, starające się ustawić je równolegle do pola elektrycznego (rys. 3.3). Stopień uporządkowania dipoli wzdłuż linii sił pola elektrycznego jest zależny od wartości zewnętrznego pola elektrycznego oraz od wartości temperatury. Im wyższa temperatura, tym bardziej wzrasta intensywność zderzeń i drgań cząsteczek, powodując coraz bardziej chaotyczną orientację dipoli. Polaryzację dipolową cechują czasy relaksacji τ zawierające się w zakresie czasów rzędu od 10⁻¹⁰ s do 10⁻² s i wiąże się ona ze stratami energii. Relaksacja jest najkrótsza w gazach, dłuższa w cieczach, a najdłuższa w ciałach stałych.



Rys. 3.3. Polaryzacja dipolowa [202]: a) dipole w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego, b) dipole po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego

3.4.4. Polaryzacja makroskopowa

Polaryzacja makroskopowa jest znana również jako *polaryzacja ładunku przestrzennego*. Zachodzi w tych materiałach, które zawierają ładunki (jony) posiadające możliwość przemieszczania się, w szczególności pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Ładunki takie mogą być pułapkowane/zatrzymywane na niejednorodnościach lub interfejsach wewnątrz materiału, takich jak zanieczyszczenia, granice ziaren lub objętości faz o różnych parametrach dielektrycznych, mikropęknięcia. Czas relaksacji τ dla tego typu polaryzacji jest wyraźnie dłuższy od pozostałych ich rodzajów i zawiera się w zakresie czasów od ok. 10⁻² s do kilkunastu godzin, zależnie od rodzaju i stanu materiału (to jest np. od stopnia jego zawilgocenia).

Polaryzacją tego rodzaju jest *polaryzacja Maxwella-Wagnera-Sillarsa* (MWS), zwana również *polaryzacją Maxwella-Wagnera*, *polaryzacją interfejsową* lub *polaryzacją między-warstwową*, która występuje na granicy ośrodków o różnej przenikalności i przewodności elektrycznej [196, 200]. Z tego powodu objawia się w układach izolacyjnych zawierających co najmniej dwa materiały dielektryczne o różnych parametrach dielektrycznych. Występuje w szczególności w układach o konstrukcji warstwowej, ale jest także obecna w izolacji kompozytowej, w której ziarna wypełniacza są rozproszone w dielektryku bazowym [206].

Zjawisko polaryzacji międzywarstwowej zostało po raz pierwszy opisane przez Maxwella w 1873 roku. Wskazał on, że materiały heterogeniczne mogą wykazywać efekty polaryzacji, nawet jeśli żaden ze składników nie wykazuje takiego zachowania indywidualnie. W roku 1914 Wagner, jako pierwszy uzupełnił tą teorię, rozważając przenikalność jako wielkość zespoloną. W kolejnych latach zjawisko to badali i analizowali również inni autorzy m.in. Sillars (1937) oraz Fricke (1924), którzy zajmowali się dyspersją cząstek elipsoidalnych [80, 253].

Procesy polaryzacji MWS powinny być brane pod uwagę zwłaszcza podczas badania układów i materiałów niejednorodnych, takich jak kompozyty, zawiesiny lub koloidy, materiały biologiczne, polimery rozdzielone fazowo, mieszanki oraz polimery krystaliczne lub ciekłokrystaliczne [113].

Polaryzacja MWS odpowiada za akumulację ładunku na granicy dwóch materiałów, na podstawie różnicy czasów relaksacji nośników ładunku w tych materiałach. Podstawowe

właściwości elektryczne materiałów można określić za pomocą dwóch parametrów fizycznych: stałej dielektrycznej ε oraz konduktywności σ . Stosunek tych dwóch parametrów definiuje charakterystyczny czas relaksacji $\tau = \varepsilon/\sigma$, który określa stałą czasową migracji nadmiaru wolnych nośników w materiale. Zjawisko to zachodzi w obszarze styku dwóch materiałów o różnych czasach relaksacji. Gdy prąd przepływa przez granicę sąsiadujących materiałów, wówczas są tam gromadzone ładunki (rys. 3.4) [94].



Rys. 3.4. Kumulacja ładunku na granicy materiałów w układzie dwuwarstwowym [94]

Prąd płynący przez materiał niejednorodny określony jest jako $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, gdzie \vec{E} reprezentuje przyłożone pole elektryczne, a σ jest konduktywnością materiału. Pole elektryczne \vec{E} wyraża z kolei zależność $\vec{E} = \vec{D}/\varepsilon$, gdzie \vec{D} jest indukcją elektryczną, natomiast ε przenikalnością elektryczną materiału. Na podstawie powyższych zależności można zapisać równanie dywergencji indukcji elektrycznej na granicy faz:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot \varepsilon \vec{E} = \nabla \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\sigma}\right) \vec{j} = \nabla \tau \cdot \vec{j} = q_s \ (\neq 0) \tag{3.13}$$

Równanie (3.13) można również zapisać jako:

$$(\tau_2 - \tau_1) \cdot J = \sigma_s \ (\neq 0) \tag{3.14}$$

gdzie:

 $\tau_1 = \varepsilon_1 / \sigma_1 - czas relaksacji materiału 1,$

 $\tau_2 = \varepsilon_2 / \sigma_2$ – czas relaksacji materiału 2,

J - gęstość prądu w stanie ustalonym, który płynie prostopadle do granicy faz,

 σ_s – gęstość ładunku zgromadzonego na powierzchni granicy faz.

Zależność (3.14) wskazuje, że na granicy dwóch materiałów zgromadzony jest ładunek o gęstości powierzchniowej σ_s . Ładunek ten jest akumulowany na granicy faz między materiałami o różnych czasach relaksacji, tj. w miejscu spełniającym zależność $\nabla(\varepsilon/\sigma) = \nabla \tau \neq 0$. Ponadto, skumulowany ładunek jest wynikiem iloczynu różnicy czasu $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$ i gęstości prądu w stanie ustalonym *J* [94].

Najprostszym modelem do opisu struktury niejednorodnej jest układ dwuwarstwowy przedstawiony na rysunku 3.5. Każda warstwa charakteryzuje się przenikalnością elektryczną ε_i , konduktywnością σ_i oraz grubością d_i . Czas relaksacji układu dwuwarstwowego τ zależy nie tylko od właściwości materiału, tj. przenikalności elektrycznej ε i konduktywności σ , ale również od parametrów geometrycznych – grubości danej warstwy d i pola powierzchni elektrody S [187].

Polaryzacja MWS powinna być uwzględniana podczas analizy parametrów układów kompozytowych. Może występować albo na wewnętrznych interfejsach (interfazie) dwóch dielektryków, albo w warstwie przejściowej między dielektrykiem i elektrodą. Może prowadzić

do zwiększania wartości przenikalności materiału w zakresie niższych częstotliwości, a także do poszerzenia i przesunięcia całego widma częstotliwościowego (efekt dyspersji) [113, 253]. Ze względu na złożoność zjawisk interfazowych w kompozytach o silnie rozproszonych i modyfikowanych powierzchniowo cząstkach wypełniaczy, a także efekty związane z ich gradientowym rozproszeniem w strukturze kompozytu, może dochodzić do zmian rozkładów czasów relaksacji, wymagających rozszerzenia podstawowego modelu MWS [127].



Rys. 3.5. Układ dwuwarstwowy wraz z odpowiadającym mu schematem elektrycznym [187]

Publikowano również prace dotyczące materiałów wykazujących bardzo wysoką przenikalność elektryczną, tzw. *colossal dielectric constant* (CDC). Tego typu materiały odgrywają ważną rolę w urządzeniach mikroelektronicznych, w tym *superkondensatorach* (zwanych również *ultrakondensatorami*), stosowanych m.in. w pojazdach elektrycznych i układach pamięciowych. Przykładem takiego materiału może być CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO), którego przenikalność elektryczna, w odróżnieniu od materiałów ferroelektrycznych, ma niemal stałą wartość w szerokim zakresie temperatur. Wskazuje się, że to właśnie mechanizmy wewnętrzne, takie jak polaryzacja MWS, są odpowiedzialne za wysoką wartość ich przenikalności [41, 231, 232].

3.5. Przenikalność elektryczna

Układ dwóch przewodników rozdzielonych dielektrykiem jest nazywany kondensatorem, a same przewodniki jego okładkami lub elektrodami. Gdy do kondensatora próżniowego o pojemności C_0 , podłączonego do źródła napięcia stałego U_{DC} , wprowadzony zostanie dielektryk, materiał ten ulega polaryzacji. Przez obwód przepływa wówczas prąd, który jest sumą dwóch składowych: składowej zanikającej, wynikającej z czasowej polaryzacji dielektryka (związanej z przemieszczaniem się ładunków do momentu osiągnięcia równowagi), oraz składowej stałej, związanej z przewodnictwem elektrycznym dielektryka. Polaryzacja dielektryka skutkuje zwiększeniem ładunku zgromadzonego na okładkach kondensatora z wartości Q_0 do Q, co z kolei powoduje wzrost pojemności kondensatora z C_0 do C (rys. 3.6).

Pojemność kondensatora próżniowego C_0 jest określona stosunkiem ładunku Q_0 zgromadzonego między jego okładkami do wartości przyłożonego napięcia U_{DC} :

$$C_0 = \frac{Q_0}{U_{\rm DC}} = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \tag{3.15}$$

gdzie:

 Q_0 – ładunek między okładkami kondensatora próżniowego,

S – powierzchnia okładki kondensatora,

d – odległość między okładkami.

Pojemność kondensatora C wypełnionego dielektrykiem jest natomiast wyrażona jako:

$$C = \frac{Q}{U_{\rm DC}} = \frac{\varepsilon S}{d} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{d}$$
(3.16)

gdzie:

Q – ładunek między okładkami kondensatora wypełnionego dielektrykiem.



Rys. 3.6. Kondensator podłączony do źródła napięcia stałego [140] a) próżniowy, b) wypełniony dielektrykiem

Stąd też przenikalność elektryczna względna ε_r danego dielektryka jest określana jako stosunek pojemności elektrycznej *C* kondensatora wypełnionego tym dielektrykiem do pojemności C_0 kondensatora próżniowego:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \tag{3.17}$$

Przenikalność elektryczna względna ε_r określa ilokrotnie przenikalność elektryczna ε danego dielektryka jest większa od przenikalności elektrycznej próżni ε_0 , co można zapisać wykazanym w zależności (3.10) równaniem $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$. Wartość ε_r jest zawsze większa od jedności i rośnie wraz ze wzrostem polaryzacji dielektryka. Zależy m.in. od stanu skupienia dielektryka, rodzaju polaryzacji, temperatury, częstotliwości pola elektrycznego. Dielektryki, w których występuje tylko polaryzacja elektronowa, mają niskie wartości ε_r . Gdy występuje także polaryzacja jonowa lub dipolowa, wartości te są wyższe, a najwyższe gdy występują wszystkie rodzaje polaryzacji [34, 140].

Typowe zakresy wartości ε_r dla różnych dielektryków na ogół zawierają się w granicach:

- dla próżni i gazów 1 ÷ 1,01
- materiałów stałych i ciekłych $2 \div 10$,
- dielektryków ciekłych polarnych 10 ÷ 100,
- ferrodielektryków 100 ÷ kilkaset tysięcy.

Zależność ε_r od temperatury jest zazwyczaj niewielka dla gazów, może być natomiast znacząca dla dielektryków stałych i ciekłych. Wpływ temperatury dotyczy zwłaszcza polaryzacji dipolowej, a w dłuższym przedziale czasu i warunkach działania wyładowań niezupełnych, duże znaczenie ma również polaryzacja ładunku przestrzennego. Poszczególne rodzaje polaryzacji ujawniają swoje działanie w określonych zakresach częstotliwości, dlatego wartość przenikalności elektrycznej, a więc i pojemność elektryczna, są zależne od częstotliwości (rys. 3.7) [34, 67].



Rys. 3.7. Zależność przenikalności elektrycznej względnej ε_r od częstotliwości [67] $\eta_e, \eta_j, \eta_d, \eta_m$ – składowe podatności materiału, uwarunkowane mechanizmami odpowiednio polaryzacji elektronowej, jonowej, dipolowej, makroskopowej

W polu elektrostatycznym przenikalność elektryczna jest wielkością rzeczywistą. W zmiennym polu elektrycznym przenikalność elektryczna zależy natomiast od częstotliwości zmian pola. W polach szybkozmiennych wygodnie jest więc posługiwać się pojęciem zespolonej przenikalności elektrycznej – równanie (3.11).

3.6. Prądy w dielektryku

Podłączając nienaładowany kondensator wypełniony dielektrykiem do źródła napięcia stałego, w obwodzie zacznie przepływać prąd I(t) składający się z trzech składowych:

$$I(t) = I_c(t) + I_a(t) + I_u$$
(3.18)

gdzie:

 $I_c(t)$ – prąd ładowania,

 $I_a(t)$ – prąd absorpcyjny (prąd przejściowy),

 I_u – prąd upływu (prąd przewodnictwa).

Początkowo występuje krótkotrwały, gwałtowny wzrost prądu, do wartości maksymalnej I_m , a następnie maleje on do pewnej wartości ustalonej. Prąd ładowania $I_c(t)$ oraz prąd absorpcyjny $I_a(t)$ są związane ze zjawiskiem polaryzacji i składają się na *prąd polaryzacji*, zanikający w czasie do wartości identyfikowanej z prądem upływu I_u . Prąd resorpcji I_r pojawia się w obwodzie po odłączeniu źródła pola E i zwarciu okładek kondensatora. Jest on zwykle lustrzanym odbiciem prądu absorpcji I_a (rys. 3.8) [34, 140].



Rys. 3.8. Zależność prądu I(t) płynącego przez dielektryk od czasu przyłożenia napięcia stałego, a następnie po wyłączeniu napięcia i zwarciu próbki [140]

Prąd ładowania $I_c(t)$ wiąże się z polaryzacją elektronową i jonową, jego energia jest wydatkowana na sprężystą deformację dielektryka. Zostaje ona zmagazynowana w postaci energii potencjalnej w polu elektrycznym kondensatora, a przy wyładowaniu kondensatora zostaje ona uwolniona i całkowicie odzyskana. Prąd ładowania $I_c(t)$ jest krótkotrwały, a polaryzacja sprężysta trwa od 10^{-15} do 10^{-12} s. Po tym czasie prąd ten zanika.

Prąd absorpcji $I_a(t)$ jest związany z pozostałymi rodzajami polaryzacji. Jego energia jest częściowo zamieniana w energię potencjalną odkształceń sprężystych dipoli, a częściowo tracona na pokonywanie oporów stawianych przez ośrodek obracającym się dipolom i przemieszczającym się cząstkom naładowanym. Energia zużywana na pokonywanie oporów jest zamieniana w ciepło. Prąd absorpcji $I_a(t)$ zanika znacznie wolniej od prądu ładowania, a procesy polaryzacji relaksacyjnych zachodzą w czasach od milisekund do kilku godzin, a nawet dłużej [47].

Prąd upływu I_u jest związany z ruchem ładunków swobodnych, przy niezerowej konduktywności rzeczywistego dielektryka. Jego przepływowi towarzyszą straty energii, które w całości zamieniają się w ciepło. W bilansie energetycznym, dla obwodów prądu stałego, straty energii związane ze zjawiskiem polaryzacji są pomijalnie małe w porównaniu ze stratami przewodnościowymi [37, 140].

Gęstość prądu płynącego przez dielektryk po zaniku prądu ładowania $I_c(t)$ można opisać zależnością:

$$J(t) = J_u + J_a(t) = \sigma E + \frac{\partial D}{\partial t}$$
(3.19)

gdzie:

 J_u – gęstość prądu upływu,

 $J_a(t)$ – gęstość prądu absorpcji,

 σ – konduktywność dielektryka.

Gęstość prądu upływu J_u jest związana z konduktywnością σ oraz natężeniem pola elektrycznego E:

$$J_u = \sigma E \tag{3.20}$$

W praktyce inżynierskiej stosowana jest zwykle rezystywność ρ , która jest wielkością odwrotną do konduktywności:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \tag{3.21}$$

Przewodzenie w dielektrykach związane jest z ruchem jonów – ich ilością, ruchliwością, strukturą materiału. Te z kolei są zależne od czynników zewnętrznych, jak natężenie pola elektrycznego, czynników dysocjujących (temperatura, woda, promieniowanie jonizujące), czasu oddziaływania pola elektrycznego, ilości i rodzaju zanieczyszczeń.

Przepływ prądu upływu w przypadku dielektryków stałych odbywa się dwiema drogami: na wskroś materiału, tworząc *prąd skrośny* oraz po jego powierzchni, tworząc *prąd powierzchniowy*. Adekwatnie do tego, wyróżnia się *rezystywność skrośną* ρ_v oraz *rezystywność powierzchniową* ρ_s , które wnoszą wkład do całkowitej rezystancji dielektryka lub układu izolacyjnego.

Rezystywność skrośna ρ_v jest tym mniejsza im wyższa jest temperatura. Zależy ona również od obecności wewnętrznych zanieczyszczenia i stopnia zawilgocenia, bowiem są one dodatkowymi źródłami swobodnych jonów. Największe wartości rezystywności skrośnej wykazują dielektryki niepolarne. W przypadku dielektryków polarnych może ona zmieniać się w szerokim zakresie, zależnie od podatności na jonizację lub dysocjację. Rezystywność powierzchniowa ρ_s zależy od budowy strukturalnej dielektryka oraz od stopnia zanieczy-szczenia i zawilgocenia powierzchni. Najmniejsze wartości rezystywności powierzchniowej wykazują materiały, które częściowo rozpuszczają się w wodzie [34, 69].

3.7. Współczynnik strat dielektrycznych

Jeżeli do okładek kondensatora zostanie przyłożone napięcie sinusoidalnie zmienne, to powodowany nim prąd będzie miał również przebieg sinusoidalny, a zatem proces ładowania i rozładowania będzie powtarzał się okresowo. Powstające wówczas straty energii, związane z prądami polaryzacji, nie mogą być pomijane. Prąd przemienny płynący przez kondensator stratny będzie wyprzedzał napięcie nie o 90°, jak miałoby to miejsce w kondensatorze idealnym, ale o kąt φ mniejszy niż 90°. Całkowite straty związane są z polaryzacją relaksacyjną w zmiennym polu elektrycznym oraz przewodnictwem stałoprądowym. Analizując wypadkowy prąd *I* przepływający przez kondensator (oprócz prądu ładowania pojemności geometrycznej I_c), należy więc uwzględnić przepływ prądu upływu I_u oraz prądu absorpcyjnego I_a [34, 140].

Sinusoidalnie zmienny prąd ładowania I_c ma charakter prądu biernego i wyprzedza napięcie o kąt prosty. Sinusoidalnie zmienny prąd absorpcyjny I_a ma charakter częściowo bierny I_{ab} , a częściowo czynny I_{ac} , gdyż wywołuje straty energii na wydzielanie ciepła. Sinusoidalnie zmienny prąd upływu I_u ma natomiast charakter prądu czynnego i jest zgodny w fazie ze wskazem napięcia U. Straty w kondensatorze zasilanym napięciem sinusoidalnie zmiennym opisuje się zwykle za pomocą kąta δ , nazywanego kątem strat dielektrycznych. Stanowi on dopełnienie kąta φ między sinusoidalnie zmiennym napięciem U a prądem I do kąta 90°C (rys. 3.9).



Rys. 3.9. Wykres wskazowy kondensatora ze stratami na polaryzację i upływ [34]

Prąd *i* przepływający przez kondensator będzie więc opisany zależnością:

$$i = I_m \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2} - \delta\right) \tag{3.22}$$

Dla równoległego układu zastępczego stratnego kondensatora (rys. 3.10):

$$\underline{I} = I_{R_r} + I_{C_r} = \underline{U} \left(\frac{1}{R_r} - j\omega C_r \right) = \underline{U} \left(G_r - j\omega C_r \right)$$
(3.23)

gdzie:

 I_{Rr} – prąd przepływający przez rezystancję R_r ,

 I_{Cr} – prąd przepływający przez kondensator C_r ,

 R_r – rezystancja odpowiadająca stratom w kondensatorze (równoległa),

 C_r - idealna bezstratna pojemność (równoległa),

G_r – konduktancja, przewodność elektryczna (równoległa).



Rys. 3.10. Kondensator stratny [34]: a) równoległy schemat zastępczy, b) wykres wskazowy

Analogicznie, gęstość prądu można opisać równaniem:

$$\underline{J} = J_{R_r} + J_{C_r} = \underline{E} \left(\sigma - j\omega\varepsilon_0 \varepsilon' \right) = \underline{E} \omega\varepsilon_0 \left(\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} - j\varepsilon' \right) = \underline{E} \omega\varepsilon_0 (\varepsilon'' - j\varepsilon')$$
(3.24)

gdzie:

 σ – konduktywność dielektryka,

 ε_0 – przenikalność elektryczna próżni,

 ε' - składowa czynna względnej zespolonej przenikalności elektrycznej,

 ε'' - składowa bierna względnej zespolonej przenikalności elektrycznej.

Składowa czynna ε' wyraża zdolność gromadzenia energii przez kondensator w polu elektrycznym, natomiast składowa bierna ε'' wyraża zdolność dielektryka do rozpraszania magazynowanej energii w polu elektrycznym (zdolność dielektryka do powodowania strat):

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \tag{3.25}$$

W praktyce, jako parametr charakteryzujący materiał stosuje się tangens kąta strat dielektrycznych tgô, nazywany *współczynnikiem strat dielektrycznych*. Dla równoległego układu zastępczego stratnego kondensatora (rys. 3.10), tangens kąta strat δ jest definiowany jako stosunek natężenia prądu związanego ze stratami w dielektryku I_{Rr} do natężenia prądu I_{Cr} płynącego przez idealną pojemność w obwodzie kondensatora:

$$tg\delta = \frac{I_{Rr}}{I_{Cr}} = \frac{I_{Rr}U}{I_{Cr}U} = \frac{P}{Q}$$
(3.26)

stąd:

$$P = \operatorname{tg\delta} Q = \operatorname{tg\delta}\omega C U^2 \tag{3.27}$$

oraz

$$tg\delta = \frac{U/R_r}{U\omega C_r} = \frac{1}{\omega R_r C_r}$$
(3.28)

Współczynnik strat dielektrycznych tgó można również wyrazić jako stosunek składowej biernej przenikalności elektrycznej ε'' do składowej czynnej ε' :

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$
(3.29)

Kondensator ze stratnym dielektrykiem można również modelować za pomocą szeregowego schematu zastępczego (rys. 3.11). Współczynnik strat dielektryczny tgδ wynosi wówczas:

$$tg\delta = \omega R_s C_s \tag{3.30}$$

gdzie:

$$C_s$$
 - idealna bezstratna pojemność (szeregowa),

 R_s – rezystancja odpowiadająca stratom w kondensatorze (szeregowa).

Należy mieć na uwadze, że zarówno równoległy jak i szeregowy schemat zastępczy są jedynie schematami uproszczonymi. Nie odzwierciedlają one rzeczywistej reprezentacji realnego kondensatora w przypadku przyłożenia do niego napięcia stałego. W układzie równoległym brak jest członu odpowiedzialnego za prąd absorpcji, a układ szeregowy nie będzie przewodził prądu stałego [37, 140].


Rys. 3.11. Kondensator stratny [34]: a) szeregowy schemat zastępczy, b) wykres wskazowy

3.8. Model kondensatora z dielektrykiem stratnym

Model kondensatora ze stratnym dielektrykiem o jednej stałej relaksacyjnej przedstawiono na rysunku 3.12. Bezstratna pojemność *C* odpowiada pojemności kondensatora próżniowego powiększonej o pojemność odpowiadającą relaksacji indukowanej (sprężystej). Pojemność C_a odpowiada polaryzacji relaksacyjnej, a rezystancja R_a stratom relaksacyjnym. Rezystancja *R* reprezentuje straty wywołane przez przepływ prądu upływu (straty przewodnościowe) [93, 140]. Dla tego schematu, w którym gałąź R_a - C_a odpowiada modelowi Debye'a pojedynczego procesu relaksacyjnego, prąd absorpcji I_a opisany jest funkcją wykładniczą:

$$I_a(t) = I_{ao}e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{3.31}$$

gdzie:

 I_{ao} – wartość początkowa prądu I_a ,

t – czas działania zewnętrznego pola elektrycznego,

 τ – stała relaksacji.



Rys. 3.12. Schemat zastępczy kondensatora ze stratnym dielektrykiem o jednej stałej relaksacyjnej [140]

W rzeczywistym dielektryku występuje więcej procesów relaksacyjnych niż tylko jeden. Z tego powodu model wymaga uwzględnienia większej liczby równoległych gałęzi *R-C* o różnych stałych czasowych (rys. 3.13). Liczbę stałych czasowych oraz wartości rezystorów i kondensatorów wyznacza się dopasowując modele do danych empirycznych, badając różne materiały i układy [93]. Sumaryczny prąd absorpcji określany jest wówczas jako:

Rys. 3.13. Schemat zastępczy kondensatora ze stratnym dielektrykiem o wielu procesach relaksacyjnych, reprezentowanych przez *n* stałych czasowych [140]

3.9. Relaksacja dielektryczna

Relaksacja dielektryczna jest zjawiskiem opóźnienia reakcji układu na zmieniające się zewnętrzne pole elektryczne. Kiedy pole elektryczne zmienia się w czasie, dielektryk może nie nadążać za tymi zmianami, co prowadzi do czasowego opóźnienia w dostosowywaniu polaryzacji dielektryka. W miarę wzrostu częstotliwości zmian pola elektrycznego opóźnienie staje się bardziej wyraźne.

Głównym efektem tego zjawiska są straty energii, które wynikają z tarcia i oporów w materiale, gdy cząsteczki próbują dostosować się do zmieniającego się pola elektrycznego. Dipole molekularne, odpowiedzialne za polaryzację, absorbują część energii pola, co prowadzi do przekształcenia tej energii w ciepło. Relaksacja dielektryczna wyjaśnia również zjawisko powolnego zanikania prądu absorpcyjnego po nagłym przyłożeniu pola elektrycznego. Gdy kondensator jest ładowany przez krótki okres, a następnie obwód zostaje przerwany, wówczas dielektryk może nie zdążyć całkowicie przejść w stan zdepolaryzowany przed rozłączeniem obwodu. W wyniku tego, po przerwaniu obwodu, pewna ilość ładunku pozostaje na okładkach kondensatora. To zjawisko wynika z opóźnionej reakcji dielektryka na zmiany pola elektrycznego, co prowadzi do utrzymania części ładunku na okładkach kondensatora mimo wyłączenia źródła pola elektrycznego.

Polaryzację, ze względu na czas relaksacji, można podzielić na indukowaną (sprężystą) oraz relaksacyjną. Polaryzacja indukowana ustępuje w bardzo krótkim czasie po usunięciu zewnętrznego pola *E* i zachodzi bez strat energii. Polaryzacja relaksacyjna jest z kolei ściśle związana ze zjawiskiem relaksacji dielektrycznej oraz stratami energii i jest rozważana głównie w kontekście polaryzacji dipolowej (orientacyjnej). Dipole, w przeciwieństwie do chmur elektronowych, reagują wolniej, co sprawia, że ich odpowiedź na zmieniające się pole jest wolniejsza [37, 140].

Dla ilościowego opisu relaksacji dielektrycznej wykorzystywane są różne modele matematyczne. Najpopularniejszym jest model Debye'a, który opisuje, jak zmienia się przenikalność elektryczna dielektryka w funkcji częstotliwości pola elektrycznego. Model Debye'a zakłada, że funkcja relaksacji zanika wykładniczo z czasem:

$$\phi(t) = \phi_0 \, e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{3.33}$$

gdzie:

 $\phi(t)$ – funkcja relaksacji w czasie *t*,

 ϕ_0 – początkowa koncentracja dipoli w stanie nierównowagi,

 τ – czas relaksacji, zależny od temperatury i lepkości ośrodka.

Na ogół zespolona przenikalność elektryczna wiąże się z funkcją relaksacji następującą zależnością:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \int_0^\infty e^{-j\omega t} \left[-\frac{d\phi(t)}{dt} \right] dt$$
(3.34)

gdzie:

 ε^* – zespolona przenikalność elektryczna, $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$,

- ε_{∞} przenikalność odpowiadająca polaryzacji indukowanej (przy wysokich częstotliwościach),
- ε_s przenikalność statyczna (w stałym polu elektrycznym, f = 0).

Na podstawie funkcji relaksacji można wyprowadzić równanie dyspersyjne Debye'a, które określa zależność zespolonej przenikalności elektrycznej ε^* od częstości ω :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}$$
(3.35)

Równanie to opisuje, jak przenikalność elektryczna dielektryka zmienia się w funkcji częstości pola elektrycznego, biorąc pod uwagę zarówno polaryzację indukowaną, jak i relaksacyjną. Dalsze przekształcenia pozwalają na wyznaczenie współczynnika strat dielektrycznych tgô, który opisuje straty energii w dielektryku:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}$$
(3.36)

Model Debye'a, jest podstawowym modelem dla opisu relaksacji dielektrycznej, ale jest oparty o pewne założenia silnie upraszczające warunki tego procesu. Liczne dane empiryczne pokazują, że nie jest on adekwatny dla wielu przypadków, a funkcje relaksacji mogą być bardziej złożone. Ze względu na swoją prostotę ten model relaksacji stanowi odniesienie dla innych modeli, mających na celu lepsze odwzorowanie widm eksperymentalnych. Do opisu danych pomiarowych najczęściej stosowanymi modyfikacjami modelu relaksacji Debye'a są empiryczne funkcje Cole'a–Cole'a, Cole'a–Davidsona oraz łącząca obie powyższe funkcja Havriliaka–Negamiego [16, 84, 239, 251].

4

Metoda i etapy technologiczne wytwarzania próbek nanokompozytowych

4.1. Wytwarzanie nanokompozytów jednorodnych

Przebieg i parametry procesu wytwarzania nanokompozytu mają istotny wpływ na jego właściwości. Kluczowymi czynnikami, decydującymi o parametrach nanomateriału są: sposób i procedura przygotowania komponentów, odpowiednia dyspersja wypełniacza w objętości materiału bazowego oraz parametry procesu utwardzania. Próbki nanokompozytowe wytwarzano stosując metodę bezpośredniego mieszania [112], w oparciu o procedury zastosowane w badaniach, których wyniki przedstawiono w publikacjach [33, 73, 120, 262] oraz praktyczne doświadczenie uzyskane podczas prac laboratoryjnych. Procedura fabrykacji próbek była etapowa, realizowana w określonych, powtarzalnych przedziałach czasowych dla poszczególnych czynności oraz w ustalonych temperaturach.

Materiałem bazowym była dwuskładnikowa żywica epoksydowa Epoxylite 235SG firmy Elantas [286]. Jest to produkt bazujący na eterze diglicydylowym bisfenolu A (DGEBA), utwardzacz stanowi natomiast amina alifatyczna. Proporcja składników zapewniająca sieciowanie żywicy wynosi 5:1 (proporcja wagowa, żywica do utwardzacza). *Czas żelowania* zastosowanej żywicy w temperaturze 25°C wynosi około 35 minut. Produkt finalny może być poddawany długotrwałemu oddziaływaniu temperatury 180°C (izolacja klasy H). Wysoka odporność chemiczna wraz z odpornością na wysokie temperatury umożliwia zastosowanie tego materiału w różnych aplikacjach i warunkach pracy [286].

Do wytwarzania próbek kompozytów jednorodnych zastosowano nanocząstki trzech związków chemicznych, o różnych rozmiarach:

- dwutlenek tytanu TiO₂ o strukturze anatazu i średnim rozmiarze cząstek 13 nm od firmy Nanografi Nano Technology [290],
- dwutlenek tytanu TiO₂ o strukturze anatazu i średnim rozmiarze cząstek 38 nm od firmy Nanografi Nano Technology [291],
- 3. dwutlenek tytanu TiO₂ o strukturze anatazu i średnim rozmiarze cząstek < 1 μ m od firmy Acros Organics [284],
- 4. dwutlenek krzemu SiO₂ o strukturze amorficznej i średnim rozmiarze cząstek 10-20 nm od firmy Pol-Aura [292],
- 5. dwutlenek krzemu SiO₂ o strukturze amorficznej i średnim rozmiarze cząstek 80 nm od firmy Pol-Aura [293],

- tritlenek diglinu Al₂O₃ o strukturze korundu i średnim rozmiarze cząstek 13 nm od firmy Sigma-Aldrich [295],
- tritlenek diglinu Al₂O₃ o strukturze korundu i średnim rozmiarze cząstek < 50 nm od firmy Sigma-Aldrich [294],
- 8. tritlenek diglinu Al₂O₃ o strukturze korundu średnim rozmiarze cząstek 40-50 nm od firmy Alfa Aesar [285].

Pierwszym etapem w każdym z procesów wytwarzania próbek nanokompozytowych było suszenie nanoproszku wypełniacza za pomocą wagosuszarki Radwag MA 50/1.R.WH, celem usunięcia ich ewentualnego zawilgocenia. Każdą z domieszek suszono w temperaturze 160°C przez okres czasu, w którym masa nanoproszku uzyskiwała stabilną wartość. Jak przedstawiono na rysunku 4.1, poszczególne domieszki początkowo zawierały różną zawartość wilgoci, a różnica masy domieszki przed i po suszeniu wynosiła nawet ok. 8% (dla TiO₂, 13 nm). Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że suszenie domieszek przez 25 minut w 160°C stwarza odpowiednie warunki do ustabilizowania się masy wszystkich zastosowanych domieszek. Usunięcie wilgoci z domieszki jest istotne, gdyż może ona przyczyniać się do zmniejszenia adhezji między domieszką a matrycą polimerową, powodować zmiany w wymiarach materiału oraz negatywnie wpływać na właściwości i parametry uzyskanego kompozytu.



Rys. 4.1. Procentowe ubytki masy zastosowanych nanoproszków podczas ich suszenia w precyzyjnej wagosuszarce laboratoryjnej

Po wysuszeniu domieszek określono odpowiednie proporcje wagowe poszczególnych komponentów, tj. żywicy epoksydowej, utwardzacza oraz domieszki. Do wymieszania składników wykorzystano laboratoryjne mieszadło mechaniczne SBS-ER-3000 firmy Steinberg, umożliwiające mieszanie z maksymalną prędkością 3400 obr./min. Czas i intensywność mieszania zależały od konsystencji mieszaniny, przy różnej zawartości procentowej (wt%) dodanego nanowypełniacza. W pierwszej kolejności, ze względu na zadeklarowany przez producenta czas żelowania żywicy Epoxylite 235SG (35 minut), mieszano wszystkie składniki poza utwardzaczem (do 15 minut). Po dodaniu utwardzacza, mieszanie kontynuowano jeszcze kilka minut (do 5 minut) przed przejściem do kolejnego etapu wytwarzania próbek. Usuwanie powstałych podczas mieszania inkluzji gazowych z żywicy epoksydowej lub wytwarzanego na jej bazie nanokompozytu jest niezbędnym i krytycznym etapem dla właściwego wykonania próbek. Inkluzje gazowe mogą wpływać na parametry dielektryczne wytworzonego nanokompozytu, zmniejszać jego wytrzymałość elektryczną oraz stanowić potencjalne źródła wyładowań niezupełnych. Proces odgazowywania mieszaniny żywicy epoksydowej z nanowypełniaczem przeprowadzano w komorze próżniowej VC3028A firmy Vacuum Chambers przy kontrolowanym ciśnieniu 25 hPa, przez 10 minut. Odgazowaną mieszaninę przelewano do form w warunkach próżni, czas przelewania do form również wynosił 10 minut. Przelaną do form mieszaninę pozostawiano do utwardzenia w komorze próżniowej pod ciśnieniem ok. 500 hPa na 24 h. Po tym czasie, gotowe, utwardzone próbki wyjmowano z form i przechowywano w suchym, ciemnym miejscu, w temperaturze otoczenia (21°C do 23°C).

Próbki jednorodne wykonywano dodając do żywicy epoksydowej poszczególne nanoproszki, o określonej procentowo zawartości wagowej: 0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% oraz 5 wt%. Ogółem, dla potrzeb badań, wytworzono 33 zestawy próbek nanokompozytowych o wymiarach 100 mm × 100 mm × 1 mm, przy czym każdy zestaw zawierał przynajmniej 3 próbki tego samego rodzaju. Zestawienie przygotowanych serii próbek, poddanych następnie testom i badaniom wybranych parametrów materiałowym, przedstawiono w tabeli 4.1. Każdy zestaw próbek poddano 3-etapowemu cyklowi temperaturowemu (rys. 4.2). Powodowane w efekcie *utwardzanie wstępne, utwardzanie właściwe* oraz *starzenie (dotwardzanie)* termiczne próbek były analizowane w określonej procedurze badawczej, dla ustalenia wpływu każdego z etapów na parametry dielektryczne materiałów. Podczas 4 serii pomiarów laboratoryjnych, na każdym etapie określano szerokopasmowe charakterystyki *przenikalności elektrycznej względnej* oraz *współczynnika strat dielektrycznych*, a także rejestrowano *prąd polaryzacji* (a na jego podstawie określano *rezystywność skrośną*) i *prąd depolaryzacji*. Ponadto, na początku i na końcu cyklu badano obecność *wyładowań niezupełnych* i określano *wytrzymałość elektryczną*.



Rys. 4.2. Schemat kolejności etapów utwardzania i starzenia cieplnego podczas zrealizowanej procedury badawczej

Po raz pierwszy parametry próbek badano po ich wyprodukowaniu, gdy nie były one poddawane działaniu temperatury innej niż temperatura otoczenia. Następnie, określano je po wstępnym utwardzaniu przez 8 godzin w temperaturze 60°C w komorze grzewczej. Kolejno przeprowadzono dwie serie podobnych pomiarów odpowiednio po 8 godzinach utwardzania w temperaturze 130°C i po 8-godzinnym starzeniu w temperaturze 180°C. Wartości temperatur wybrano zgodnie z arkuszem danych zastosowanej żywicy epoksydowej.

Numer serii	Rozmiar domieszki	Skład próbki
1	13 nm	Żywica + 0,5% TiO ₂
2	13 nm	Żywica + 1% TiO ₂
3	13 nm	$\dot{Z}ywica + 3\% TiO_2$
4	13 nm	Żywica + 5% TiO ₂
5	38 nm	Żywica + 0,5% TiO ₂
6	38 nm	Żywica + 1% TiO ₂
7	38 nm	Żywica + 3% TiO ₂
8	38 nm	Żywica + 5% TiO ₂
9	< 1 µm	Żywica + 0,5% TiO ₂
10	< 1 µm	$\dot{Z}ywica + 1\% TiO_2$
11	< 1 µm	Żywica + 3% TiO ₂
12	< 1 µm	Żywica + 5% TiO ₂
13	10-20 nm	Żywica + 0,5% SiO ₂
14	10-20 nm	Żywica + 1% SiO ₂
15	10-20 nm	Żywica + 3% SiO ₂
16	10-20 nm	Żywica + 5% SiO ₂
17	80 nm	Żywica + 0,5% SiO ₂
18	80 nm	Żywica + 1% SiO ₂
19	80 nm	Żywica + 3% SiO ₂
20	80 nm	Żywica + 5% SiO ₂
21	13 nm	Żywica + 0,5% Al_2O_3
22	13 nm	Żywica + 1% Al ₂ O ₃
23	13 nm	Żywica + 3% Al ₂ O ₃
24	13 nm	Żywica + 5% Al ₂ O ₃
25	< 50 nm	Żywica + 0,5% Al ₂ O ₃
26	< 50 nm	Żywica + 1% Al ₂ O ₃
27	< 50 nm	Żywica + 3% Al ₂ O ₃
28	< 50 nm	$\dot{Z}ywica + 5\% Al_2O_3$
29	40-50 nm	Żywica + 0,5% Al ₂ O ₃
30	40-50 nm	Żywica + 1% Al ₂ O ₃
31	40-50 nm	Żywica + 3% Al ₂ O ₃
32	40-50 nm	Żywica + 5% Al ₂ O ₃
33	-	Czysta żywica

Tabela 4.1. Zestawienie serii próbek przygotowanych na bazie żywicy epoksydowej

Na rysunku 4.3 przedstawiono próbki nanokompozytu jednorodnego, wykonane z żywicy epoksydowej z cząstkami TiO₂ 38 nm (od lewej: 0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% oraz 5 wt%) przed rozpoczęciem procedury utwardzania cieplnego (na górze) i po jej ukończeniu (na dole).



Rys. 4.3. Próbki nanokompozytu jednorodnego, wykonane żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ 38 nm – przed (góra) i po (dół) pełnym cyklu termicznym

4.2. Wytwarzanie nanokompozytów gradientowych, modyfikowanych elektroforetycznie

Dla przygotowania próbek kompozytowych modyfikowanych elektroforetycznie (czyli gradientowych) zastosowano wieloetapową procedurę opartą na opublikowanych pracach [33, 56, 73, 120, 262] oraz na własnych, praktycznych doświadczeniach laboratoryjnych. Podobnie, jak w przypadku próbek jednorodnych, materiał bazowy stanowiła dwuskładnikowa żywica epoksydowa Epoxylite 235SG firmy Elantas [73].

Do wytwarzania próbek gradientowych wykorzystano nanodomieszki TiO₂, SiO₂ oraz Al₂O₃ wykorzystywane wcześniej do wytworzenia próbek jednorodnych:

- dwutlenek tytanu TiO₂ o strukturze anatazu i średnim rozmiarze cząstek 13 nm, firmy Nanografi Nano Technology [290];
- dwutlenek tytanu TiO₂ o strukturze anatazu i średnim rozmiarze cząstek 38 nm, firmy Nanografi Nano Technology [291];
- dwutlenek tytanu TiO₂ o strukturze anatazu i średnim rozmiarze cząstek < 1 μm, firmy Acros Organics [284];
- 4. dwutlenek krzemu SiO₂ o strukturze amorficznej i średnim rozmiarze cząstek 10-20 nm, firmy Pol-Aura [292];
- dwutlenek krzemu SiO₂ o strukturze amorficznej i średnim rozmiarze cząstek 80 nm, firmy Pol-Aura [293],
- tritlenek diglinu Al₂O₃ o strukturze korundu i średnim rozmiarze cząstek 13 nm, firmy Sigma-Aldrich [295];
- tritlenek diglinu Al₂O₃ o strukturze korundu i średnim rozmiarze cząstek < 50 nm, firmy Sigma-Aldrich [294];

a dodatkowo zastosowano również nanocząstki tytanianu baru:

- 8. tytanian baru BaTiO₃ o strukturze sześciennej (*cubic*) i średnim rozmiarze cząstek 45 nm, firmy Nanografi Nano Technology [288];
- 9. tytanian baru BaTiO₃ o strukturze sześciennej (*cubic*) i średnim rozmiarze cząstek 90 nm, firmy Nanografi Nano Technology [289].

W pierwszym etapie przeprowadzono suszenie proszków wypełniaczy w precyzyjnej wagosuszarce Radwag Ma 50/1.R.WH. Tak, jak w przypadku próbek jednorodnych, temperatura suszenia każdego nanoproszku wynosiła 160°C. Proces suszenia był prowadzony aż do uzyskania stabilnego odczytu wagi ładunku wypełniacza, co zostało przyjęte jako wskaźnik kontrolny usunięcia wilgoci z suszonych domieszek (rys. 4.1).

W drugim etapie, określoną wagowo ilość wypełniacza dodano do żywicy epoksydowej i mieszano za pomocą laboratoryjnego mieszadła mechanicznego SBS-ER-3000 firmy Steinberg. Dla przygotowania próbki gradientowej bazową żywicę epoksydową domieszkowano 10 wt% domieszek TiO₂, Al₂O₃ lub BaTiO₃ albo 5 wt% domieszki SiO₂. Zdecydowano się na zastosowanie niższej zawartości nanoproszku SiO₂ z uwagi na jego specyficzne właściwości fizykochemiczne i trudność równomiernego rozproszenia tego nanowypełniacza w materiale bazowym przy wyższej zawartości procentowej. Ze względu na gęstość mieszaniny, proces mechanicznego mieszania z każdą nanodomieszką trwał 15 minut. Następnie do mieszanie mechaniczne jeszcze przez 5 minut. Dodanie utwardzacza i kontynuowano mieszanie mechaniczne jeszcze przez 5 minut. Dodanie utwardzacza dopiero w końcowej fazie mieszania wynikało z deklarowanego przez producenta typowego czasu żelowania żywicy epoksydowej. Przygotowując próbki brano pod uwagę, że powtarzalny i poprawnie przeprowadzony proces mieszania warunkuje uzyskanie kompozytu o równomiernym rozproszeniu cząsteczek w polimerze bazowym, a w efekcie daje możliwość wytworzenia próbek odpowiednich dla wykonania pomiarów porównawczych.

Po wymieszaniu składników, wciąż płynną mieszaninę kompozytową umieszczano w komorze próżniowej w celu eliminacji pęcherzyków gazowych. Mieszaninę odgazowywano pod ciśnieniem 25 hPa przez 5 minut. Przygotowaną w ten sposób żywicę z wypełniaczem przelewano do przygotowanych form. Formy były wyposażone w dwa układy elektrod:

- układ elektrod *płaska płaska*, tj. dwie płaskie elektrody wykonane ze stali nierdzewnej o szerokości *l* = 100 mm, oddalone od siebie na odległość *d* = 20 mm, przymocowane do płaskiego dna formy wykonanego z teflonu. Narożniki obu elektrod zostały zaokrąglone dla minimalizowania efektów krawędziowych (rys. 4.4a),
- układ elektrod *płaska ostrze*, tj. elektroda płaska oraz elektroda ostrzowa wykonane ze stali nierdzewnej o szerokości *l* = 100 mm. Elektroda płaska była oddalona od wierzchołka ostrza na odległość *d* = 20 mm. Elektrody zostały przytwierdzone do płaskiego dna formy wykonanego z teflonu (rys. 4.4b).

Płynny kompozyt wlewano do form pomiędzy elektrody, a następnie przez 1 godzinę poddawano działaniu pola *E*, wytworzonego po aplikacji napięcia stałego U_{DC} o ustalonej wartości na układ elektrod. Do układu elektrod doprowadzano trzy różne wartości napięcia stałego: 2.5 kV, 5.0 kV lub 10.0 kV, podawane z testera rezystancji izolacji Megger S1 568 (5 kV) lub Megger S1 1568 (15 kV). Średnie wartości natężenia pola elektrycznego E_{sr} powstałego pomiędzy elektrodami wynosiły zatem odpowiednio 125 V/mm, 250 V/mm lub

500 V/mm (zgodnie z zależnością $E_{sr} = U_{DC}/d$, gdzie *d* jest odległością między elektrodami). Rysunek 4.5 przedstawia układ zasilania elektrod napięciem stałym na przykładzie form w układzie elektrod *płaska-płaska*.



Rys. 4.4. Formy do wytwarzania próbek elektroforetycznych wyposażone w układ elektrod a) *płaska-płaska*, b) ostrze-płaska.





Po upływie jednej godziny napięcie wyłączano, a próbkę pozostawiano do wstępnego utwardzenia na 2 dni. Po tym czasie próbkę wyjmowano z formy, a następnie utwardzano w komorze grzewczej w temperaturze 130°C przez 8 godzin. Gotowe próbki studzono i przechowywano w suchym, ciemnym miejscu w temperaturze otoczenia (21°C do 23°C). W tabeli 4.2 zestawiono dane wykonanych serii próbek, poddanych następnie pomiarom parametrów dielektrycznych. Dla każdej z serii próbek wykonano nie mniej niż dwie próbki tego samego rodzaju. Wymiary wykonanych próbek przedstawia rysunek 4.6. Grubość każdej próbki, wykonanej zarówno w układzie elektrod *płaska-płaska*, jak i *ostrze-płaska*, wynosiła 2 mm (\pm 0,1 mm). Zdjęcia próbek w formach do kształtowania składu mieszaniny żywicznej w procesie elektroforezy pod wpływem przyłożonego silnego pola elektrycznego przedstawiono na rysunku 4.7.



Rys. 4.6. Wymiary wykonanych próbek gradientowych kształtowanych metodą elektroforezy w układzie elektrod: a) *płaska-płaska*, b) ostrze-płaska.



Rys. 4.7. Próbki gradientowe kształtowane metodą elektroforezy w układzie elektrod: a) *płaska-plaska*, b) *ostrze-plaska*

Numer serii	Skład próbki	Zastosowane napięcie U _{DC} [kV]	Średnie natężenie pola elektrycznego E _{śr} [V/mm]			
Układ elektrod płaska-płaska						
1	Żywica + 10% TiO ₂ 13 nm	0.0	0			
2	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 13 nm	2.5	125			
3	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 13 nm	5.0	250			
4	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 13 nm	10.0	500			
5	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 38 nm	0.0	0			
6	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 38 nm	2.5	125			
7	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 38 nm	5.0	250			
8	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 38 nm	10.0	500			
9	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ < 1 μ m	0.0	0			
10	$\dot{Z}ywica + 10\%$ TiO ₂ < 1 μ m	2.5	125			
11	$\dot{Z}ywica + 10\% TiO_2 < 1\mu m$	5.0	250			
12	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ < 1µm	10.0	500			
13	Żywica + 10% SiO ₂ 10-20 nm	0.0	0			
14	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 10-20 nm	2.5	125			
15	Żywica + 10% SiO ₂ 10-20 nm	5.0	250			
16	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 10-20 nm	10.0	500			
17	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 80 nm	0.0	0			
18	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 80 nm	2.5	125			
19	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 80 nm	5.0	250			
20	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 80 nm	10.0	500			
21	Żywica + 10% Al ₂ O ₃ 13 nm	0.0	0			
22	Żywica + 10% Al ₂ O ₃ 13 nm	2.5	125			
23	Żywica + 10% Al ₂ O ₃ 13 nm	5.0	250			
24	Żywica + 10% Al ₂ O ₃ 13 nm	10.0	500			
25	$\dot{Z}ywica + 10\% Al_2O_3 < 50 nm$	0.0	0			
26	$\dot{Z}ywica + 10\% Al_2O_3 < 50 nm$	2.5	125			
27	$\dot{Z}ywica + 10\% Al_2O_3 < 50 nm$	5.0	250			
28	$\dot{Z}ywica + 10\% Al_2O_3 < 50 nm$	10.0	500			
29	Żywica + 10% BaTiO ₃ 45 nm	0.0	0			
30	Żywica + 10% BaTiO ₃ 45 nm	2.5	125			
31	Żywica + 10% BaTiO ₃ 45 nm	5.0	250			
32	Żywica + 10% BaTiO ₃ 45 nm	10.0	500			
33	Żywica + 10% BaTiO ₃ 90 nm	0.0	0			
34	Żywica + 10% BaTiO ₃ 90 nm	2.5	125			
35	Żywica + 10% BaTiO ₃ 90 nm	5.0	250			
36	Żywica + 10% BaTiO ₃ 90 nm	10.0	500			
37	Czysta żywica	0.0	0			
38	Czysta żywica	2.5	125			
39	Czysta żywica	5.0	250			
40	Czysta żywica	10.0	500			

Tabela 4.2. Zestawienie analizowanych serii próbek gradientowych

Układ elektrod ostrze-płaska				
41	Żywica + 10% TiO ₂ 13 nm	0.0	0	
42	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 13 nm	2.5	125	
43	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 13 nm	5.0	250	
44	Żywica + 10% TiO ₂ 13 nm	10.0	500	
45	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 38 nm	0.0	0	
46	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ 38 nm	2.5	125	
47	Żywica + 10% TiO ₂ 38 nm	5.0	250	
48	Żywica + 10% TiO ₂ 38 nm	10.0	500	
49	$\dot{Z}ywica + 10\% TiO_2 < 1\mu m$	0.0	0	
50	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ < 1 μ m	2.5	125	
51	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ < 1 μ m	5.0	250	
52	\dot{Z} ywica + 10% TiO ₂ < 1 μ m	10.0	500	
53	Żywica + 10% SiO ₂ 10-20 nm	0.0	0	
54	Żywica + 10% SiO ₂ 10-20 nm	2.5	125	
55	Żywica + 10% SiO ₂ 10-20 nm	5.0	250	
56	Żywica + 10% SiO ₂ 10-20 nm	10.0	500	
57	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 80 nm	0.0	0	
58	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 80 nm	2.5	125	
59	\dot{Z} ywica + 10% SiO ₂ 80 nm	5.0	250	
60	Żywica + 10% SiO ₂ 80 nm	10.0	500	
61	Żywica + 10% Al ₂ O ₃ 13 nm	0.0	0	
62	Żywica + 10% Al ₂ O ₃ 13 nm	2.5	125	
63	Żywica + 10% Al ₂ O ₃ 13 nm	5.0	250	
64	Żywica + 10% Al ₂ O ₃ 13 nm	10.0	500	
65	$\dot{Z}ywica + 10\% Al_2O_3 < 50 nm$	0.0	0	
66	Żywica + 10% $Al_2O_3 < 50 \text{ nm}$	2.5	125	
67	Żywica + 10% $Al_2O_3 < 50 \text{ nm}$	5.0	250	
68	$\dot{Z}ywica + 10\% Al_2O_3 < 50 mm$	10.0	500	
69	Żywica + 10% BaTiO ₃ 45 nm	0.0	0	
70	Żywica + 10% BaTiO ₃ 45 nm	2.5	125	
71	Żywica + 10% BaTiO ₃ 45 nm	5.0	250	
72	Żywica + 10% BaTiO ₃ 45 nm	10.0	500	
73	Żywica + 10% BaTiO ₃ 90 nm	0.0	0	
74	Żywica + 10% BaTiO ₃ 90 nm	2.5	125	
75	Żywica + 10% BaTiO ₃ 90 nm	5.0	250	
76	Żywica + 10% BaTiO ₃ 90 nm	10.0	500	
77	Czysta żywica	0.0	0	
78	Czysta żywica	2.5	125	
79	Czysta żywica	5.0	250	
80	Czysta żywica	10.0	500	

Tabela 4.2 cd. Zestawienie analizowanych serii próbek gradientowych

5

Laboratoryjne stanowiska badawcze – metody pomiaru, wyposażenie i parametry

5.1. Wstęp

Badania właściwości materiałów izolacyjnych mają istotne znaczenie w kontekście zapewnienia bezpieczeństwa, niezawodności oraz minimalizacji kosztów eksploatacji urządzeń w elektroenergetyce. Układy izolacyjne charakteryzują się określonymi cechami fizycznymi oraz odpornością na różne narażenia eksploatacyjne. Będąc jednymi z podstawowych elementów urządzeń i instalacji, muszą charakteryzować się wysoką trwałością i długim czasem życia. Diagnostyka układów izolacyjnych umożliwia identyfikację potencjalnych problemów i defektów jeszcze przed wystąpieniem awarii, pozwalając na podjęcie odpowiednich działań naprawczych lub prewencyjnych. Ocena właściwości materiałów izolacyjnych powinna być prowadzona zarówno w trakcie eksploatacji, jak i na etapie produkcji.

Do stosowanych metod badawczych i diagnostycznych materiałów dielektrycznych i układów izolacyjnych należą m.in. pomiary rezystywności, badanie wytrzymałości elektrycznej, spektroskopia dielektryczna i analiza wyładowań niezupełnych,. Podstawę tych badań stanowią pomiarowe obserwacje zjawisk fizycznych związanych z procesami polaryzacji, przewodnictwem prądu elektrycznego oraz generowania, gromadzenia i wolno- lub szybkozmiennych przemian energii ładunków elektrycznych w materiałach i układach izolacyjnych. Metody, takie jak spektroskopia dielektryczna czy analiza wyładowań niezupełnych są szczególnie istotne w przypadku materiałów niejednorodnych, w tym polimerowych materiałów kompozytowych, w których mogą być obserwowane różne zjawiska polaryzacyjne. Zmiany w materiałach i układach izolacyjnych mogą dotyczyć całej objętości i zachodzić stopniowo w trakcie ich użytkowania, mogą mieć również charakter lokalny, będący wynikiem defektów strukturalnych, takich jak pęknięcia, rozwarstwienia czy inkluzje gazowe. Przykładowo, spektroskopia dielektryczna pozwala na ocenę ogólnego stanu układu, natomiast pomiary wyładowań niezupełnych umożliwiają identyfikację występowania defektów o charakterze lokalnym [67, 70].

W niniejszej pracy wykonane próbki kompozytowe poddano badaniom z zastosowaniem różnych metod i technik diagnostycznych. Do badań próbek jednorodnych zastosowano:

spektroskopię impedancyjną, celem określenia charakterystyk stałej dielektrycznej ε_r oraz współczynnika strat dielektrycznych tgδ w szerokim zakresie częstotliwości;

- *pomiary elektrometryczne*, które umożliwiły rejestrację prądów polaryzacji i depolaryzacji, na podstawie których określono rezystywność skrośną ρ_v badanych materiałów;
- *detekcję i analizę wyładowań niezupełnych*, dzięki którym możliwa była ocena jakości wykonania próbek pod względem obecności defektów o charakterze inkluzji gazowych;
- próby napięciowe, dla określenia wartości pola elektrycznego, przy którym następuje utrata właściwości elektroizolacyjnych badanych próbek (*wytrzymałość elektryczna*).

Dodatkowo, wybrane próbki poddano obrazowaniu za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej celem oceny jakości rozproszenia nanocząstek w matrycy polimerowej.

W badaniach próbek gradientowych, o nierównomiernym rozproszeniu nanocząstek wypełniacza w materiale bazowym zastosowano:

spektroskopię impedancyjną, celem określenia charakterystyk stałej dielektrycznej ε_r
oraz współczynnika strat dielektrycznych tgδ w szerokim zakresie częstotliwości.

5.2. Stanowisko spektroskopii impedancyjnej/dielektrycznej

Do określenia wybranych parametrów dielektrycznych próbek nanokompozytowych zastosowano metodę spektroskopii impedancyjnej/dielektrycznej. Metoda ta polega na pomiarze elektrycznej odpowiedzi badanego obiektu, jako efektu pobudzenia go niewielkim sygnałem, w szerokim zakresie częstotliwości. Zastosowanie wymuszenia napięciowego o niewielkiej wartości pozwala na traktowanie badanego układu izolacyjnego jak obiektu typu *LTI* (ang. *Linear Time Invariant*), tj. jak niezmienny w czasie układ liniowy [113, 281].

Odpowiedzią systemu na zastosowane napięcie przemienne jest prąd przemienny o takiej samej częstotliwości, ale przesunięty w fazie względem napięcia. W wyniku pomiaru uzyskiwana jest charakterystyka częstotliwościowa impedancji Z(f), określająca zależność między wejściowym sygnałem napięciowym a odpowiedzią prądową. Rzeczywista i urojona część impedancji przy uwzględnieniu wymiarów geometrycznych próbki i elektrod pomiarowych stanowią podstawę do wyznaczenia wartości względnej przenikalności elektrycznej ε_r oraz współczynnika strat dielektrycznych tgδ. Przenikalność jest związana ze zjawiskiem polaryzacji, natomiast współczynnik strat dielektrycznych poza stratami polaryzacyjnymi obejmuje również straty przewodnościowe [34].

Analiza parametrów dielektrycznych opiera się na koncepcji pojemności zespolonej (C' – część rzeczywista, C'' – część urojona) lub przenikalności zespolonej (ϵ' - część rzeczywista, ϵ'' - część urojona). Przenikalność elektryczna zespolona wyznaczana jest z zależności:

$$\varepsilon^* = \frac{C^* \cdot d}{A} = \frac{(C' - jC'') \cdot d}{A} = \varepsilon' - j\varepsilon''$$
(5.1)

Stąd przenikalność elektryczna względna:

$$\varepsilon_{\rm r}^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \varepsilon_{\rm r}' - j\varepsilon_{\rm r}''; \quad \varepsilon_{\rm r}' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}; \quad \varepsilon_{\rm r}'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0}$$
 (5.2)

gdzie:

 C^* – pojemność zespolona, $C^* = C' - jC'';$

- A pole powierzchni elektrody pomiarowej;
- d grubość badanego materiału izolacyjnego;
- ϵ_0 przenikalność elektryczna próżni.

Współczynnik strat dielektrycznych tgó jest określany jako stosunek części urojonej do części rzeczywistej:

$$tg\delta = C''/C' = \varepsilon''/\varepsilon'$$
(5.3)

W metodzie spektroskopii impedancyjnej urządzeniem pomiarowym jest szerokopasmowy analizator odpowiedzi częstotliwościowej FRA (ang. *Frequency Response Analyzer*). Przyrząd ten określa impedancję badanego obiektu korelując odpowiedź badanego obiektu z dwoma synchronicznymi, ortogonalnymi sygnałami referencyjnymi. Pierwszy z nich, sygnał sin(ωt), jest w fazie, natomiast drugi, sygnał cos(ωt), jest przesunięty o 90° względem sinusoidalnego sygnału pobudzającego (rys. 5.1).



Rys. 5.1. Schemat blokowy analizatora odpowiedzi częstotliwościowej FRA [281]

Generator wytwarza napięcie sinusoidalne o niewielkiej amplitudzie $A\sin(\omega t)$, które jest aplikowane na badany obiekt i równocześnie przebieg $\sin(\omega t)$ podawany na wejście toru korelatora odpowiedzialnego za określenie wartości składowej rzeczywistej sygnału odpowiedzi. Na drugi tor korelatora podawany jest sygnał $\cos(\omega t)$ umożliwiający określenie wartości składowej urojonej. W efekcie możliwe jest wyznaczenie impedancji zespolonej dla ustalonej częstotliwości. Cały proces jest powtarzany sekwencyjnie dla kolejnych częstotliwości, a z otrzymanych wyników konstruowane jest widmo impedancji $Z(\omega)$ [124, 281].

Zastosowane podczas badań stanowisko pomiarowe (rys. 5.2) jest wyposażone w dwa współpracujące ze sobą, specjalizowane urządzenia firmy Solartron:

- analizator odpowiedzi częstotliwościowej Solartron 1260A (FRA) [296];
- interfejs dielektryczny Solartron 1296A [297], umożliwiający wykonywanie pomiarów wysokoimpedancyjnych.

Z urządzeniami tymi współpracuje dedykowana przystawka pomiarowa, będącą układem elektrod pomiarowych, wyposażonych zwykle w elektrodę ochronną. Wykonywanie pomiarów jest sterowane i nadzorowane przez komputer z kartą interfejsu IEEE-488 (GPIB) i dedykowany program do obsługi pomiarów SMaRT ver. 3.3.1 (Solartron).

Interfejs dielektryczny 1296A, z wejściami elektrometrycznymi, umożliwia precyzyjne pomiary dużych impedancji oraz wysoką dokładność pomiarów pojemności dzięki zastosowaniu metody porównania pojemności próbki z wbudowanymi lub zewnętrznymi kondensatorami referencyjnymi [297]. Kompletny zestaw charakteryzuje się dużą dokładnością i szerokim zakresem analizowanych częstotliwości, jednak sekwencyjne skanowanie widma skutkuje długim całkowitym czasem realizacji pomiaru. Dotyczy to zwłaszcza zakresu niskich częstotliwości, poniżej 0,1 Hz [281].





5.2.1. Układ elektrod pomiarowych do badania próbek jednorodnych

Układ elektrod zastosowany do pomiarów próbek jednorodnych był regulowanym, trójelektrodowym kondensatorem powietrznym z mikrometrycznym czujnikiem zegarowym, dzięki któremu możliwe było dokładne określenie grubości badanej próbki (rys. 5.2). Układ elektrod pomiarowych składał się z elektrody *Hi* (elektroda napięciowa) i *Lo* (elektroda prądowa) oraz ochronnej elektrody pierścieniowej (rys. 5.3), zgodnie z zaleceniami norm IEC 62631-2-1 [301] oraz ASTM D150-18 [299]. Wszystkie elektrody zostały wykonane ze stali nierdzewnej. Konfiguracja i geometria trójelektrodowego układu, w którym umieszczana jest próbka dielektryczna, umożliwia wyeliminowanie wpływu pojemności rozproszonej i prądu powierzchniowego na wartość mierzonych parametrów oraz redukcję niekorzystnego efektu brzegowego, zakłócającego jednolity rozkład pola elektrycznego w próbce w okolicach krawędzi elektrody prądowej [48, 297].

Metodę spektroskopii impedancyjnej zastosowano do określenia charakterystyk przenikalności elektrycznej względnej ε_r oraz współczynnika strat dielektrycznych tgó w szerokim zakresie częstotliwości. Parametry dielektryczne ε_r oraz tgó wyznaczono na podstawie wyników pomiarów impedancji oraz z uwzględnieniem grubości badanej próbki i pola powierzchni elektrody pomiarowej. Średnica elektrody prądowej wynosiła 75 mm. Pomiary przeprowadzono w temperaturze otoczenia ok. 23°C, przy napięciu przemiennym o wartości 2 V. Zakres częstotliwości obejmował 8 dekad, od 10⁻³ Hz do 10⁵ Hz. Pomiary próbek jednorodnych wykonywano zarówno przed serią narażeń termicznych, jak i po każdym z tych narażeń (po 8 h w 60°C, po 8 h w 130°C oraz po 8 h w 180°C), zgodnie ze schematem procedury badawczej z rysunku 4.2.



Rys. 5.3. Konfiguracja układu elektrod do pomiaru dielektryków stałych [48]

5.2.2. Układ elektrod pomiarowych do badania próbek gradientowych

Dla określenia właściwości dielektrycznych uzyskanych próbek gradientowych, podobnie jak w przypadku próbek jednolitych, zastosowano metodę spektroskopii impedancyjnej pozwalającej na analizę przenikalności elektrycznej względnej ε_r oraz współczynnika strat dielektrycznych tgó w szerokim spektrum częstotliwości. Pomiary wykonano przy zastosowaniu układu dwóch wykonanych ze stali nierdzewnej elektrod pomiarowych o średnicy 5 mm i profilowanych krawędziach, umieszczonych w regulowanym, zapewniającym ich współosiowość uchwycie, przygotowanym specjalnie dla realizacji tego punktu programu badań (rys. 5.4). Ze względu na bardzo niski poziom rejestrowanych sygnałów prądowych, układ elektrod pomiarowych wraz z badaną próbką były umieszczane w klatce Faradaya (pełny metalowy ekran), ograniczającej wpływ zewnętrznych zakłóceń elektromagnetycznych. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 5.5.



Rys. 5.4. Regulowany uchwyt do pomiaru próbek gradientowych, wyposażony w stalowe, współosiowe, okrągłe elektrody pomiarowe o średnicy 5 mm



Rys. 5.5. Schemat układu do pomiaru parametrów dielektrycznych próbek gradientowych

Analizator częstotliwościowy Solartron 1260A wraz z interfejsem do pomiaru materiałów dielektrycznych Solartron 1296A umożliwił uzyskanie wyników pomiarów o dużej dokładności dzięki zastosowaniu 2-etapowej procedury normalizacji danych. Zapewnia ona minimalizację błędów pomiarowych, ograniczając wpływ efektu krawędziowego oraz niepożądanych impedancji wynikających z obecności kabli łączeniowych czy uchwytu próbki. W pierwszej kolejności przeprowadzano pomiar impedancji próbki nanokompozytowej przy odległości między elektrodami ustalonej jej grubością i przy zadanych ustawieniach systemu pomiarowego. Następnie próbka była usuwana z uchwytu, a pomiar był powtarzany bez jej obecności, przy tej samej odległości między elektrodami i przy takich samych ustawieniach systemu, i dla takich samych częstotliwości, w celu określenia wartości impedancji pustego kondensatora powietrznego (pomiar referencyjny). Otrzymywane rezultaty były stosowane do odpowiedniego przetworzenia i znormalizowania danych dla każdej z próbek, badanych w kolejnych eksperymentach [297].

Każdą wykonaną próbkę nanokompozytową badano w dziewięciu określonych obszarach ("punktach" pomiarowych), o takim samym położeniu geometrycznym dla danego układu elektrod (*płaska-płaska* lub *ostrze-płaska*). Położenie geometryczne obszarów, dla których wykonywano pomiary względnej przenikalności elektrycznej ε_r oraz współczynnika strat dielektrycznych tg δ przedstawiono na rysunku 5.6. Punkty pomiarowe:

- − ①, ④, ⑦ znajdują się w pobliżu krawędzi próbki położonej przy elektrodzie o wysokim potencjale (elektroda dodatnia, anoda);
- ③, ⑥, ⑨ znajdują się przy krawędzi próbki przy elektrodzie o niskim potencjale (elektroda ujemna, katoda);
- ②, ⑤, ⑧ znajdują się w położeniach pośrednich, pomiędzy punktami pomiarowymi położonymi przy anodzie i katodzie.

Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze otoczenia ok. 23°C, przy napięciu przemiennym 2 V, w szerokim zakresie częstotliwości, obejmującym pełne sześć dekad, od 10⁻¹ Hz do 10⁵ Hz. Do precyzyjnego określenia grubości badanych próbek, w miejscach wykonywania pomiarów, zastosowano mikrometr o rozdzielczości 0,005 mm.



Rys. 5.6. Położenie geometryczne obszarów próbek nanokompozytów gradientowych, dla których wykonywano szerokopasmowe pomiary parametrów dielektrycznych. Próbki gradientowe kształtowane w układzie elektrod: a) *płaska-płaska*, b) *ostrze-płaska*

5.3. Stanowisko do wyznaczania rezystywności skrośnej

Pomiary rezystywności skrośnej badanych próbek zostały wykonane zgodnie z wymaganiami określonymi w normach IEC 62631-3-1 [302] oraz IEC 61340-2-3 [303]. Do przeprowadzenia pomiarów i rejestracji czasowych zmian wartości rezystancji badanych próbek zastosowano elektrometr Keysight B2987A oraz dedykowaną do pomiarów rezystywności przystawkę (ekranowaną komorę pomiarową) Keysight 16008B, wyposażoną w układ znormalizowanych, koncentrycznych elektrod okrągłych (rys. 5.7) [287].



Rys. 5.7. Elektrometr Keysight B2987A oraz przystawka pomiarowa Keysight 16008B [287]

Rezystywność skrośna ρ_v , zgodnie z zależnościami (3.20) oraz (3.21), określana jest jako stosunek natężenia stałego pola elektrycznego *E* do gęstości prądu ustalonego J_{vu} płynącego wewnątrz materiału izolacyjnego:

$$\rho_{\rm v} = \frac{E}{J_{\rm vu}} \tag{5.4}$$

W praktyce, pomiar rezystywności skrośnej ρ_v odbywa się zawsze metodą pośrednią, poprzez pomiar rezystancji skrośnej R_v , efektywnej powierzchni elektrody pomiarowej A i grubości próbki *h*:

$$\rho_{\rm v} = R_v \frac{A}{h} \tag{5.5}$$

Rezystancję skrośną R_v definiuje się jako iloraz wartości napięcia stałego U, przyłożonego między dwiema elektrodami umieszczonymi na dwóch przeciwległych powierzchniach próbki oraz prądu skrośnego ustalonego I_v płynącego między tymi elektrodami:

$$R_{\rm v} = \frac{U}{I_{\rm v}} \tag{5.6}$$

Schemat układu do pomiaru rezystancji skrośnej, w układzie trójelektrodowym, został przedstawiony na rysunku 5.8. Wykorzystanie układu trójelektrodowego umożliwia uzyskanie dokładniejszych wyników pomiarów, gdyż elektroda ochronna połączona z masą źródła napięcia U sprawia, że prąd powierzchniowy I_s nie przepływa przez miernik prądu. Między elektrodami pomiarową i napięciową płynie wówczas jedynie prąd skrośny I_v .



Rys. 5.8. Schemat układu do pomiaru rezystancji skrośnej [126, 140]

Ekranowana komora pomiarowa Keysight 16008B wyposażona jest w układ koncentrycznych elektrod okrągłych, w którym średnica elektrody pomiarowej wynosi 50 mm, natomiast wewnętrzna średnica elektrody ochronnej wynosi 70 mm (rys. 5.9).

Na podstawie wymiarów elektrod oraz zależności wskazanych przez normę [302] aspekty geometryczne niezbędne do wyznaczenia rezystywności skrośnej (5.5) są następujące:

- szerokość szczeliny między elektrodą pomiarową a ochronną:

$$g = \frac{70 - 50}{2} = 10 \text{ mm}$$
(5.7)

- efektywna powierzchnia elektrody pomiarowej dla układu elektrod okrągłych:

$$A = \frac{\pi (d_1 + Bg)^2}{4} = \frac{\pi (50 + 10)^2}{4} = 2827.4 \text{ mm}^2$$
(5.8)

gdzie:

- d_1 średnica elektrody pomiarowej,
- B współczynnik uwzględniający powiększenie efektywnej powierzchni elektrody, spowodowane rozszerzaniem się linii pola elektrycznego poza obszar elektrody pomiarowej, B = 1.

Stąd zależność (5.5), na podstawie której wyznaczane były przebiegi zmian rezystywności skrośnej, przyjmie postać:

$$\rho_{\rm v} = R_{\rm v} (d_1 + g)^2 \cdot \frac{\pi}{4h} \tag{5.9}$$

gdzie:

 R_v – rezystancja skrośna zmierzona zgodnie z układem pomiarowym jak na rysunku 5.8.



Rys. 5.9. Układ koncentrycznych elektrod okrągłych do pomiaru rezystancji skrośnej i rezystancji powierzchniowej

5.3.1. Rejestracja prądów polaryzacji i depolaryzacji oraz wyznaczanie rezystywności skrośnej

Ustawienie na źródle napięcia stałego elektrometru Keysight B2987A wartości $U_{DC} = 1 \text{ kV}$, umożliwiło wytwarzanie w próbkach kompozytowych natężenia pola elektrycznego o wartości ok. 1 kV/mm. Rejestrując podczas działania tego napięcia wartości prądu skrośnego, wyznaczano przebiegi czasowe wartości rezystancji skrośnej. Korzystając ze wzoru (5.9) wartości te przeliczano następnie na wartości rezystywności skrośnej.

Przed rozpoczęciem pomiarów każdą z próbek poddawano procesowi deelektryzacji (rozładowania), gdyż ładunek zgromadzony w próbce i na jej powierzchni może mieć wpływ na wynik pomiaru. Naelektryzowanie może wystąpić przypadkowo i mieć miejsce np. podczas wytwarzania próbki, jej przechowywania lub niewłaściwego przygotowania do wykonania pomiarów. Rozładowanie należy przeprowadzić przez zwarcie elektrod z pomiarem prądu deelektryzacji tak długo, aż osiągnie on wartość ustaloną [140]. Elektrodę pomiarową zwarto z elektrodą napięciową przez miernik prądu i rejestrowano do czasu, aż osiągał on wartość ustaloną, pomijalnie małą w porównaniu ze spodziewanym po 600 sekundach od włączenia napięcia prądem skrośnym.

Podczas badań każdej z próbek nanokompozytowych dokonywano rejestracji *prądów polaryzacji i depolaryzacji*, jak w metodzie diagnostycznej PDC (ang. *Polarization and Depolarization Current*) [268]. Po poddaniu próbki (uprzednio zdeelektryzowanej) działaniu napięcia stałego, przyłożonego do elektrody napięciowej, przez próbkę zaczyna płynąć prąd skrośny, do elektrody pomiarowej (rys. 5.9). Wartości chwilowe tego prądu wynikają z przewodności elektrycznej materiału, z którego wykonana jest próbka oraz zachodzących w nim procesów polaryzacyjnych. Składowa polaryzacyjna prądu maleje w miarę wzrostu uporządkowania dipoli w materiale, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Po usunięciu wymuszenia napięciowego i zwarciu elektrod, w materiale próbki zachodzą procesy relaksacyjne jego rozładowania. Skutkują one pojawieniem się w obwodzie pomiarowym prądu depolaryzacji, płynącego w kierunku przeciwnym do prądu polaryzacji [114, 126, 229].

Po procesie deelektryzacji próbki, rejestrowano przebieg prądu skrośnego, powstałego na skutek przyłożenia do próbki napięcia stałego o wartości 1000 V przez okres 600 sekund. Na podstawie przebiegu prądu i(t) dla każdej próbki oszacowano numerycznie wartość jej rezystancji izolacji R_i , czyli wartość R(t) dla $(t \rightarrow \infty)$, oraz rezystywność skrośną ρ_v . Oszacowania tego dokonano w środowisku obliczeniowym programu MATLAB, stosując samodzielnie opracowaną procedurę numeryczną, opartą o algorytm Levenberga-Marquardta, dla dopasowania parametrów krzywej modelowej prądu polaryzacji do zarejestrowanych danych pomiarowych (rozdział Z.1.4 załącznika). Krzywa modelowa zawierała składową stałą o wartości ustalonej oraz pojedynczą (dominującą), eksponencjalnie zmienną składową relaksacyjną, określoną modelem Debye'a (wzór (3.31)),. W kolejnym kroku, po rejestracji prądu polaryzacji, obniżano napięcie do 0 V (co odpowiada zwarciu elektrod) i przez kolejne 600 sekund rejestrowano przebieg prądu depolaryzacji.

Pomiary każdej z próbek jednorodnych wykonywano zarówno przed serią ich utwardzania i starzenia, jak i po każdym kolejnym etapie cyklu narażenia cieplnego, tj. po 8 h w 60°C, po 8 h w 130°C oraz po 8 h w 180°C, zgodnie ze schematem procedury badawczej przedstawionej na rysunku 4.2.

5.4. Stanowisko do detekcji wyładowań niezupełnych

Wyładowania niezupełne wnz (ang. *partial discharges*, *PD*) są lokalnymi wyładowaniami elektrycznymi, które występują tylko w części objętości lub na części powierzchni układu izolacyjnego. Nie prowadzą one bezpośrednio do przebicia, jednak ich długotrwałe działanie może prowadzić do zmiany lub nawet całkowitej utraty właściwości izolacyjnych układu [304]. Zazwyczaj zachodzą w obszarach, które są utożsamiane z defektami izolacji, takimi jak rozwarstwienia, pęknięcia czy inkluzje gazowe, powstające na skutek procesów produkcyjnych lub naprężeń eksploatacyjnych i procesów starzeniowych zachodzących w izolacji. Wyładowania niezupełne mogą powiększać istniejące uszkodzenia i stopniowo pogarszać właściwości izolacyjne, ostatecznie zwiększając ryzyko przebicia izolacji i wystąpienia awarii. Z tego powodu identyfikacja, monitorowanie oraz zrozumienie mechanizmów tych wyładowań są niezwykle istotne dla utrzymania wysokiej niezawodności działania oraz bezpieczeństwa pracy urządzeń elektrycznych. Detekcja i analiza wyładowań niezupełnych umożliwiają także ocenę jakości materiałów izolacyjnych oraz identyfikację potencjalnych problemów występujących podczas procesów technologicznych ich produkcji [68, 107]. W badaniach, realizowanych dla

potrzeb niniejszej pracy, pomiary wyładowań niezupełnych zastosowano właśnie jako narzędzie dla oceny skuteczności odgazowania żywic oraz poprawności ich aplikacji do form podczas wytwarzania próbek nanokompozytowych.

Wskazuje się, że podczas badań wyładowań niezupełnych, analiza wskaźników jednoparametrowych, takich jak ładunek maksymalny, ładunek średni albo całkowita liczba lub częstość powtarzania wyładowań, nie dostarczają wystarczających i jednoznacznych informacji o tym zjawisku. Wyładowania niezupełne mogą przybierać różne formy, zależne m.in. od właściwości fizykochemicznych materiałów stosowanych w konstrukcji układu izolacyjnego, konfiguracji geometrycznej układu izolacyjnego i elektrod, charakteru defektu będącego źródłem wyładowań, a także wartości i rodzaju przyłożonego napięcia (AC, DC, PWM, itd.). Z uwagi na różnorodność czynników wpływających na mechanizmy wyładowań i kształtowanie się ich form, do użytecznych metod badawczych należą metody zapewniające analizę wieloparametrową. Jedną z nich jest metoda PRPDA (ang. *Phase-Resolved Partial Discharge Analysis*), tj. metoda analizy obrazów fazowo-rozdzielczych wnz. Umożliwia ona rejestrację wyładowań z zachowaniem informacji o liczbie impulsów wnz o określonym ładunku i fazie. Polega na pomiarach ładunku kolejnych impulsów wyładowań wraz z informacją o fazie napięcia przemiennego, na której one wystąpiły. Na jej podstawie uzyskiwane są rozkłady impulsów wnz w 3-wymiarowej przestrzeni *faza-ładunek-liczba* $D(\varphi, q, n)$ [68].

Typowy obraz fazowo-rozdzielczy impulsów wnz jest tworzony poprzez agregację zbioru impulsów zgodnie z algorytmem akumulacji przedstawionym na rysunku 5.10. Zawiera on rozkład liczby impulsów *n* zapisanych w indywidualnych komórkach pamięci M(i, j), które odpowiadają obszarom płaszczyzny *faza-ładunek* o określonych współrzędnych (φ , *q*). Każdy rejestrowany impuls wnz zwiększa wartość elementu macierzy, w której adres kolumny reprezentuje fazę napięcia φ (określoną z rozdzielczością $\Delta \varphi$), a adres wiersza ładunek *q* (określony z rozdzielczością Δq). Całkowita liczba wyładowań zarejestrowanych w czasie pomiaru jest sumą wartości wszystkich elementów macierzy.

W badaniach, których wyniki są przedstawione w pracy, zastosowano system rejestracji wyładowań z pamięcią obrazu *faza-ładunek* o rozmiarze 256 x 256 komórek. Dla celów wizualizacji liczba impulsów wyładowań *n* jest kodowana w obrazie za pomocą umownie przyjętej skali kolorów lub skali szarości [71, 282, 283].



Rys. 5.10. Algorytm powstawania obrazów fazowo-rozdzielczych wnz [68, 283]

Do badań wyładowań niezupełnych zastosowano system pomiarowy *ICMsystem* (Power Diagnostix GmbH, Germany), a rejestrowane impulsy wnz gromadzono i analizowano stosując metodę PRPDA. Tego rodzaju system detekcji i rejestracji impulsowych form wyładowań został szczegółowo opisany w [68]. Uzyskane dane pomiarowe przetwarzano w środowisku Matlab, wykorzystując własne procedury numeryczne.

System ICM umożliwia realizację pomiarów zgodnie z normą PN-EN 60270: 2003 [304]. Składa się on ze specjalizowanego rejestratora, połączonego z komputerem sterującym poprzez interfejs IEEE-488 (GPIB) oraz dwóch przedwzmacniaczy, jednego w torze detekcji impulsów wnz (PD) i drugiego w torze synchronizacji fazy napięcia probierczego (SYNC). System jest połączony z obiektem badanym poprzez wysokonapięciowy układ sprzęgający zawierający (rys. 5.11): a) obwód detekcji wnz z impedancję pomiarową Z_m , połączoną z kondensatorem sprzęgającym C_k o pojemności 1 nF; b) dzielnik wysokiego napięcia o przekładni 1:1000. Impulsy prądowe wnz powodują powstawanie na impedancji detekcyjnej Z_m (mającej charakter filtru pasmowego) impulsów napięciowych, których wartości szczytowe są proporcjonalne do wartości ładunków pozornych q_a wnz pojawiających się na zaciskach obiektu badanego. Źródłem napięcia probierczego AC był wolny od wyładowań (szum < 1 pC) transformator probierczy TP-60. Pozwalał on na uzyskanie napięć o wartości U_{rms} do 60 kV.



Rys. 5.11. Schemat stanowiska pomiarowego wyładowań niezupełnych [68, 283] R_1/R_2 – dzielnik napięcia, C_x – pojemność reprezentująca badany obiekt, C_k – kondensator sprzęgający, Z_m – impedancja detekcyjna, PD – przedwzmacniacz toru impulsów wnz, SYNC – przedwzmacniacz toru synchronizacji napięcia AC

Przed każda serią pomiarów dokonywano skalowania (kalibracji) toru pomiarowego dla zapewnienia rzetelności i spójności rejestrowanych danych. Proces ten polega na dostarczeniu do zacisków badanego obiektu serii impulsów o znanych wartościach ładunku pozornego, zarejestrowaniu ich przez analizator i określeniu aktualnej wartości wzmocnienia w torze PD. Podczas badań, na elektrody pomiarowe wstrzykiwano impulsy skalujące o ładunku 50 pC, stosując wzorcowany generator impulsów ładunkowych Power Diagnostix model PD-1.

Amplitudy rejestrowanych impulsów powinny zawierać się pomiędzy zadanym dolnym poziomem *LLD (Low Level Discrimination)* a górnym poziomem *ULD (Upper Level Discrimination)*. Proces rejestracji impulsu rozpoczyna się po przekroczeniu progu dyskryminacji *LLD*, który określa minimalny ładunek pozorny rejestrowanych wyładowań oraz ustala dopuszczalną wartość szczytową towarzyszących im szumów. Poziom odcięcia szumów

ustawiono na LLD = 5%. Proces akwizycji pojedynczego impulsu trwa aż do osiągnięcia jego wartości szczytowej. Wartość szczytowa impulsu podlega kwantyzacji, przy czym największa rejestrowana wartość szczytowa nie może przekroczyć wartości ULD, zwykle odpowiadającej pełnemu zakresowi przetwarzania przetwornika A/C. Po detekcji wartości szczytowej impulsu, następuje tzw. "czas martwy" (ang. *dead time*), który zapobiega ponownej rejestracji wierz-chołków oscylacji tego samego impulsu, z uwagi na charakter sygnału napięciowego występującego na impedancji detekcyjnej. Ustawiona wartość czasu martwego *dt* dla każdego rejestrowanego impulsu wnz była równa 10 μ s [71, 199, 283].

Każdą próbkę, w postaci płaskiej płytki, dla której przeprowadzano pomiary wyładowań niezupełnych, umieszczano w układzie dwóch współosiowych elektrod ze stali nierdzewnej o średnicy 75 mm każda i o profilowanych krawędziach (rys. 5.12). Elektrody takie zapewniają jednorodne pole elektryczne *E* w dużym obszarze badanej próbki, zwiększając prawdo-podobieństwo wykrycia defektów, będących źródłami wnz. Do górnej elektrody doprowadzano napięcie probiercze, a dolną elektrodę uziemiono. Dla eliminacji wyładowań powierzchniowych, układ elektrod wraz z badaną próbką zanurzano w naczyniu z wcześniej kondycjo-nowanym w suszarce próżniowej olejem izolacyjnym Nynas Nytro 10XN.

Procedura testowa polegała na liniowym wzroście wartości napięcia od zera aż do pojawienia się wyładowań w badanej próbce. Napięcie probiercze było podnoszone z prędkością ok. 0,5 kV/s do wartości nie wyższej niż 20 kV, a po osiągnieciu tej wartości utrzymywane przez 60 sekund. Najwyższej wartość napięcia probierczego odpowiadało natężenie pola *E* w próbce o wartości, która w żadnym przypadku nie przekraczała 20 kV/mm. Było to więc natężenie, które nie powodowało przebicia, a równocześnie (biorąc pod uwagę mechanizmy powstawania wnz) było wystarczające dla aktywacji wyładowań w ewentualnych inkluzjach gazowych zlokalizowanych w materiale próbki. Badania obecności wnz w próbkach jednorodnych wykonywano po raz pierwszy bezpośrednio po ich wytworzeniu, a następnie po pełnym cyklu termicznym, którym zostały poddane, zgodnie ze schematem na rysunku 4.2.



Rys. 5.12. Próbka nanokompozytu, badana na obecność wnz w układzie współosiowych elektrod pomiarowych o średnicy 75 mm każda, zanurzona w oleju elektroizolacyjnym

5.5. Stanowisko do badania wytrzymałości elektrycznej

Podstawowe wymagania stawiane materiałom w systemach izolacyjnych urządzeń elektrycznych wysokiego napięcia obejmują ich zdolność do wytrzymywania wpływu pola elektrycznego przy napięciu roboczym (znamionowym) oraz podczas przepięć. Wytrzymałość elektryczna jest cechą charakteryzującą właściwości *materiałów izolacyjnych* w obecności silnego pola elektrycznego. Wskaźnikiem wytrzymałości dla *układów izolacyjnych* jest napięcie przebicia, czyli wartość napięcia, przy której następuje utrata ich właściwości elektroizolacyjnych [67, 69].

Wytrzymałość elektryczna E_{BD} określana jest dla próbek badanych w polach jednorodnych. Jest to iloraz napięcia przebicia U_{BD} i odstępu *a* pomiedzy dwiema równoległymi elektodami płaskimi, przyłożonymi do przeciwległych powierzchni próbki płaskiej:

$$E_{\rm BD} = \frac{U_{\rm BD}}{a} \tag{5.10}$$

Badania służące wyznaczeniu wytrzymałości elektrycznej próbek nanokompozytowych przeprowadzono zgodnie z zaleceniami norm IEC 60243-1 [300] oraz ASTM D148-20 [298]. Stanowisko pomiarowe było wyposażone w transformator probierczy TP60 (napięcie max. 60 kV), multimetr Kyoritsu KEW1009 do pomiaru napięcia po stronie pierwotnej transformatora oraz elektrody pomiarowe, pomiędzy którymi umieszczano badaną próbkę (rys. 5.13). Pomiary wytrzymałości elektrycznej przeprowadzano stosując układ dwóch elektrod współosiowych, wykonanych ze stali nierdzewnej i profilowanych na krawędziach, o średnicy 25 mm każda. Do górnej elektrody doprowadzano napięcie probiercze, a dolną elektrodę uziemiono. Aby zapobiec występowaniu wyładowań i przeskoków powierzchniowych, układ elektrod wraz z próbką umieszczano w naczyniu z wcześniej kondycjonowanym w suszarce próżniowej olejem elektroizolacyjnym Nynas Nytro 10XN (rys. 5.14).



Rys. 5.13. Schemat układu do pomiaru wytrzymałości elektrycznej próbek nanokompozytowych, gdzie Atr – transformator regulacyjny, Tp – transformator probierczy, R_0 – rezystor ograniczający prąd podczas przebicia próbki



Rys. 5.14. Badana próbka w układzie współosiowych elektrod pomiarowych o średnicy 25 mm każda, zanurzona w oleju elektroizolacyjnym

Pomiary wytrzymałości elektrycznej nanokompozytów jednorodnych wykonano dla grup próbek bezpośrednio po ich wytworzeniu jak i dla grup próbek poddanych pełnemu cyklowi termicznemu, zgodnie ze schematem procedury badawczej przedstawionym na rysunku 4.2. Doprowadzane do badanej próbki napięcie probiercze stopniowo zwiększano, ze stałą prędkością ok. 1 kV/s od zera aż do momentu wystąpienia przebicia. Wartości uzyskane dla danej serii próbek (każda seria zawierała przynajmniej 3 próbki tego samego typu) uśredniono i uwzględniając indywidualną grubość a każdej próbki przedstawiono w postaci średniej wytrzymałości elektrycznej E_{BD} [kV/mm].

5.6. Skaningowy mikroskop elektronowy

Odpowiednia dyspersja nanowypełniaczy w matrycy polimerowej ma istotny wpływ na właściwości nanokompozytów. Do oceny jakości rozproszenia nanowypełniaczy stosowane są różne techniki obrazowania, w tym skaningowa mikroskopia elektronowa z emisją polową (FE-SEM), wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM) oraz mikroskopia sił atomowych (AFM) [172].

Skaningowa mikroskopia elektronowa z emisją polową (FE-SEM) jest popularną techniką obrazowania, która wykorzystuje wiązkę elektronów do analizy powierzchni próbki. Do badania wpływu procesu mieszania na homogeniczność rozproszenia nanowypełniaczy w matrycy polimerowej zastosowano tę technikę m.in. w pracach [2, 3, 106, 141, 169, 244]. W skaningowej mikroskopii elektronowej wiązka elektronów skanuje powierzchnię próbki, a sygnały generowane w wyniku interakcji wiązki z próbką są wykorzystywane do tworzenia jej obrazu. Elektrony są przyspieszane w kierunku próbki przez układ elektryczny, a następnie skupiane w wiązkę za pomocą układu optycznego. Wiązka elektronów jest następnie skanowana wzdłuż powierzchni próbki, a sygnały wytworzone w wyniku interakcji wiązki z próbką są zbierane i przekształcane w obraz.

Generowanie wiązki elektronów w mikroskopie elektronowym może być realizowane przez termoemisję lub emisję polową. W przypadku termoemisji energia cieplna jest wykorzystywana do pokonania pracy wyjścia związanej z wydostaniem się elektronów z pasma przewodnictwa emitera. Emisja polowa polega natomiast na wykorzystaniu silnego pola elektrycznego do zmniejszenia barier potencjału na powierzchni emitera. Działo z emisją polową FEG (*ang. Field Emission Gun*) daje o wiele większą jasność niż inne rodzaje źródeł elektronów stosowanych w mikroskopie elektronowym (z wolframu lub sześcioborku lantanu). Poprawa jasności umożliwia zastosowanie wyższych prądów, co prowadzi do poprawy czułości, kontrastu oraz uzyskania mniejszej średnicy wiązki, skutkując lepszą rozdzielczością. Z tego powodu to właśnie skaningowa mikroskopia z emisją polową jest częściej stosowaną techniką do analizy materiałów na poziomie nanometrycznym [226].

Na potrzeby niniejszej pracy, wykonano obrazowanie powierzchni próbek wybranych nanokompozytów epoksydowych zawierających nanoproszki TiO₂ 13 nm oraz 38 nm za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Skanowanie przeprowadzono w laboratorium Katedry Inżynierii Powierzchni i Analiz Materiałów na Wydziale Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Do analizy mikrostruktury próbek zastosowano wysokorozdzielczy mikroskop skaningowy FEI Nova NanoSEM 450, wyposażony w działo elektronowe z termiczną emisją polową FEG (rys. 5.15a).

Obserwacje struktury próbek przeprowadzono w trybie wysokiej próżni przy napięciu przyspieszającym wiązki wynoszącym 5 kV. Wykorzystano pierścieniowy detektor CBS (ang. *Circular Backscatter Detector*), umożliwiający detekcję elektronów wstecznie rozproszonych BSE (ang. *Backscattered Electrons*).

Dodatkowo, przeprowadzono również analizę składu chemicznego nanocząstek za pomocą mikroanalizy EDS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). W tym celu zastosowano detektor Octane Elect EDS firmy EDAX. Mikroanaliza EDS umożliwia określenie składu chemicznego materiału próbek poprzez analizę promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez próbkę podczas bombardowania jej wiązką elektronów w mikroskopie elektronowym.

Przełomy próbek zostały naklejone na stoliki za pomocą krążków węglowych i następnie napylone warstwą węgla dla poprawy przewodnictwa elektrycznego próbek (rys. 5.15b). Próbki zostały umieszczone w komorze próżniowej, w której utrzymywane jest niskie ciśnienie. Niskie ciśnienie w komorze jest niezbędne do zapewnienia swobodnego ruchu elektronów bez zakłóceń spowodowanych zderzeniami z cząstkami gazu.



Rys. 5.15. Stanowisko FE-SEM do obrazowania powierzchni próbek a) mikroskop skaningowy FEI Nova NanoSEM 450 wyposażony w działo elektronowe z emisją polową FEG, b) przygotowane do badania przełomy próbek

6

Wyniki badań próbek nanokompozytów oraz ich analiza i dyskusja

6.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych

6.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych

6.1.1.1. Czysta żywica epoksydowa – próbki referencyjne

Kluczowym elementem badań była analiza wpływu nanowypełniaczy na właściwości dielektryczne nanokompozytów w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Charakterystyki czystej żywicy posłużyły jako referencyjne, względem których oceniano zmiany parametrów dielektrycznych. Na rysunku 6.1. przedstawiono charakterystyki przenikalności elektrycznej względnej $\varepsilon_r(f)$ oraz współczynnika strat dielektrycznych tg $\delta(f)$ dla próbek wykonanych z czystej żywicy przed (czyli "świeżych", przed utwardzaniem/kondycjonowaniem termicznym) i po kolejnych etapach utwardzania termicznego.



Rys. 6.1. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej $\varepsilon_r(f)$ (a) oraz współczynnika strat dielektrycznych tg $\delta(f)$ (b) dla próbek wykonanych z niedomieszkowanej żywicy epoksydowej przed i po kolejnych etapach utwardzania termicznego

W niniejszej rozprawie, oprócz szerokopasmowej analizy zmian parametrów dielektrycznych, program badawczy obejmował również obserwację wpływu utwardzania i starzenia termicznego na wartości wybranych parametrów dielektrycznych nanokompozytów epoksydowych, celem uzupełnienia aktualnego stanu wiedzy w tej dziedzinie. Po wytworzeniu próbek były one poddawane procesom utwardzania wstępnego, utwardzania właściwego oraz starzenia w trzech kolejno następujących po sobie etapach, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4.2. Po każdym etapie czekano na schłodzenie się próbek do temperatury otoczenia (ok. 23°C), a następnie mierzono w podobnych warunkach otoczenia przenikalność elektryczną względną i współczynnik strat dielektrycznych w szerokim zakresie częstotliwości. W ten sposób monitorowano jak postępujący proces sieciowania bazowej żywicy epoksydowej wpływa na parametry dielektryczne próbek nanokompozytowych.

Wyniki pomiarów próbek wykonanych z czystej żywicy epoksydowej (tzn. bez żadnego wypełniacza) wskazują, że wstępne utwardzanie próbek w temperaturze 60°C oraz w kolejnych cyklach utwardzania, w wyższych temperaturach, nieznacznie obniżają wartość przenikalności elektrycznej względnej w całym analizowanym zakresie częstotliwości (rys. 6.1.a). Zmiany te są wyraźniejsze dla częstotliwości powyżej 400 Hz. Szerokopasmowe charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych po procesie utwardzania przesuwają się w lewo, w kierunku niższych częstotliwości (rys. 6.1.b). Zauważalny jest wzrost strat dla częstotliwości powyżej 1 Hz po procesie utwardzania, natomiast w przypadku częstotliwości poniżej 1 Hz różnice nie są już tak znaczące w porównaniu do próbek przed utwardzaniem. Efekty te wynikają z termicznie stymulowanych procesów sieciowania matrycy epoksydowej, które zmniejsza mobilność grup reaktywnych. Na tym etapie szybkość utwardzania nie jest determinowana przez kinetykę reakcji chemicznych, lecz przez zmniejszającą się szybkość dyfuzji [99]. Podobne tendencje zaobserwowano w badaniach opisanych w pracy [203], w której badano wpływ warunków utwardzania żywicy epoksydowej (eter diglicydylowy bisfenolu A wraz z utwardzaczem aminowym) na jej parametry dielektryczne. Przeprowadzona analiza wykazała, że utwardzanie próbek żywicznych skutkowało zmniejszoną przenikalnością i wyższymi stratami dielektrycznymi [203]. W prezentowanych wynikach badań, wpływ utwardzania na zmiany wartości tych parametrów jest największy po pierwszym cyklu utwardzania, w temperaturze 60°C. Kolejne cykle utwardzania nie powodują już tak wyraźnych zmian, a charakterystyki szerokopasmowe po utwardzaniu w 130°C i 180°C są niemal identyczne.

W usieciowanej strukturze żywicy epoksydowej ruchliwość segmentów łańcuchów polimerowych, takich jak grupy hydroksyeterowe, jest znacznie ograniczona, co skutkuje ich niewielką zdolnością do reorientacji w odpowiedzi na zmieniające się zewnętrzne pole elektryczne. Przy wyższych częstotliwościach zmiany pola elektrycznego następują na tyle szybko, że bardziej istotne stają się lokalne ruchy segmentów polimerowych, a w związku z tym ich wpływ na parametry dielektryczne jest zauważalny. Jednym z kluczowych zjawisk związanych z tymi ruchami jest proces identyfikowany jako β-relaksacja, obejmująca lokalne ruchy segmentów bocznych łańcuchów polimerowych, mniej zależnych od globalnej struktury sieci. Są to krótkie, dynamiczne ruchy molekularne, takie jak przestawienia grup bocznych, rotacje części łańcuchów czy też lokalne ruchy segmentowe w obrębie sieci polimerowej. Ruchom mogą podlegać grupy hydroksylowe (OH), nieprzereagowane grupy dipolowe czy inne mniejsze grupy molekularne powstałe podczas reakcji chemicznej żywicy epoksydowej i utwardzacza. Pomimo ograniczeń wynikających z sieciowanej struktury polimeru, te szybkie, lokalne ruchy mogą zachodzić przy wyższych częstotliwościach, prowadząc do zwiększonych strat dielektrycznych. Z tego powodu utwardzane próbki żywiczne wykazują wyższe wartości współczynnika strat dielektrycznych przy wyższych częstotliwościach (powyżej 10⁴ Hz) w porównaniu do żywicy przed utwardzaniem [7, 185, 203].

6.1.1.2. Nanokompozyty z dwutlenkiem tytanu TiO₂

Wyniki pomiarów przenikalności elektrycznej względnej próbek nanokompozytowych zostały zaprezentowane w dwóch grupach. Charakterystyki te zwizualizowano względem jednego z dwóch parametrów: procentowego udziału wagowego (wt%) lub temperatury etapu procedury utwardzania termicznego (*T*). Rysunki 6.2, 6.3 oraz 6.4 przedstawiają charakterystyki $\varepsilon_r(f)$ sparametryzowane względem procentowego udziału wagowego dla próbek przed i po kolejnych etapach utwardzania, odpowiednio dla próbek z cząstkami TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm. Rysunki 6.5, 6.6 oraz 6.7 przedstawiają natomiast te same charakterystyki, ale sparametryzowane temperaturą etapu utwardzania dla próbek o różnym procentowym udziale wagowym, odpowiednio dla próbek z cząstkami TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm. Dodatkowo, w tabelach 6.1, 6.2 oraz 6.3 zestawiono odczytane z charakterystyk wartości ε_r przy częstotliwości sieciowej 50 Hz, odpowiednio dla próbek TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm.

W każdym z analizowanych przypadków, zarówno próbek z czystej żywicy, jak i próbek z nanowypełniaczami, wartość przenikalności elektrycznej względnej zmniejszała się wraz ze wzrostem częstotliwości, co jest zgodne z oczekiwaniami. Parametry dielektryczne polimerów w dużym stopniu zależą od liczby obecnych w ich strukturze dipoli, mogących zmieniać orientację oraz od dynamiki ich odpowiedzi na zewnętrzne pole elektryczne. Przy niskich częstotliwościach, zmiany pola *E* zachodzą na tyle wolno, że niemal wszystkie dipole mogą nadążać i orientować się zgodnie ze tymi zmianami, co skutkuje wyższą wartością przenikalności. Przy podwyższaniu częstotliwości coraz liczniejsza grupa dipoli nie jest jednak w stanie dostosować się do szybkich zmian pola *E*, co prowadzi do obniżenia wartości przenikalności [34, 145].

Charakterystyki szerokopasmowe uzyskane dla próbek żywicznych modyfikowanych różną zawartością TiO₂ pozwalają na określenie wielkości zmian parametrów dielektrycznych spowodowanych obecnością wypełniacza. Zmiana właściwości dielektrycznych w zależności od częstotliwości w materiałach izolacyjnych (w tym kompozytach) jest kształtowana przez polaryzację dielektryczną i związane z nią efekty relaksacyjne.

Zastosowanie 0,5 wt% napełniacza TiO₂ skutkuje niższymi wartościami przenikalności elektrycznej względnej w całym zakresie częstotliwości dla kompozytów z wszystkimi zastosowanymi rozmiarami cząstek. Najbardziej wyraźne obniżenie wartości ε_r występuje w przypadku próbek z cząstkami TiO₂ < 1 µm, następnie TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ 13 nm. Jednocześnie, w każdym z analizowanych przypadków, wartość ε_r wzrastała wraz z coraz większym udziałem zawartości procentowej tej domieszki. Ostatecznie, dla 5 wt% napełniacza, dla każdego rozmiaru analizowanych cząstek, przenikalność ε_r uzyskanego kompozytu charakteryzowała się wyższą wartością w całym zakresie częstotliwości, w stosunku do czystej żywicy epoksydowej.

Wyniki badań pokazują, że obecność nanocząstek w sieciowanej, długołańcuchowej strukturze żywicy epoksydowej powoduje występowanie dwóch różnych procesów, o przeciwstawnym wpływie na jej zdolność do gromadzenia ładunków elektrycznych. Pierwszy proces wynika z interakcji pomiędzy nanocząstkami a strukturą polimeru bazowego, która ogranicza ruchy łańcuchów molekularnych polimeru. Powoduje to redukcję zdolności materiału do gromadzenia ładunków, a więc zmniejsza wielkość polaryzacji. Drugi z procesów jest związany z gromadzeniem dodatkowych ładunków na skutek obecności interfazy układu *nanocząstka*- *polimer* i wynikającej z tego polaryzacji interfejsowej MWS, która wpływa na wzrost przenikalności tym silniej, im większy jest udział interfazy. Przenikalność elektryczna nanokompozytów zależy zatem od procesów fizykalnych powodujących przeciwstawne efekty, a obserwowane w efekcie makroskopowe zmiany przenikalności dielektrycznej zależą od tego, który z tych procesów jest w danej strukturze materiałowej dominujący [48, 280].

Zmniejszenie wartości przenikalności ε_r w nanokompozycie jest możliwe wówczas, gdy pojawi się przyczyna ograniczająca zachodzące w nim procesy polaryzacyjne. Sugeruje się między innymi, że przy niższych stężeniach wypełniacza powstają dodatkowe sieciowania i splatania łańcuchów polimerowych. Niższe stężenie nanocząstek ułatwia ich równomierne rozmieszczenie, co zwiększa efektywność interakcji między nanocząstkami a łańcuchami polimerowymi. Wprowadzenie nanocząstek do matrycy polimerowej powoduje tworzenie się stref interfazy, w których łańcuchy polimerowe są silnie związane z powierzchnią nanocząstek. Przy niskich zawartościach wypełniacza każda nanocząstka ma większą powierzchnię bezpośredniego kontaktu z polimerem i mniej powierzchni do interakcji z sąsiednimi nanocząstkami. Dzięki temu między nanocząstką a polimerem tworzą się cienkie, ale mocno związane warstwy, zapewniające wysoką efektywność interakcji na poziomie pojedynczej nanocząstki. Ponadto, przy niskich stężeniach wypełniacza, łańcuchy polimerowe mogą ulegać splątaniu, tworząc skomplikowaną sieć, która dodatkowo redukuje ich ruchliwość. Ograniczona mobilność łańcuchów wpływa na właściwości dielektryczne materiału, prowadząc w efekcie do zmniejszenia polaryzacji i przenikalności dielektrycznej. Przy niskich stężeniach nanocząstek, interakcje te są na tyle silne, że ruchliwość polimeru może być znacząco ograniczona [98, 223, 236].

Wraz ze zwiększaniem zawartości domieszki w kompozycie obserwowany jest wzrost przenikalności elektrycznej materiału, co może być przypisywane polaryzacji MWS oraz wyższej wartości przenikalności elektrycznej wypełniacza. Im wyższe stężenie wypełniacza, tym większa liczba cząstek w materiale bazowym, prowadząca do powstania większej liczby granic faz. Na tych granicach występuje efekt MWS, który wynika z różnic w przewodnictwie i przenikalności cząstek wypełniacza i polimeru bazowego [6]. Kiedy zewnętrzne pole elektryczne oddziałuje na kompozyt, różnice te powoduja gromadzenie się ładunków na granicach faz. Gromadzenie się ładunków prowadzi do wzrostu polaryzacji w obszarach interfazy, przyczyniając się do ogólnego zwiększenia wartości przenikalności elektrycznej kompozytu. Efekt ten jest tym wyraźniejszy, im większa jest liczba czastek wprowadzonych do matrycy polimerowej. Dodatkowo, przy wyższym stężeniu nanocząstek, odległość między nimi maleje, co może prowadzić do nakładania się stref interfazy. Takie zjawisko może skutkować wzrostem polaryzacji nanokompozytu, ponieważ większa liczba nanocząstek i mniejsza odległość między nimi sprzyjają synergistycznym efektom polaryzacyjnym. Wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza, efekt ograniczonej ruchliwości łańcuchów polimerowych, typowy dla niskich stężeń, staje się mniej widoczny. Przy wyższych stężeniach, nakładanie się stref interfazy zmniejsza powierzchnię bezpośredniego kontaktu pojedynczych nanocząstek z polimerem, prowadząc do zmniejszenia efektywności tych interakcji. Cząstki nieorganiczne wprowadzane do matrycy polimerowej charakteryzują się wyższą przenikalnością elektryczną niż czysta żywica epoksydowa. W miarę zwiększania ich udziału w kompozycie, ich wpływ na przenikalność jest coraz większy, co przyczynia się do zauważalnego, ogólnego wzrostu wartości tego parametru materiałowego [223, 280].

Porównując wyniki badań dla nanokompozytów napełnianych cząstkami TiO₂ o trzech rozmiarach, najwyższymi wartościami przenikalności elektrycznej ɛr dla poszczególnych wagowych stężeń procentowych (wt%) charakteryzowały się próbki domieszkowane cząstkami TiO₂ 13 nm, następnie TiO₂ 38 nm, a najniższymi wartościami ε_r charakteryzowały się próbki domieszkowane Ti $O_2 < 1 \mu m$. Na tej podstawie można stwierdzić, że im mniejszy jest rozmiar czastek TiO₂, tym wyższa jest wartość przenikalności ɛ_r kompozytu, przy danej zawartości procentowej. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że mniejszy rozmiar cząsteczki wypełniacza oznacza większą liczbę cząstek rozproszonych w kompozycie, przy tym samym wagowym stężeniu procentowym. Większa liczba cząstek ma istotny wpływ na przenikalność, ponieważ prowadzi do zwiększenia objętości interfazy, gdzie mogą zachodzić zjawiska polaryzacyjne. Im więcej cząstek, tym wpływ ich przenikalności staje się bardziej znaczący w całkowitej przenikalności materiału. Wydaje się zatem, że aby osiągnąć efekt wzrostu przenikalności, można zastosować mniejszą ilość wypełniacza, ale o mniejszym rozmiarze cząstek, bo będzie to równie efektywne, lecz bardziej ekonomiczne. Efekt podobny do stwierdzonego w prezentowanych badaniach, polegający na większym wzroście wartości przenikalności ε_r kompozytów napełnianych cząstkami o mniejszych rozmiarach w porównaniu do kompozytów napełnianych czastkami o wiekszych rozmiarach, opisano również w innych pracach [97, 173].

Analizując zmiany spowodowane utwardzaniem termicznym nanokompozytów wypełnianych cząstkami TiO₂ (rys. 6.5 do 6.7) można zauważyć, że tendencje zmian po poszczególnych etapach utwardzania są bardzo zbliżone do tych obserwowanych dla czystej żywicy epoksydowej (rys. 6.1a). We wszystkich analizowanych przypadkach stwierdzono, że wstępne utwardzanie próbek w temperaturze 60°C, a następnie cykle utwardzania w 130°C oraz starzenia w 180°C, obniżają wartość przenikalności elektrycznej względnej ε_r w całym zakresie częstotliwości, w porównaniu do próbek bezpośrednio po ich wytworzeniu. Zmiany te są najbardziej znaczące w zakresie częstotliwości powyżej 400 Hz. Po każdym cyklu utwardzania kształt charakterystyk $\varepsilon_r(f)$ pozostawał bardzo podobny. W każdym rozważanym przypadku, nanokompozyty po utwardzaniu w temperaturze 130°C charakteryzowały się najmniejszą wartością przenikalności ε_r w całym zakresie analizowanych częstotliwości. Starzenie 8godzinne w 180°C nieznacznie zwiększa wartości przenikalności ε_r w stosunku do tych po utwardzaniu w 130°C, jednak obie charakterystyki są do siebie zbliżone.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że termiczne utwardzanie struktury epoksydowej, która jest w interakcji z cząstkami nanonapełniacza, do pewnego stopnia redukuje efekt gromadzenia dodatkowego ładunku, związanego z obecnością nanocząstek w tej strukturze. Wynika to z charakterystycznego dla polimerów termoutwardzalnych zmniejszenia elastyczności struktury, będącego efektem powstania dodatkowych wiązań, usztywniających sieć polimeru i ograniczających swobodę przesunięć i rotacji jego łańcuchów i segmentów [6]. Całkowita przenikalność ε_r nanokompozytu jest wówczas wynikiem wzajemnych, złożonych interakcji polimerowej struktury bazowej żywicy epoksydowej oraz rozproszonych w niej cząsteczek wypełniacza.






Rys. 6.3. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek kompozytu z żywicy epoksydowej domieszkowanej cząstkami TiO₂ 38 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C







Rys. 6.5. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek kompozytu z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ 13 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%



Rys. 6.6. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek kompozytu z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ 38 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%



Rys. 6.7. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej $\varepsilon_r(f)$ dla próbek kompozytu z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ < 1 µm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%

Wyniki pomiarów współczynnika strat dielektrycznych $tg\delta(f)$ próbek nanokompozytowych zostały podzielone na dwie grupy. Charakterystyki te zwizualizowano w odniesieniu do jednego z dwóch parametrów: procentowego udziału wagowego (wt%) lub temperatury (*T*) cyklu utwardzania. Rysunki 6.8, 6.9 oraz 6.10 przedstawiają wykresy $tg\delta(f)$ sparametryzowane względem procentowego udziału wagowego dla próbek bezpośrednio po ich wytworzeniu i po kolejnych etapach procedury termicznej, odpowiednio dla próbek z cząstkami TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm. Rysunki 6.11, 6.12 oraz 6.13 przedstawiają natomiast te same charakterystyki, ale sparametryzowane względem temperatury etapu utwardzania termicznego dla próbek o różnym procentowym udziale wagowym, odpowiednio dla próbek z cząstkami TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm. Dodatkowo w tabelach 6.1, 6.2 oraz 6.3 zestawiono odczytane z charakterystyk wartości tgδ przy częstotliwości sieciowej 50 Hz, odpowiednio dla próbek TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm.

W każdym z analizowanych przypadków zaobserwowano wzrost wartości współczynnika strat dielektrycznych wraz ze wzrostem udziału procentowego wypełniacza. Ponadto, im mniejszy rozmiar cząstek, tym wyższe były obserwowane straty dielektryczne. Biorąc pod uwagę, że przy mniejszym rozmiarze cząstek jest ich więcej ilościowo w jednostce masy, można przypuszczać, że większa ilość wypełniacza TiO₂ (a tym samym zwiększenie udziału interfazy) skutkuje podwyższeniem strat dielektrycznych w kompozycie. Większa liczba jednostkowych interfaz między nanocząstkami a matrycą kompozytu może sprzyjać zwiększeniu strat dielektrycznych ze względu na procesy zachodzące na granicach fazowych. Może dochodzić na nich do akumulacji ładunków, tworzenia lokalnych dipoli i pojawienia się polaryzacji międzyfazowej, a zjawiska te wpływają na wielkość strat w kompozycie.

Straty dielektryczne w polimerach są efektem procesów o charakterze dyspersyjnym, takich jak relaksacja dielektryczna i przewodnictwo jonowe, które wynikają z ruchu dipoli (związanych z sieciową struktury polimeru, tworzonej przez łańcuchy główne i ich segmenty oraz łańcuchy boczne o różnej budowie, długości i gestości molekularnej, charakteryzujące się różną dynamiką i lokalną mobilnością [27, 89, 219]) oraz ładunków elektrycznych mających różna wartość i mobilność, w odpowiedzi na zmieniające się pole elektryczne. Współczynnik strat dielektrycznych nanokompozytów jest determinowany ponadto przez złożone interakcje między cząstkami wypełniacza a matrycą polimerową, które inicjują procesy relaksacyjne oraz dodatkowe straty polaryzacyjne związane z obecnością grup polarnych [277]. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego grupy polarne kompozytu ulegają polaryzacji, co oznacza, że ich momenty dipolowe ustawiają się zgodnie z kierunkiem pola, a po usunięciu pola grupy te powracają do swojego nieuporządkowanego stanu. Ten proces relaksacyjny powoduje straty energii, gdyż porządkowanie a następnie powrót do stanu równowagi nie są natychmiastowe i wiążą się z wydzielaniem ciepła, będącego efektem opóźnionej odpowiedzi dipoli na zmiany pola E. Wpływ na wartość współczynnika strat dielektrycznych ma również przewodnictwo elektryczne materiału dielektrycznego, zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości. Przewodnictwo elektryczne zależy od czasu relaksacji nośników ładunku, liczby dostępnych nośników ładunku w materiale oraz częstotliwości. W zakresie niskich częstotliwości udział strat związanych z przemieszczaniem się nośników ładunku w materiale pod wpływem pola elektrycznego w wartości współczynnika strat dielektrycznych jest coraz większy, wraz z obniżaniem częstotliwości. Wynika to tego, jak definiowany jest współczynnik tgó oraz z obniżającego się wówczas udziału składowych polaryzacyjnych strat.

Kształt charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości $tg\delta(f)$ dla próbek domieszkowanych TiO₂ o rozmiarze 13 nm (rys. 6.8) różni się od charakterystyk dla próbek domieszkowanych cząstkami TiO₂ o większych rozmiarach. Widoczne są na nim trzy zakresy podwyższonych strat, podczas gdy w pozostałych próbkach (z cząstkami TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm) występują dwa takie zakresy. Dla TiO₂ 13 nm są to: zakres niskich częstotliwości (10⁻³ Hz do 10⁻¹ Hz), dodatkowe maksimum strat w zakresie pośrednich częstotliwości (10⁰ Hz do 10² Hz) oraz zakres wysokich częstotliwości (10³ Hz do 10⁵ Hz). Podobny efekt zwiększenia strat w zakresie pośrednich częstotliwości w próbkach kompozytowych domieszkowanych TiO₂ zaobserwowano w pracach [45, 280]. Efekt ten jest tym wyraźniejszy, im wyższe jest stężenie procentowe domieszki, co sugeruje, że jest to zjawisko wynikające z dużej ilości nanocząsteczek, wynikającej z ich rozmiaru.

Pofalowany kształt charakterystyk $tg\delta(f)$ próbek z cząstkami TiO₂ 13 nm, szczególnie wyraźny dla próbek o zawartości 5 wt%, jest wynikiem występowania różnych mechanizmów powstawania strat, takich jak polaryzacja relaksacyjna związana z orientacją dipoli, relaksacja MWS wynikająca z polaryzacji na granicach faz, procesy przewodnictwa jonowego oraz intensywne interakcje międzyfazowe. Zjawiska te powodują zmiany w stratności dielektrycznej materiału w zależności od częstotliwości, co manifestuje się jako charakterystyczne maksima charakterystyk $tg\delta(f)$. W zakresie niskich częstotliwości procesy relaksacyjne związane są ze zjawiskami wolnozmiennymi, takimi jak np. migracje ładunków na duże odległości. Ładunki mają wystarczająco dużo czasu, aby się przemieścić i zgromadzić na granicach faz, co prowadzi do wolniejszych, bardziej rozproszonych procesów migracji ładunków i polaryzacji na większych odległościach. Obecność maksimum w zakresie pośrednich częstotliwościach może wynikać z lokalnych zjawisk w strefie interfazy nanocząstka-matryca, związanych z relaksacją MWS [6]. Relaksacja ta występuje na granicach faz w heterogenicznych materiałach, gdzie różnice właściwości prowadzą do akumulacji ładunków. Nagromadzone ładunki tworzą dipole, co prowadzi do polaryzacji na granicach faz. W wyższych częstotliwościach zachodzą natomiast procesy relaksacyjne wynikające z szybkich ruchów krótkich segmentów bocznych łańcuchów polimerowych. Ruchy te, znane jako mikro-brownowskie ruchy kooperatywne, obejmują małe fragmenty łańcuchów polimerowych, które poruszają się w sposób zależny od ruchów sąsiednich segmentów. Mikro-brownowskie ruchy kooperatywne to przypadkowe, ale wzajemnie powiązane ruchy segmentów polimerowych. Ruch jednego segmentu wpływa na ruchy sąsiednich, prowadząc do relaksacji dielektrycznej obserwowanej jako lokalne maksimum strat dielektrycznych w zakresie wyższych częstotliwości [45]. Dodatkowo, maksima charakterystyk tg $\delta(f)$ mogą być wynikiem superpozycji różnych zjawisk, wśród których inny mechanizm relaksacyjny dominuje w określonym zakresie częstotliwości. Z tego powodu analiza strat dielektrycznych nanokompozytów jest trudnym zadaniem, wymagającym uwzględnienia różnorodności i wielości procesów relaksacyjnych prowadzących do złożonej struktury charakterystyk $tg\delta(f)$.

Analizując wpływ etapów procedury termicznej na charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości (rys. 6.11-6.13) można zauważyć, że obserwowane zmiany są analogiczne do zmian dla charakterystyki tg $\delta(f)$ dla czystej żywicy epoksydowej (rys. 6.1b). Podobnie, jak w przypadku czystej żywicy, kolejne etapy procedury termicznej powodowały przesunięcie charakterystyk w lewo, wzrost strat w zakresie wyższych częstotliwości (powyżej 10⁴ Hz) oraz obniżenie strat w zakresie niskich częstotliwości (poniżej 10^{-1} Hz, widoczne zwłaszcza w przypadku próbek z TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm). Zmiany współczynnika strat dielektrycznych obserwowane podczas procesu narażeń termicznych każdej z badanych próbek nie miały jednak charakteru monotonicznego. W kolejnych etapach następował wzrost, a następnie spadek i ponownie wzrost strat dielektrycznych. Podobny efekt zaobserwowano dla urojonej składowej przenikalności elektrycznej ε " podczas izotermicznego utwardzania układu epoksydowo-aminowego w temperaturze 140°C [63]. Wyniki te wskazują na złożoność efektów procesu utwardzania następującego w strukturze nanokompozytu, mających wyraźne odzwierciedlenie w zmianach parametrów dielektrycznych próbek.

Analiza zmian charakterystyk $tg\delta(f)$ po procesie utwardzania w próbkach domieszkowanych TiO₂ 13 nm jest dodatkowo utrudniona, ze względu na bardziej złożony przebieg $tg\delta(f)$, wynikający prawdopodobnie z wielu obszarów międzyfazowych i możliwego nakładania się na siebie stref interfazy. To czy charakterystyka tg $\delta(f)$ próbek z dodatkiem TiO₂ 13 nm obniża się czy zwiększa po danym cyklu utwardzania temperaturowego zależy od zakresu częstotliwości. W każdej analizowanej grupie próbek domieszkowanych TiO₂ 13 nm zaobserwowano jednak zmniejszenie strat po cyklach utwardzania w 130°C oraz starzeniu w 180°C w zakresie częstotliwości od 10 Hz do 100 Hz. Kształt charakterystyk $tg\delta(f)$ dla próbek z dodatkiem TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 μ m jest pozbawiony piku strat w zakresie średnich częstotliwości, co nieco upraszcza ich analizę. W przypadku tych próbek zaobserwowano, że utwardzanie temperaturowe zmniejsza straty w zakresie niskich częstotliwości (< 10⁻¹ Hz), a najbardziej efektywne w obniżaniu strat okazało się być utwardzanie w temperaturze 130°C. Przedstawione wyniki wskazują, że utwardzanie to prowadzi do dalszego sieciowania struktury polimerowej, co zmienia właściwości dielektryczne materiału. Zwiększone usieciowanie ogranicza ruchliwość segmentów polimerowych, co powoduje redukcję strat w danym zakresie częstotliwości. Proces utwardzania może również zmniejszyć liczbę wolnych nośników ładunku, skutkując mniejszą przewodnością jonową i tym samym niższą stratnością dielektryczna. Po utwardzaniu segmenty polimerowe maja bardziej ograniczona zdolność do swobodnych ruchów, co stabilizuje strukturę poprzez redukcję mobilności dłuższych segmentów polimerowych i powoduje przesunięcie procesów relaksacyjnych w kierunku niższych częstotliwości.

Zaobserwowane zjawiska uwidaczniają dużą złożoność procesów zachodzących podczas utwardzania cieplnego nanokompozytów oraz wpływ ich efektów na właściwości dielektryczne badanych nanokompozytów. Proces utwardzania temperaturowego modyfikuje strukturę wewnętrzną polimeru poprzez usieciowanie, a w połączeniu z obecnością nanocząstek wpływa na interakcje międzyfazowe między nanocząstkami a matrycą, co bezpośrednio oddziałuje na przewodnictwo jonowe i występujące straty dielektryczne.

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	٤r	tgδ	8r	tgδ	Er	tgδ	εr	tgδ
0,5% TiO ₂ 13 nm	3,57	0,0057	3,52	0,0065	3,48	0,0055	3,50	0,0055
1% TiO ₂ 13 nm	3,79	0,0080	3,72	0,0081	3,69	0,0066	3,71	0,0063
3% TiO ₂ 13 nm	4,01	0,0150	3,90	0,0150	3,90	0,0087	3,92	0,0078
5% TiO ₂ 13 nm	4,27	0,0231	4,14	0,0218	4,12	0,0113	4,14	0,0082
Czysta żywica	3,66	0,0033	3,63	0,0055	3,59	0,0053	3,60	0,0056

Tabela 6.1. Wartości ε_r oraz tg
δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem TiO₂ 13 nm

Tabela 6.2. Wartości ε_r oraz tg
δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem TiO₂ 38 nm

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	٤r	tgδ	ε _r	tgδ	ε _r	tgδ	ε _r	tgδ
0,5% TiO ₂ 38 nm	3,48	0,0038	3,39	0,0051	3,33	0,0060	3,35	0,0062
1% TiO ₂ 38 nm	3,70	0,0044	3,60	0,0058	3,57	0,0068	3,58	0,0069
3% TiO ₂ 38 nm	3,96	0,0051	3,86	0,0069	3,81	0,0077	3,83	0,0077
5% TiO ₂ 38 nm	4,20	0,0059	4,08	0,0082	4,03	0,0085	4,05	0,0086
Czysta żywica	3,66	0,0033	3,63	0,0055	3,59	0,0053	3,60	0,0056

Tabela 6.3. Wartości ϵ_r oraz tg
δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem TiO
 $_2$ < 1 μm

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	8r	tgδ	8r	tgδ	ε _r	tgδ	8r	tgδ
0,5% TiO ₂ < 1 μm	3,28	0,0044	3,23	0,0043	3,17	0,0060	3,20	0,0051
1% TiO ₂ < 1 μm	3,47	0,0049	3,42	0,0049	3,35	0,0062	3,39	0,0053
3% TiO ₂ < 1 μm	3,67	0,0060	3,62	0,0057	3,56	0,0066	3,58	0,0057
5% TiO ₂ < 1 μm	3,89	0,0075	3,83	0,0062	3,78	0,0070	3,81	0,0062
Czysta żywica	3,66	0,0033	3,63	0,0055	3,59	0,0053	3,60	0,0056



Rys. 6.8. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ 13 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.9. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ 38 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.10. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(f) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ < 1 μm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.11. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(f) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ 13 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%



Rys. 6.12. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(f) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ 38 nm
Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%



Rys. 6.13. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tg $\delta(f)$ dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ < 1 µm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%

6.1.1.3. Nanokompozyty z dwutlenkiem krzemu SiO₂

Wyniki pomiarów przenikalności elektrycznej względnej próbek nanokompozytowych zostały podzielone na dwie grupy. Charakterystyki zwizualizowano w odniesieniu do jednego z dwóch parametrów: procentowego udziału wagowego (wt%) lub temperatury cyklu utwardzania (*T*). Rysunki 6.14 i 6.15 przedstawiają charakterystyki $\varepsilon_r(f)$ sparametryzowane względem procentowego udziału wagowego dla próbek przed i po kolejnych cyklach utwardzania termicznego, odpowiednio dla próbek domieszkowanych SiO₂ 10-20 nm oraz SiO₂ 80 nm. Rysunki 6.16 oraz 6.17 przedstawiają natomiast te same charakterystyki, ale sparametryzowane względem temperatury cyklu utwardzania termicznego dla próbek o różnym procentowym udziale wagowym, odpowiednio dla próbek domieszkowanych SiO₂ 10-20 nm oraz SiO₂ 80 nm. Dodatkowo, w tabelach 6.4 i 6.5 zestawiono odczytane z charakterystyk wartości ε_r dla częstotliwości 50 Hz, odpowiednio dla próbek SiO₂ 10-20 nm oraz SiO₂ 80 nm.

Przenikalność elektryczna względna próbek domieszkowanych SiO₂ zmniejsza się wraz ze wzrostem częstotliwości. Charakterystyki $\varepsilon_r(f)$ wykazują znaczne różnice w wartościach przenikalności dla niskich i wysokich częstotliwości, zwłaszcza w przypadku próbek po produkcji oraz utwardzanych w temperaturze 60°C. Różnice te są tym większe, im wyższa jest zawartość domieszki SiO₂ w materiale bazowym, osiągając największe wartości dla próbek domieszkowanych 5 wt% SiO₂. Znaczący wzrost przenikalności w zakresie niskich częstotliwości wraz ze zwiększaniem zawartości procentowej SiO₂ zaobserwowano również w pracach [29, 142, 247]. Zmiana ta odzwierciedla efekty przewodnictwa elektrycznego spowodowane ruchem swobodnych ładunków o różnej mobilności oraz polaryzacji dipolowej wewnątrz materiału. Przy niskich częstotliwościach dipole mają wystarczająco dużo czasu, aby nadążać za zmianą pola, co prowadzi do wyższej wartości przenikalności elektrycznej. Przy wysokich częstotliwościach dipole mają zdecydowanie mniej czasu na reakcję na zmiany kierunku pola, co skutkuje niższą wartości elektrycznej [29, 247].

Dla próbek bezpośrednio po produkcji ("świeżych") przenikalność elektryczna względna jest wyższa przy niskich częstotliwościach i znacznie niższa przy wysokich częstotliwościach. Dla próbek z dodatkiem 5 wt% SiO₂ o średnim rozmiarze cząstek 10-20 nm, przenikalność dielektryczna ε_r wynosi 8,23 przy $f = 10^{-3}$ Hz oraz 3,46 przy $f = 10^{5}$ Hz, co stanowi spadek o około 58%. Dla próbek świeżych z dodatkiem 5 wt% SiO₂ o średnim rozmiarze nanocząstek 80 nm, przenikalność ε_r wynosi 5,59 przy $f = 10^{-3}$ Hz oraz 3,31 przy $f = 10^5$ Hz, co oznacza spadek o około 41%. Po utwardzaniu i starzeniu w temperaturach 130°C i 180°C różnice w wartościach przenikalności przy niskich i wysokich częstotliwościach ulegają znacznemu zmniejszeniu. Dla próbek utwardzanych w 180°C z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 10-20 nm, przenikalność ε_r wynosi 4,05 przy $f = 10^{-3}$ Hz i 3,24 przy $f = 10^{5}$ Hz, co odpowiada spadkowi o około 20%. W przypadku próbek utwardzanych w 180°C z dodatkiem 5% SiO₂ 80 nm, przenikalność ε_r wynosi odpowiednio 3,56 przy $f = 10^{-3}$ Hz i 3,18 przy $f = 10^{5}$ Hz, co oznacza spadek o około 11%. Różnice w przenikalności elektrycznej względnej przed i po utwardzaniu są wynikiem zmian strukturalnych w kompozycie epoksydowym. Przed utwardzaniem materiał charakteryzuje się luźniejszą strukturą, co umożliwia swobodny ruch dipoli i ładunków przestrzennych, prowadząc do wysokiej przenikalności przy niskich częstotliwościach. Podczas utwardzania żywicy dochodzi do procesu jej sieciowania, które powodują tworzenie się złożonej, trójwymiarowej, wyraźnie sztywniejszej sieci polimerowej. Na podstawie wyników badań dla kompozytów domieszkowanych SiO₂, utwardzanie wstępne w 60°C nie jest wystarczające do

stabilizacji parametrów dielektrycznych. Proces utwardzania w wyższych temperaturach, 130°C i 180°C, prowadzi do głębszego usieciowania i większej sztywności struktury polimeru, co ogranicza możliwości ruchu dipoli i ładunków, skutkując niższą przenikalnością przy niskich częstotliwościach oraz mniejszym obniżeniem przenikalności w funkcji częstotliwości.

Utwardzanie próbek epoksydowych z nanoproszkami SiO₂ w wyższych temperaturach charakteryzuje się wyraźnym wpływem na obniżenie wartości przenikalności elektrycznej. W przypadku wypełniacza SiO₂ 80 nm, przenikalność elektryczna względna nanokompozytów po utwardzaniu w 130°C oraz 180°C osiąga wartości niższe od przenikalności czystej żywicy epoksydowej, w całym analizowanym zakresie częstotliwości, niezależnie od zawartości procentowej domieszki. Podobnie w przypadku próbek domieszkowanych SiO₂ 10-20 nm, dla niższych zawartości domieszki (0,5 wt% oraz 1 wt%) przenikalność jest niższa niż dla czystej żywicy epoksydowej w całym analizowanym zakresie częstotliwości. Dla wyższych zawartości domieszki SiO₂ 10-20 nm (3 wt% oraz 5 wt%), obniżenie przenikalności w stosunku do czystej żywicy jest widoczne w szerokim zakresie częstotliwości, bowiem po utwardzaniu w 180°C dla próbek 5 wt% SiO₂ 10-20 nm przenikalność jest niższa niż dla czystej żywicy epoksydowej dla częstotliwości powyżej 10⁻¹ Hz. Obniżenie przenikalności dielektrycznej w stosunku do czystej żywicy można przypisać bardziej efektywnemu sieciowaniu materiału, które prowadzi do ograniczenia ruchliwości dipoli i ładunków przestrzennych. Po utwardzaniu w wyższych temperaturach struktura materiału staje się bardziej stabilna i cechuje się niższa wartościa przenikalności w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej.

Podobnie jak w przypadku próbek domieszkowanych TiO₂, analizowanych w rozdziale 6.1.1.2 niniejszej rozprawy, zaobserwowano, że im mniejszy rozmiar domieszki, tym wyższa wartość przenikalności elektrycznej względnej, przy tej samej wagowej zawartości procentowej domieszki. Próbki z dodatkiem SiO₂ o mniejszych rozmiarach cząstek (10-20 nm) wykazują wyższą przenikalność w porównaniu do próbek z większymi cząstkami (80 nm). Mniejsze cząstki charakteryzują się większą powierzchnią właściwą, co sprawia, że zwiększa się odpowiednio liczba i objętość interfaz między nanocząstkami a matrycą polimerową. Przy tej samej wagowej zawartości procentowej domieszki mniejsze cząstki tworzą więcej interfejsów międzyfazowych, na których mogą gromadzić się ładunki, co w efekcie prowadzi do podwyższenia wartości przenikalności elektrycznej. Ponadto, dla większych zawartości procentowych domieszki, mniejsze cząstki SiO₂ (10-20 nm), ze względu na ich większą liczbę i zmniejszenie odległości międzycząsteczkowych, mogą powodować bardziej intensywne wzajemne interakcje pomiędzy sąsiednimi interfazami. Może to wpływać na efektywną polary-zację międzyfazową, jednak dokładne określenie tego wpływu wymagałoby poszerzenia obszaru i metodyki badań, wykraczającego poza zakres przeprowadzonych eksperymentów.



Rys. 6.14. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 10-20 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.15. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 80 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.16. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 10-20 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%



Rys. 6.17. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 80 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%

Wyniki pomiarów współczynnika strat dielektrycznych badanych próbek zostały podzielone na dwie grupy. Otrzymane charakterystyki tg $\delta(f)$ zwizualizowano w odniesieniu do jednego z dwóch parametrów: procentowego udziału wagowego (wt%) lub temperatury utwardzania (*T*). Rysunki 6.18 i 6.19 przedstawiają charakterystyki tg $\delta(f)$ parametryzowane procentowym udziałem wagowym dla próbek przed i po kolejnych cyklach utwardzania termicznego, odpowiednio dla próbek z cząstkami SiO₂ 10-20 nm oraz SiO₂ 80 nm. Rysunki 6.20 i 6.21 przedstawiają te same charakterystyki, ale sparametryzowane temperaturą kolejnych etapów utwardzania termicznego, dla próbek o różnym procentowym udziale wagowym, odpowiednio dla próbek domieszkowanych SiO₂ 10-20 nm oraz SiO₂ 80 nm. Dodatkowo, w tabelach 6.4 oraz 6.5 zestawiono odczytane z charakterystyk wartości tg δ dla częstotliwości 50 Hz, odpowiednio dla próbek SiO₂ 10-20 nm oraz SiO₂ 80 nm.

Współczynnik strat dielektrycznych wzrasta wraz ze wzrostem zawartości napełniacza i osiąga wyższe wartości dla próbek z SiO₂ o mniejszym rozmiarze cząstek (10-20 nm). Analizując charakterystyki tg $\delta(f)$ dla próbek z ziarnami SiO₂ 10-20 nm, podobnie jak w przypadku napełniacza TiO₂ 13 nm (rys. 6.8), można zauważyć wzrost strat w zakresie średnich częstotliwości (od 10⁻¹ Hz do 10² Hz), zwłaszcza dla próbek bezpośrednio po wyprodukowaniu. Wzrost strat jest największy dla 5 wt% zawartości napełniacza, jednak jest to bardziej subtelna zmiana niż w przypadku próbek z dodatkiem TiO₂ 13 nm. Podobny efekt zwiększenia strat w zakresie średnich częstotliwości w kompozytach domieszkowanych SiO₂ zaobserwowano w pracach [142, 189]. Jednocześnie, w przypadku próbek z cząstkami SiO₂ o większym rozmiarze (80 nm), taki wzrost strat w tym zakresie częstotliwości nie występuje. Wzrost strat w zakresie średnich częstotliwości może być zatem związany z ilością cząsteczek wprowadzanych do materiału bazowego. Im mniejszy rozmiar cząsteczki, tym większa liczba cząsteczek wprowadzanych do matrycy epoksydowej przy tej samej wagowej zawartości procentowej. Większa liczba cząsteczek w kompozycie prowadzi do zwiększenia liczby interfaz między cząstkami SiO₂ a polimerem, na których zachodzi polaryzacja międzyfazowa. Podczas porządkowania i relaksacji dipoli, czyli powrotu do stanu równowagi po usunięciu pola elektrycznego, dochodzi do strat energii, oddawanej na wydzielanie się ciepła. Wieksza liczba interfaz zwiększa liczbę miejsc, gdzie te procesy zachodzą, co manifestuje się na charakterystykach $tg\delta(f)$ wzrostem strat relaksacyjnych [142].

Proces utwardzania struktury polimerowej może zmniejszyć straty dielektryczne w nanokompozytach z SiO₂, w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Dla próbek z dodatkiem SiO₂ 80 nm, utwardzanie w temperaturze 130°C prowadzi do zmniejszenia wartości tgδ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z zawartością procentową 0,5 wt%, 1 wt% oraz 3 wt% SiO₂ w stosunku do tgδ czystej żywicy epoksydowej przy tej samej częstotliwości. Utwardzanie w 180°C powoduje dalsze zmniejszenie wartości tgδ, przy czym wszystkie rozważane wagowe zawartości procentowe (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% oraz 5 wt%) charakteryzują się mniejszymi stratami dielektrycznymi w porównaniu do czystej żywicy przy częstotliwości 50 Hz (Tabela 6.5). W przypadku próbek z cząstkami SiO₂ o rozmiarze 10-20 nm, zmniejszenie wartości tgδ w stosunku do czystej żywicy epoksydowej przy częstotliwości 50 Hz zaobserwowano dla niższych zawartości domieszki (0,5 wt% oraz 1 wt%) po cyklu utwardzania w temperaturze 180°C (Tabela 6.4).

Kolejne etapy utwardzania temperaturowego powodują zmiany w strukturze molekularnej materiału, wpływając na jego parametry dielektryczne. Podczas utwardzania zmniejsza się wolna objętość wewnętrzna żywicy, co prowadzi do bardziej zwartej i uporządkowanej struktury nanokompozytu. Taka restrukturyzacja może skutkować zmniejszeniem odległości między łańcuchami molekularnymi oraz wzmocnieniem sił między molekułami. W rezultacie przemieszczanie się polarnych molekuł jest trudniejsze, co ogranicza ich zdolność do reagowania na zmienne pole elektryczne, prowadząc do zmniejszenia współczynnika strat dielektrycznych.

Tabela 6.4. Wartości ε_r oraz tg
δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem SiO₂ 10-20 nm

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	8r	tgδ	8r	tgδ	8r	tgδ	8r	tgδ
0,5% SiO ₂ 10-20 nm	3,33	0,0117	3,34	0,0087	3,26	0,0054	3,26	0,0048
1% SiO ₂ 10-20 nm	3,53	0,0178	3,57	0,0138	3,33	0,0061	3,32	0,0053
3% SiO ₂ 10-20 nm	3,66	0,0347	3,64	0,0286	3,43	0,0073	3,38	0,0065
5% SiO ₂ 10-20 nm	3,90	0,0488	3,84	0,0401	3,57	0,0096	3,48	0,0078
Czysta żywica	3,66	0,0033	3,63	0,0055	3,59	0,0053	3,60	0,0056

Tabela 6.5. Wartości ε_r oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem SiO₂ 80 nm

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	Er	tgδ	8r	tgδ	Er	tgδ	8r	tgδ
0,5% SiO ₂ 80 nm	3,30	0,0037	3,32	0,0046	3,16	0,0050	3,22	0,0044
1% SiO ₂ 80 nm	3,34	0,0043	3,37	0,0056	3,20	0,0052	3,28	0,0046
3% SiO ₂ 80 nm	3,39	0,0061	3,42	0,0072	3,27	0,0053	3,36	0,0048
5% SiO ₂ 80 nm	3,46	0,0080	3,49	0,0092	3,32	0,0054	3,41	0,0051
Czysta żywica	3,66	0,0033	3,63	0,0055	3,59	0,0053	3,60	0,0056



Rys. 6.18. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 10-20 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.19. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 80 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.20. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(f) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 10-20 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%



Rys. 6.21. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(f) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 80 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%

6.1.1.4. Nanokompozyty z tritlenkiem diglinu Al₂O₃

Wyniki pomiarów przenikalności elektrycznej względnej próbek nanokompozytowych zostały podzielone na dwie grupy. Otrzymane charakterystyki zwizualizowano w odniesieniu do jednego z dwóch parametrów: procentowego udziału wagowego (wt%) lub temperatury (*T*) etapu utwardzania. Rysunki 6.22, 6.23 i 6.24 przedstawiają charakterystyki $\varepsilon_r(f)$ sparametryzowane względem wartości wt% dla próbek przed i po kolejnych etapach utwardzania cieplnego, odpowiednio dla próbek domieszkowanych Al₂O₃ 13 nm, Al₂O₃ < 50 nm oraz Al₂O₃ 40-50 nm. Rysunki 6.25, 6.26 i 6.27 przedstawiają natomiast te same charakterystyki, ale sparametryzowane względem temperatury etapu utwardzania dla próbek o różnej wartości wt%, odpowiednio dla próbek z nanonapełniaczami Al₂O₃ 13 nm, Al₂O₃ < 50 nm oraz Al₂O₃ 40-50 nm. Dodatkowo, w tabelach 6.6, 6.7 i 6.8 zestawiono odczytane z charakterystyk wartości ε_r dla częstotliwości 50 Hz, odpowiednio dla próbek Al₂O₃ 13 nm, Al₂O₃ < 50 nm oraz Al₂O₃ 40-50 nm.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że dodatek nanocząstek Al_2O_3 skutkuje zmniejszeniem wartości przenikalności elektrycznej względnej w stosunku do czystej żywicy w szerokim zakresie częstotliwości dla zawartości 0,5 wt%, 1 wt% oraz 3 wt% każdej z zastosowanych domieszek Al_2O_3 , zarówno dla próbek przed, jak i po kolejnych etapach utwardzania. Dla zawartości 5 wt% wypełniacza, zmniejszenie przenikalności w porównaniu do czystej żywicy zaobserwowano dla próbek z Al_2O_3 13 nm oraz $Al_2O_3 < 50$ nm po etapach utwardzania w temperaturach odpowiednio 130°C oraz 180°C.

Próbki nanokompozytów z Al₂O₃ w porównaniu do kompozytów z nanoproszkami TiO₂ oraz SiO₂ charakteryzują się największym obniżeniem wartości przenikalności elektrycznej w stosunku do czystej żywicy. Najniższą wartość ε_r przy częstotliwości 50 Hz odnotowano dla próbek z 0,5 wt% Al₂O₃ 13 nm po etapie utwardzania w 180°C ($\varepsilon_r = 3.02$), co odpowiada obniżeniu przenikalności o ok. 17,5% w porównaniu do czystej żywicy ($\varepsilon_r = 3.66$), Tabela 6.6. Wyniki wskazują na silne i skuteczniejsze w porównaniu z innymi badanymi wypełniaczami oddziaływanie nanocząstek Al₂O₃ na strukturę polimeru, skutkujące redukcją ruchliwości łańcuchów polimerowych i tym samym zmniejszeniem zdolności do polaryzacji. Podobny efekt opisano w pracy [223], gdzie analizowano parametry próbek epoksydowych domieszkowanych Al₂O₃ oraz TiO₂, uzyskując niższe wartości przenikalności elektrycznej względnej dla próbek z dodatkiem Al₂O₃ przy tych samych zawartościach procentowych wypełniacza.

Wpływ rozmiaru nanocząstek Al₂O₃ na przenikalność elektryczną względną badanych nanokompozytów jest zależny od zawartości wt% nanocząstek. Dla niskich wartości, 0,5 wt% oraz 1 wt%, mniejsze nanocząstki (13 nm) wykazują większą efektywność w redukcji przenikalności elektrycznej w porównaniu do większych nanocząstek (< 50 nm oraz 40-50 nm). Przykładowo, przed utwardzaniem przy częstotliwości 50 Hz przenikalność próbek z 0,5 wt% Al₂O₃ 13 nm wynosi 3.08, podczas gdy dla próbek z cząstkami Al₂O₃ <50 nm i Al₂O₃ 40-50 nm przenikalność wynosi odpowiednio 3.25 oraz 3.36 (Tabele 6.6-6.8). Wyniki sugerują, że mniejsze nanocząstki są bardziej efektywne w redukcji przenikalności, dzięki bardziej efektywnej interakcji z matrycą polimerową. Dla wyższych stężeń nanocząstek (3 wt% oraz 5 wt%) obserwowana jest natomiast zmiana trendu. Przenikalność próbek z Al₂O₃ 13 nm osiąga wówczas wyższe wartości niż w przypadku próbek domieszkowanych Al₂O₃ < 50 nm. Sugeruje to, że przy wyższych stężeniach mniejsze cząstki Al₂O₃ wykazują większą tendencję do zwiększonej polaryzacji. Najwyższe wartości przenikalności elektrycznej względnej wśród próbek domieszkowanych Al₂O₃ odnotowano dla próbek z dodatkiem Al₂O₃ 40-50 nm. Mimo podobnych rozmiarów, różnice w wynikach między domieszkami o rozmiarach 40-50 nm a < 50 nm mogą wynikać z faktu, że pochodzą one od różnych producentów i nie jest znana dokładna specyfikacja kształtu i rozkładu rozmiarów cząstek, oraz ich właściwości powierzchniowych. Możliwe jest również, że różnice są spowodowane różną ich tendencją do aglomeracji. Należy mieć na uwadze, że różnice w metodach syntezy i obróbki nanocząstek wpływają na ich właściwości powierzchniowe i strukturę, które z kolei określają warunki interakcji nanocząstek z matrycą polimerową.

Proces utwardzania i starzenia próbek w temperaturach 130°C i 180°C zmniejsza przenikalność elektryczną względną kompozytów epoksydowych zawierających nanocząstki Al₂O₃. W przypadku próbek z dodatkiem 5 wt% Al₂O₃ 13 nm, charakterystyki $\varepsilon_r(f)$ po pełnym procesie termicznym są niemal identyczne z charakterystykami czystej żywicy epoksydowej (rys. 6.22). Dla próbek zawierających cząstki Al₂O₃ < 50 nm, wartości $\varepsilon_r(f)$ są niższe niż dla czystej żywicy (rys. 6.23). Próbki z dodatkiem Al₂O₃ 40-50 nm wykazują natomiast najwyższe wartości przenikalności elektrycznej względnej po etapach cyklu cieplnego o temperaturach 130°C i 180°C w porównaniu do pozostałych zastosowanych nanocząstek Al₂O₃. Wyniki pomiarów pokazują, że wartość przenikalności dla tych próbek znacznie spada w stosunku do próbek bezpośrednio po ich wyprodukowaniu, osiągając dla próbek z 5 wt% Al₂O₃ 40-50 nm poziom zbliżony do czystej żywicy epoksydowej (rys. 6.24). Procesy zachodzące pod wpływem podwyższonej temperatury prowadzą do usztywnienia struktury kompozytów i redukcji wolnych przestrzeni, co ogranicza ruch dipoli elektrycznych, zmniejszając w efekcie wartość przenikalności elektrycznej. Podobnie jak w przypadku innych badanych domieszek, okazało się, że wstępne utwardzanie przez 8 h w temperaturze 60°C nie było wystarczające do ustabilizowania wartości parametrów dielektrycznych.



Rys. 6.22. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ 13 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.23. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ < 50 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.24. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ 40-50 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.25. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ 13 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%



Rys. 6.26. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ < 50 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%</p>





Wyniki pomiarów współczynnika strat dielektrycznych tg $\delta(f)$ próbek nanokompozytowych zostały podzielone na dwie grupy. Charakterystyki te zwizualizowano w odniesieniu do jednego z dwóch parametrów: procentowego udziału wagowego (wt%) lub temperatury (*T*) etapu utwardzania. Na rysunkach 6.29, 6.29 i 6.30 przedstawiono charakterystyki tg $\delta(f)$ sparametryzowane wartości wt% dla próbek przed i po kolejnych cyklach utwardzania termicznego, odpowiednio dla próbek z Al₂O₃ 13 nm, Al₂O₃ < 50 nm oraz Al₂O₃ 40-50 nm. Na rysunkach 6.31, 6.32 i 6.33 przedstawiono te same charakterystyki, ale sparametryzowane względem temperatury *T* etapu utwardzania dla próbek o różnym procentowym udziale wagowym, odpowiednio dla próbek domieszkowanych Al₂O₃ 13 nm, Al₂O₃ < 50 nm oraz Al₂O₃ 40-50 nm. Dodatkowo w tabelach 6.6, 6.7 i 6.8 zestawiono odczytane z charakterystyk wartości tg δ dla częstotliwości 50 Hz, odpowiednio dla próbek Al₂O₃ 13 nm, Al₂O₃ < 50 nm oraz Al₂O₃ 40-50 nm.

Współczynnik strat dielektrycznych wzrasta wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza, osiągając najwyższe wartości dla 5 wt% Al₂O₃. Właściwości szerokopasmowe współczynnika strat dielektrycznych nanokompozytów z Al₂O₃ są związane z interakcją między nanocząstkami a matrycą epoksydową, stratami polaryzacyjnymi oraz procesami relaksacyjnymi. Parametrem istotnie modyfikującym współczynnik strat dielektrycznych jest również przewodność elektryczna, zwłaszcza przy niskich częstotliwościach. W zakresie częstotliwości poniżej 10 Hz obserwuje się znaczny wzrost współczynnika strat dielektrycznych we wszystkich analizowanych próbkach zawierających Al₂O₃. Wprowadzenie nanocząstek Al₂O₃ do matrycy polimerowej zwiększa liczbę nośników ładunku w systemie, co prowadzi do wyraźnego wzrostu strat dielektrycznych przy niskich częstotliwościach wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza [222].

Procesy utwardzania cieplnego mają istotny wpływ na szerokopasmową charakterystykę współczynnika strat dielektrycznych. Dla analizowanych przypadków, utwardzanie próbek w temperaturach 130°C i 180°C znacząco obniżyło straty w zakresie niższych częstotliwości, poniżej 100 Hz. Efekt ten zaobserwowano dla wszystkich badanych próbek Al₂O₃ (rys. 6.31-6.33). Podobnie, jak w przypadku charakterystyk tg $\delta(f)$ dla czystej żywicy epoksydowej (rys. 6.1b) zaobserwowano również przesunięcie tych charakterystyk w lewo, w kierunku niższych częstotliwości. Wskazuje to na zmiany w dynamice procesów relaksacyjnych zachodzących w tych kompozytach, spowodowane zmniejszeniem ruchliwości segmentów łańcuchów polimerowych oraz reorganizacją sieci polimerowej (tworzeniem nowych wiązań) podczas procesu utwardzania.

Po przeprowadzeniu pełnej serii utwardzania temperaturowego (do 180°C) dla częstotliwości 50 Hz odnotowano zmniejszenie wartości współczynnika strat dielektrycznych w stosunku do czystej żywicy epoksydowej, dla wszystkich analizowanych próbek kompozytowych z Al₂O₃ i wszystkich zawartości procentowych wypełniacza (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% i 5 wt%) (Tabele 6.6-6.8). Wyniki te wskazują, że zastosowanie nanonapełniacza Al₂O₃ powoduje najskuteczniejszą redukcją strat dielektrycznych dla częstotliwości sieciowej, spośród wszystkich wypełniaczy, które użyto dla wyprodukowania próbek kompozytowych. Pozostałe domieszki (TiO₂ i SiO₂) powodowały zmniejszenie współczynnika strat dielektrycznych w stosunku do czystej żywicy jedynie dla niższych zawartości procentowych oraz niektórych rozmiarów cząstek wypełniacza. Podobny efekt zmniejszenia wartości współczynnika tgδ dla wszystkich udziałów procentowych wt% wypełniacza w materiale kompozytu w stosunku do jego wartości
dla czystej żywicy epoksydowej przy częstotliwości 50 Hz uzyskano jeszcze jedynie dla próbek zawierających nanonapełniacz SiO₂ 80 nm (Tabela 6.5).

	Po wyt	tworzeniu	Po 6	etapie 0°C	Po e 13	etapie 0°C	Po e 18	etapie 0°C
	٤r	tgð	Er	tgδ	8r	tgδ	εr	tgδ
0,5% Al ₂ O ₃ 13 nm	3,08	0,0030	3,04	0,0039	3,04	0,0044	3,02	0,0045
1% Al ₂ O ₃ 13 nm	3,22	0,0033	3,18	0,0041	3,18	0,0047	3,17	0,0044
3% Al ₂ O ₃ 13 nm	3,42	0,0039	3,37	0,0047	3,38	0,0051	3,36	0,0049
5% Al ₂ O ₃ 13 nm	3,74	0,0048	3,61	0,0055	3,58	0,0053	3,57	0,0053
Czysta żywica	3,66	0,0033	3,63	0,0055	3,59	0,0053	3,60	0,0056

Tabela 6.6. Wartości ε_r oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al₂O₃ 13 nm

Tabela 6.7. Wartości ε_r oraz tgó przy częstotliwości 50 Hz dla próbek kompozytowyc	h
z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem $Al_2O_3 < 50$ nm	

	Po wytworzeniu		Po 6	Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	ε _r	tgδ	εr	tgð	٤r	tgδ	8r	tgδ	
0,5% Al ₂ O ₃ <50 nm	3,25	0,0032	3,19	0,0040	3,18	0,0045	3,17	0,0046	
1% Al ₂ O ₃ <50 nm	3,40	0,0036	3,31	0,0041	3,28	0,0045	3,26	0,0047	
3% Al ₂ O ₃ <50 nm	3,53	0,0041	3,43	0,0047	3,39	0,0049	3,39	0,0050	
5% Al ₂ O ₃ <50 nm	3,69	0,0045	3,59	0,0052	3,54	0,0051	3,51	0,0053	
Czysta żywica	3,66	0,0033	3,63	0,0055	3,59	0,0053	3,60	0,0056	

Tabela 6.8. Wartości ε_r oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al₂O₃ 40-50 nm

	Po wytworzeniu		Po 6	etapie 0°C	Po 1.	etapie 30°C	Po e 18	tapie 0°C
	8r	tgδ	Er	tgδ	8r	tgδ	εr	tgδ
0,5% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	3,36	0,0042	3,32	0,0045	3,25	0,0055	3,28	0,0047
1% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	3,48	0,0047	3,44	0,0047	3,37	0,0057	3,38	0,0047
3% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	3,63	0,0059	3,57	0,0057	3,47	0,0060	3,50	0,0047
5% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	3,82	0,0073	3,73	0,0062	3,61	0,0055	3,63	0,0048
Czysta żywica	3,66	0,0033	3,63	0,0055	3,59	0,0053	3,60	0,0056



Rys. 6.28. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al₂O₃ 13 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.29. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al₂O₃ < 50 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.30. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al₂O₃ 40-50 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.31. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(f) dla próbek z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al₂O₃ 13 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%



Rys. 6.32. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tgδ(f) dla próbek z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al₂O₃ < 50 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%</p>



Rys. 6.33. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych tg $\delta(f)$ dla próbek z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al₂O₃ 40-50 nm Próbki z wagową zawartością domieszki: a) 0,5%, b) 1%, c) 3%, d) 5%

6.1.2. Rezystywność skrośna

W ramach zaplanowanego programu badań eksperymentalnych, zarejestrowano przebiegi czasowe prądów polaryzacji i depolaryzacji badanych próbek, a następnie na podstawie przebiegu prądu polaryzacji wyznaczano dla każdej z nich wartość *rezystywności skrośnej* ρ_v szacując je numerycznie dla wartości ustalonej prądu, dla czasu t $\rightarrow\infty$. Do jej wyznaczenia zastosowano procedurę obliczeniową opisaną w podrozdziale 5.3.1, realizując ją w postaci algorytmu zaimplementowanego w środowisku programu Matlab, przedstawionego w rozdzia-le Z.1.4 załącznika do niniejszej rozprawy.

Przebiegi prądów dostarczają istotnych informacji dotyczących dynamiki procesów polaryzacyjnych i depolaryzacyjnych, a więc reakcji materiału na przyłożone pole elektryczne i charakterystyk relaksacyjnych jego parametrów dielektrycznych. Prąd polaryzacji I_{pol} jest prądem przepływającym przez materiał pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Wyższa wartość i długi zanik prądu po podaniu napięcia (czyli podczas polaryzacji próbki) może wskazywać na większą liczbę nośników ładunku lub wyższą podatność materiału na polaryzację, jak również na możliwość obecności dużej składowej przewodnościowej. Z kolei prąd depolaryzacji I_{dep} to prąd płynący przez badaną próbkę po usunięciu pola elektrycznego (E = 0 V/mm) przy zwartych elektrodach. Jest on związany z relaksacją ładunków zgromadzonych w materiale i z powrotem układu do stanu równowagi bez działającego z zewnątrz naprężenia polowego. Większy i wolno zanikający prąd depolaryzacji może wskazywać na obecność bardziej trwałych dipoli i dużą akumulację ładunków w materiale.

W niniejszej pracy skupiono się na analizie wpływu różnych nanonapełniaczy oraz temperatur zastosowanych podczas cyklu utwardzania termicznego na uzyskaną rezystywność skrośną, jako na jeden z podstawowych parametrów oceny właściwości materiałów dielektrycznych. Zarejestrowane prądy polaryzacji i depolaryzacji przedstawiono wyłącznie jako element pośredni wykonanych badań, ilustrujący ten ich etap oraz uzyskane dane źródłowe.

6.1.2.1. Nanokompozyty z dwutlenkiem tytanu TiO₂

Na rysunkach 6.34 i 6.35 przedstawiono przykładowe przebiegi prądów polaryzacji i depolaryzacji dla próbek z cząstkami TiO₂ 13 nm, a w tabeli 6.9 zestawiono ich wartości po 600 s. Przebiegi prądów polaryzacji i depolaryzacji, wraz z odpowiednimi tabelami, dla pozostałych badanych próbek zamieszczono w rozdziale Z.1 załącznika do niniejszej rozprawy.

Rysunki 6.36, 6.37 oraz 6.38 przedstawiają przeliczone z uwzględnieniem geometrii próbek przebiegi rezystywności chwilowej $\rho_v(t)$ parametryzowane względem procentowego udziału wagowego wt% dla próbek przed i po kolejnych etapach utwardzania termicznego, odpowiednio dla próbek domieszkowanych TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm. W tabelach 6.10, 6.11 i 6.12 zestawiono oszacowane numerycznie wartości rezystywności skrośnej ρ_v , obliczone na podstawie danych pomiarowych, odpowiednio dla próbek z dodatkiem cząstek TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm.

Rezystywność skrośna nanokompozytu jest odwrotnie proporcjonalna do przewodności. Wskazuje się, że przewodność jest w dużej mierze determinowana przez czynniki zewnętrzne, takie jak obecność jonowych nośników ładunku, które mogą być wprowadzone do nanokompozytu przez domieszki lub zanieczyszczenia. Liczba tych nośników w matrycy kompozytu epoksydowego może wzrastać w wyniku wprowadzenia cząstek wypełniacza [6]. Zwiększenie zawartości nanocząstek może również prowadzić do lokalnych zmian w morfologii materiału kompozytowego, sprzyjając tworzeniu w jego strukturze bardziej efektywnych ścieżek przewodzących [222].

W przypadku próbek z cząstkami TiO₂ rezystywność skrośna maleje wraz ze wzrostem napełnienia, co można było stwierdzić dla próbek zarówno przed, jak i po kolejnych etapach utwardzania termicznego, niezależnie od rozmiaru cząstek. Podobny efekt spadku rezystywności wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek opisano w pracach [194, 222]. Spadek wartości rezystywności wynika z przewodzących właściwości tlenku tytanu. Cząsteczki wypełniacza wprowadzają do matrycy polimerowej dodatkowe nośniki ładunku, tworząc drogi przewodzenia, które obniżają rezystywność skrośną [145, 223]. Gdy zawartość nanonapełniacza w polimerze bazowym wzrasta, wpływ nanocząstek i interfaz na przewodnictwo elektryczne materiału rośnie, a w konsekwencji rezystywność kompozytu obniża się [194].

Sugeruje się, że obszar międzyfazowy w pobliżu nanocząstki jest zauważalnie przewodzący. Wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza wzrasta prawdopodobieństwo nakładania się na siebie interfaz, co dodatkowo ułatwia przepływ ładunków [8, 270]. Zgodnie z modelem podwójnej warstwy elektrycznej, w pierwszej nanowarstwie interfazy powstają wiązania wodorowe. Powodują one, że warstwa ta jest bardziej stabilna i silniej związana. Wiązania wodorowe zmniejszają ryzyko defektów w tym regionie, skutkując redukcją dostępności wolnych nośników ładunku. W drugiej warstwie obszaru międzyfazowego segmenty epoksydowe są natomiast rozmieszczone luźniej. Taka struktura sprzyja obecności wolnych nośników ładunku, które mogą pochodzić m.in. z zanieczyszczeń. Mobilność nośników w warstwie mniej związanej jest wyższa, co przekłada się na jej lepsze przewodnictwo elektryczne. Na tej podstawie, zakładając, że warstwa druga interfazy zajmuje większy obszar niż warstwa pierwsza, można oczekiwać, że przewodność elektryczna w obszarze interfazy będzie wyższa niż w przypadku związanego pierwszą warstwą nanowypełniacza oraz samego epoksydu. Wzrost zawartości wypełniacza w kompozycie skutkuje więc zwiększeniem udziału objętościowego regionu międzyfazowego oraz dostępności swobodnych nośników jonowych [222].

Utwardzanie termiczne wpływa na rezystywność skrośną nanokompozytów epoksydowych domieszkowanych TiO₂ w sposób zależny od temperatury utwardzania, wielkości nanocząstek i ich koncentracji. Dla temperatury 60°C, dla niższych koncentracji TiO₂ (0,5 wt% i 1 wt%) o rozmiarach 13 nm i 38 nm oraz dla wszystkich koncentracji Ti $O_2 < 1 \mu m$ obserwowany jest spadek rezystywności, natomiast dla wyższych koncentracji TiO₂ (3 wt% i 5 wt%) o rozmiarach 13 nm i 38 nm rezystywność wzrasta. Rozbieżność między wartościami rezystywności po wstępnym utwardzaniu w 60°C dla różnych koncentracji TiO₂ w stosunku do próbek "świeżych" jest zmniejszona, co może wskazywać na lokalne zmiany w strukturze matrycy polimerowej i zmniejszenie ilości wolnych objętości. Nie jest to jednak temperatura wystarczająca do pełnego usieciowania materiału. Dopiero utwardzanie w 130°C skutkuje wyższymi wartościami rezystywności dla wszystkich rozmiarów nanocząstek i napełnień, co można przypisać tworzeniu się uporządkowanej, sztywnej matrycy polimerowej o małej elastyczności, która może ograniczać mobilność ładunków. Starzenie w 180°C powoduje natomiast obniżenie rezystywności w stosunku do próbek utwardzonych w 130°C, co może być wynikiem zapoczątkowania procesów termicznej degradacji matrycy polimerowej lub zmian w strukturze nanocząstek. Zmiany te mogą prowadzić do tworzenia bardziej efektywnych ścieżek przewodzenia prądu. Na tej podstawie można domniemywać, że utwardzanie próbek z TiO₂ w temperaturze 130°C jest najkorzystniejsze z perspektywy właściwości izolacyjnych materiału, a jego

praca w temperaturach granicznych 180°C będzie powodować stopniowe ich pogarszanie, adekwatnie do prawa Arrheniusa, dotyczącego tempa starzenia termicznego.

Próbki nanokompozytów z cząstkami TiO₂ o mniejszym rozmiarze (13 nm i 38 nm) wykazują istotne zmiany w rezystywności, w zależności od stopnia napełnienia i temperatury utwardzania, podczas gdy próbki z większymi cząstkami (< 1 µm) wykazują mniej wyraźne zmiany. Mniejsze czastki charakteryzuja się wieksza powierzchnia właściwa, jest ich wiecej przy tym samym procencie wypełnienia, co skutkuje wprowadzeniem większej ilości i objętości interfazy i bardziej złożonymi interakcjami z matryca polimerową. Wskazuje się, że nanocząstki wpływają na transfer swobodnych nośników ładunku, tworząc liczne ścieżki o zwiększonej przewodności. Przy niższych napełnieniach ścieżki te są mniej złożone, natomiast przy wyższych stają się bardziej skomplikowane [222]. Może to tłumaczyć wzrost rezystywności dla próbek domieszkowanych cząstkami TiO2 13 nm i 38 nm dla wyższych wartości napełnień (3 wt% i 5 wt%), przy jednoczesnym spadku rezystywności dla niższych (0,5 wt% i 1 wt%), po wstępnym utwardzaniu w 60°C. Większa liczba interfaz może zwiększać skomplikowanie ścieżek przewodzacych, co może działać jako czynnik ograniczajacy mobilności nośników ładunku [222]. Z kolei próbki z większymi nanocząstkami (< 1 μm) wykazują mniejsze zmiany rezystywności. Większe nanocząstki mają mniejszą powierzchnię właściwa, co prowadzi do mniejszej ilości interfaz i mniej złożonych interakcji między cząstkami a matrycą polimerową. W rezultacie wprowadzenie większych cząstek nie powoduje aż tak istotnych różnic w rezystywności skrośnej, jak dla nanocząstek.

Wyniki badań pokazały, że czysta żywica epoksydowa na ogół charakteryzuje się wyższą rezystywnością skrośną w porównaniu z próbkami z cząstkami TiO₂ (tabele 6.10, 6.11 oraz 6.12). Obecność cząstek wypełniacza może zwiększać liczbę swobodnych nośników ładunku oraz tworzyć ścieżki o zwiększonej przewodności, które ułatwiają przemieszczanie się ładunków elektrycznych i prowadzą w efekcie do obniżenia rezystywności skrośnej. Jedynie próbki nanokompozytowe z cząstkami o mniejszych rozmiarach i niższej ich koncentracji wykazywały rezystywność zbliżoną lub wyższą w stosunku do czystej żywicy epoksydowej. Najistotniejszy wzrost rezystywności w stosunku do rezystywności czystej żywicy epoksydowej ($\rho_v = 2,30 \cdot 10^{15} \ \Omega \cdot m$) odnotowano dla próbek domieszkowanych 0,5% TiO₂ 13 nm ($\rho_v = 2,48 \cdot 10^{15} \ \Omega \cdot m$) po utwardzaniu w temperaturze 130°C.

Dodatek wypełniacza wprowadza do materiału dodatkowe ładunki, jednak wskazuje się również, że nanocząstki mogą jednocześnie wprowadzać do obszaru interfazy dodatkowe pułapki, wpływające na zmiany mobilność wolnych nośników ładunku i skutkujące zwiększeniem rezystywności [105, 280]. Wprowadzenie wypełniacza do matrycy polimerowej może zatem powodować przeciwstawne efekty, a wartość rezystywności będzie zależeć od tego, który z tych efektów jest efektem przeważającym. Wpływ tych efektów zależy od poziomu napełnienia kompozytu nanocząstkami oraz od ich dyspersji w materiale bazowym. Przy niższych napełnieniach liczba cząstek w kompozycie jest mniejsza, odległości między nimi są większe, a obszary interfazy nie tworzą ciągłych ścieżek o wyższej przewodności. Dodatkowo, przy mniejszej liczbie nanocząstek, obszary interfazy mogą tworzyć stabilniejsze wiązania z matrycą polimerową. W tych warunkach prawdopodobieństwo pułapkowania ładunków wzrasta, co skutkuje wyższą rezystywnością skrośną. Przy wyższych napełnieniach liczba nanocząstek jest większa, a więc odległości pomiędzy nimi są mniejsze, co prowadzi do powstawania liczniejszych ścieżek przewodzących. Znacząco większa ilość nanocząstek może także doprowadzić do wzajemnego nakładania się interfaz, co pogarsza jakość wiązań między nanocząstkami a polimerem. W rezultacie może dominować efekt wprowadzania dodatkowych ładunków, zmniejszając rezystywność skrośną.



Rys. 6.34. Prąd skrośny podczas polaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem TiO₂ 13 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. 6.35. Prąd skrośny podczas depolaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem TiO₂ 13 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu		vorzeniu Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	$I_{ m pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{ m pol}$	<i>I</i> dep	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}	$I_{ m pol}$	$I_{\rm dep}$
	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]
Czysta żywica	1,41	-0,35	1,60	-0,40	1,46	-0,38	1,49	-0,42
0,5% TiO ₂ 13 nm	1,70	-0,51	1,95	-0,59	1,39	-0,40	2,04	-0,62
1% TiO ₂ 13 nm	2,07	-0,61	2,22	-0,68	1,58	-0,46	2,46	-0,75
3% TiO ₂ 13 nm	2,69	-0,81	2,54	-0,76	1,84	-0,56	3,09	-0,95
5% TiO ₂ 13 nm	4,10	-1,21	2,92	-0,88	2,31	-0,69	3,93	-1,19

Tabela 6.9. Wartości prądów polaryzacji I_{pol} i depolaryzacji I_{dep} w 600 s dla próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem TiO₂ 13 nm



Rys. 6.36. Zmiany rezystywności skrośnej próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem TiO₂ 13 nm, podczas ich 600 s polaryzacji Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu	Po etapie 60°C	Po etapie 130°C	Po etapie 180°C
	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$
Czysta żywica	$2,32 \cdot 10^{15}$	$2,13 \cdot 10^{15}$	2,30·10 ¹⁵	$2,22 \cdot 10^{15}$
0,5% TiO ₂ 13 nm	$2,19 \cdot 10^{15}$	$1,76 \cdot 10^{15}$	$2,48 \cdot 10^{15}$	1,67·10 ¹⁵
1% TiO ₂ 13 nm	1,67.1015	$1,58 \cdot 10^{15}$	$2,17 \cdot 10^{15}$	1,43.1015
3% TiO ₂ 13 nm	$1,24 \cdot 10^{15}$	$1,41 \cdot 10^{15}$	1,91·10 ¹⁵	$1,10 \cdot 10^{15}$
5% TiO ₂ 13 nm	8,57.1014	$1,15 \cdot 10^{15}$	$1,53 \cdot 10^{15}$	8,91.1014

Tabela 6.10. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem TiO₂ 13 nm, oszacowane na podstawie metody Levenberga-Marquardta



Rys. 6.37. Zmiany rezystywności skrośnej próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem TiO₂ 38 nm, podczas ich 600 s polaryzacji Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu	Po etapie 60°C	Po etapie 130°C	Po etapie 180°C
	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$			
Czysta żywica	2,32.1015	2,13.1015	2,30.1015	$2,22 \cdot 10^{15}$
0,5% TiO ₂ 38 nm	2,33·10 ¹⁵	1,91·10 ¹⁵	$2,22 \cdot 10^{15}$	$2,07 \cdot 10^{15}$
1% TiO ₂ 38 nm	1,77.1015	1,56.1015	2,16.1015	1,90·10 ¹⁵
3% TiO ₂ 38 nm	9,65·10 ¹⁴	1,32.1015	$1,97 \cdot 10^{15}$	$1,74 \cdot 10^{15}$
5% TiO ₂ 38 nm	4,56.1014	1,02.1015	1,73.1015	1,53.1015

Tabela 6.11. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem TiO₂ 38 nm, oszacowane na podstawie metody Levenberga-Marquardta



Rys. 6.38. Zmiany rezystywności skrośnej próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem TiO₂ < 1 μm, podczas ich 600 s polaryzacji Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu	Po etapie 60°C	Po etapie 130°C	Po etapie 180°C
	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$
Czysta żywica	$2,32 \cdot 10^{15}$	2,13.1015	$2,30 \cdot 10^{15}$	$2,22 \cdot 10^{15}$
0,5% TiO ₂ < 1 μm	2,21.1015	1,99·10 ¹⁵	$2,00.10^{15}$	2,05.1015
1% TiO ₂ < 1 μm	2,01.1015	$1,78 \cdot 10^{15}$	$1,94 \cdot 10^{15}$	1,93·10 ¹⁵
3% TiO ₂ < 1 μ m	1,92.1015	1,62.1015	1,67.1015	1,67.1015
5% TiO ₂ < 1 μm	1,80.1015	1,49.1015	$1,64 \cdot 10^{15}$	1,61.1015

Tabela 6.12. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem TiO₂ < 1 µm, oszacowane na podstawie metody Levenberga-Marquardta

6.1.2.2. Nanokompozyty z dwutlenkiem krzemu SiO₂

Rysunki 6.39 oraz 6.40 przedstawiają przebiegi rezystywności skrośnej w czasie $\rho_v(t)$ sparametryzowane względem procentowego udziału wagowego dla próbek przed i po kolejnych etapach utwardzania termicznego, odpowiednio dla próbek domieszkowanych SiO₂ 10-20 nm oraz SiO₂ 80 nm. W tabelach 6.13 i 6.14 zestawiono oszacowane numerycznie wartości rezystywności skrośnej ρ_v , obliczone na podstawie danych pomiarowych, odpowiednio dla próbek z cząstkami SiO₂ 10-20 nm oraz SiO₂ 80 nm.

Podobnie jak w przypadku napełniacza TiO₂, dodanie cząstek SiO₂ do żywicy epoksydowej skutkuje zmniejszaniem wartości rezystywności skrośnej wraz ze wzrostem stopnia napełnienia, zarówno przed, jak i po kolejnych cyklach utwardzania termicznego, niezależnie od rozmiaru cząstek. Wprowadzenie cząstek tego napełniacza do matrycy polimerowej zwiększa więc liczbę nośników ładunku i prowadzi do tworzenia ścieżek o zwiększonej przewodności, co skutkuje obniżeniem rezystywności skrośnej materiału [8, 194].

Utwardzanie termiczne, zwłaszcza w wyższych temperaturach, prowadzi do wyraźnego wzrostu rezystywności, w stosunku do próbek "świeżych". Sugeruje się, że struktura materiału jest wówczas bardziej związana (usieciowana), co ogranicza ruch swobodnych nośników ładunku, aczkolwiek może to być również efekt wynikający z procesami usuwania wilgoci z kompozytu. Najwyższe wartości rezystywności odnotowano dla próbek po utwardzaniu w 130°C. Po etapie wygrzewania w 180°C rezystywność skrośna próbek z cząstkami SiO₂ 80 nm jest nieco niższa niż po utwardzeniu w 130°C, jednak wciąż charakteryzuje się wysokimi wartościami (tabela 6.14). W przypadku próbek z cząstkami SiO₂ 10-20 nm starzenie w 180°C prowadzi do zmniejszenia rezystywności dla próbek o niższym stężeniu wypełniacza (0,5 wt%, 1 wt% i 3 wt%) oraz zwiększenia rezystywności dla próbek o wyższym stężeniu wypełniacza (5 wt%) w stosunku do utwardzania w 130°C (tabela 6.13). Podobnie, jak w przypadku próbek z dodatkiem TiO₂, wydaje się, że może być to zjawisko spowodowane bardziej złożonym kształtem ścieżek przewodzących, przy większej ilości interfaz i bardziej usieciowanej strukturze kompozytu po jego utwardzaniu, co na tym etapie może zmniejszać mobilność nośników ładunku.

Próbki z dodatkiem cząstek SiO₂ o większym rozmiarze (80 nm) charakteryzują się wyższymi wartościami rezystywności skrośnej w porównaniu do próbek z dodatkiem cząstek o mniejszym rozmiarze (10-20 nm). Większe cząstki SiO₂ mogą tworzyć mniej ciągłych ścieżek przewodzenia, przy tej samej procentowej zawartości wypełniacza, skutkując mniejszą ilością miejsc, w których występuje nieco większe przewodnictwo. Próbki z cząstkami SiO₂ 80 nm o mniejszych wartościach napełnienia (0,5 wt% oraz 1 wt%) po utwardzeniu w 130°C i 180°C charakteryzowały się wyższymi (0,5 wt%) lub zbliżonymi (1 wt%) wartościami rezystywności skrośnej w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej (Tabela 6.14). Prawdopodobnie jest to zjawisko spowodowane zwiększonym pułapkowaniem ładunków w obszarze interfazy [105, 280].





Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu	Po etapie 60°C	Po etapie 130°C	Po etapie 180°C
	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$\rho_v \left[\Omega {\cdot} m \right]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$
Czysta żywica	2,32.1015	2,13.1015	2,30.1015	$2,22 \cdot 10^{15}$
0,5% SiO ₂ 10-20 nm	1,20.1015	1,46.1015	$2,11 \cdot 10^{15}$	1,95.1015
1% SiO ₂ 10-20 nm	5,75·10 ¹⁴	8,47.1014	$1,94 \cdot 10^{15}$	$1,78 \cdot 10^{15}$
3% SiO ₂ 10-20 nm	1,02.1014	2,22.1014	1,49·10 ¹⁵	1,39·10 ¹⁵
5% SiO ₂ 10-20 nm	$2,34 \cdot 10^{13}$	3,75·10 ¹³	1,01.1015	1,13.1015

Tabela 6.13. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem SiO₂ 10-20 nm, oszacowane na podstawie metody Levenberga-Marquardta





Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu	Po etapie 60°C	Po etapie 130°C	Po etapie 180°C
	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$
Czysta żywica	$2,32 \cdot 10^{15}$	2,13.1015	2,30.1015	$2,22 \cdot 10^{15}$
0,5% SiO ₂ 80 nm	1,60.1015	2,01.1015	2,50.1015	$2,24 \cdot 10^{15}$
1% SiO ₂ 80 nm	1,09.1015	1,26.1015	2,30.1015	$2,20 \cdot 10^{15}$
3% SiO ₂ 80 nm	$4,74 \cdot 10^{14}$	5,42.1014	2,23.1015	1,99·10 ¹⁵
5% SiO ₂ 80 nm	$2,00 \cdot 10^{14}$	$2,25 \cdot 10^{14}$	$2,11 \cdot 10^{15}$	1,93.1015

Tabela 6.14. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem SiO₂ 80 nm, oszacowane na podstawie metody Levenberga-Marquardta

6.1.2.3. Nanokompozyty z tritlenkiem diglinu Al₂O₃

Na rysunkach 6.41, 6.42 i 6.43 przedstawiono przebiegi rezystywności skrośnej $\rho_v(t)$ sparametryzowane względem procentowego udziału wagowego dla próbek przed i po kolejnych etapach utwardzania termicznego, odpowiednio dla próbek kompozytowych domieszkowanych Al₂O₃ 13 nm, Al₂O₃ < 50 nm oraz Al₂O₃ 40-50 nm. W tabelach 6.15, 6.16 i 6.17 zebrano oszacowane numerycznie wartości rezystywności skrośnej, odpowiednio dla próbek z cząstkami Al₂O₃ 13 nm, Al₂O₃ < 50 nm oraz Al₂O₃ 40-50 nm.

Próbki z napełniaczem Al₂O₃ charakteryzują się najwyższymi wartościami rezystywności skrośnej spośród wszystkich badanych próbek. Najwyższe wartości rezystywności odnotowano dla niskich poziomów napełnień oraz po utwardzaniu w 130°C, dla wszystkich analizowanych rozmiarów cząstek Al₂O₃. Wówczas niemal wszystkie badane próbki wykazywały wyższą rezystywnością skrośną, w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Sugeruje się, że wzrost rezystywności skrośnej może wynikać z wprowadzenia głębokich pułapek w strefie interfazy między nanocząstkami a matrycą polimerową, które mogą zarówno wychwytywać nośniki ładunku, jak również zmniejszać ich ruchliwość [105, 280].

Analizując wyniki pomiarów zaobserwowano obniżanie wartości rezystywności skrośnej wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza. Podobnie jak dla innych wcześniej opisanych wypełniaczy może to być związane ze zwiększeniem liczby mobilnych nośników ładunku oraz formowaniem się w strukturze kompozytu ścieżek o efektywnie wyższej przewodności [222]. Wyższa zawartość nanocząstek nieorganicznego wypełniacza sprzyja ponadto tworzeniu się aglomeratów, co zmniejsza efektywną powierzchnię interakcji między cząstkami a polimerem, dodatkowo wpływając na obniżenie rezystywności skrośnej.

Efektem wygrzewania próbek kompozytów epoksydowych z nanocząstkami Al₂O₃ w wyższych temperaturach są wyższe wartości ich rezystywności skrośnej. Najwyższe wartości rezystywności odnotowano dla próbek utwardzanych w temperaturze 130°C. Wysokie wartości rezystywności skrośnej po utwardzaniu w tej temperaturze można przypisać podwyższeniu stopnia usieciowania struktury kompozytu, redukcji wolnych przestrzeni w matrycy polime-rowej oraz poprawie kompatybilności między nanocząstkami a polimerem. Efektem tych zmian jest ograniczenie możliwości przemieszczania się nośników ładunku. Próbki starzone w 180°C również charakteryzują się wysokimi wartościami rezystywności, jednak są one niższe niż w przypadku próbek utwardzonych w 130°C. Może to wynikać z zapoczątkowania niekorzy-stnych zmian starzeniowych w strukturze materiału przy tak wysokiej temperaturze, które mogą wpływać rezystywność materiału.



Rys. 6.41. Rezystywność skrośna dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ 13 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C,

c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu	Po etapie 60°C	Po etapie 130°C	Po etapie 180°C
	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$
Czysta żywica	$2,32 \cdot 10^{15}$	2,13.1015	2,30.1015	$2,22 \cdot 10^{15}$
0,5% Al ₂ O ₃ 13 nm	2,31.1015	2,07.1015	$2.76 \cdot 10^{15}$	2,63.1015
1% Al ₂ O ₃ 13 nm	$2,27 \cdot 10^{15}$	$1,85 \cdot 10^{15}$	2,60.1015	2,30.1015
3% Al ₂ O ₃ 13 nm	1,93·10 ¹⁵	1,59·10 ¹⁵	2,43.1015	2,14.1015
5% Al ₂ O ₃ 13 nm	1,65.1015	$1,42 \cdot 10^{15}$	$2,40 \cdot 10^{15}$	$1,97 \cdot 10^{15}$

Tabela 6.15. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem Al₂O₃ 13 nm, oszacowane na podstawie metody Levenberga-Marquardta



Rys. 6.42. Rezystywność skrośna dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ < 50 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C,

c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu	Po etapie 60°C	Po etapie 130°C	Po etapie 180°C
	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$\rho_v \left[\Omega {\cdot} m \right]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$	$\rho_v \left[\Omega \cdot m \right]$
Czysta żywica	2,32.1015	2,13.1015	2,30.1015	$2,22 \cdot 10^{15}$
$0,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3 < 50 \text{ nm}$	2,80.1015	2,28.1015	2,73.1015	2,60.1015
$1\% Al_2O_3 < 50 nm$	2,34.1015	1,79.1015	2,45.1015	2,26.1015
$3\% Al_2O_3 < 50 nm$	1,89.1015	1,41.1015	2,39.1015	2,14.1015
$5\% \text{ Al}_2\text{O}_3 < 50 \text{ nm}$	1,56.1015	1,11.1015	2,26.1015	2,02.1015

Tabela 6.16. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem Al₂O₃ < 50 nm, oszacowane na podstawie metody Levenberga-Marquardta





c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu	Po etapie 60°C	Po etapie 130°C	Po etapie 180°C
	$\rho_v \left[\Omega {\cdot} m \right]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$	$ ho_v \left[\Omega \cdot m ight]$
Czysta żywica	$2,32 \cdot 10^{15}$	2,13·10 ¹⁵	2,30.1015	2,22.1015
0,5% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	2,16.1015	$2,04 \cdot 10^{15}$	2,78.1015	2,22.1015
1% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	1,43.1015	1,56.1015	$2,74 \cdot 10^{15}$	2,15.1015
3% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	7,61.1014	1,06.1015	2,53.1015	1,89.1015
5% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	3,35·10 ¹⁴	$5,29 \cdot 10^{14}$	$2,52 \cdot 10^{15}$	$1,82 \cdot 10^{15}$

Tabela 6.17. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem Al₂O₃ 40-50 nm, oszacowane na podstawie metody Levenberga-Marquardta

6.1.3. Testy obecności wyładowań niezupełnych

Badania wykonanych próbek nanokompozytowych na obecność w nich źródeł wyładowań niezupełnych przeprowadzono zarówno dla próbek z czystej żywicy, jak i próbek kompozytowych bezpośrednio po ich wyprodukowaniu oraz po pełnym cyklu utwardzania termicznego, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4.2. Badania te obejmowały 33 serie próbek (Tabela 4.1), przy czym dla każdej serii analizowano co najmniej dwie próbki (72 próbki).

Obecność wewnętrznych wyładowań niezupełnych, a więc defektów w postaci inkluzji gazowych zlokalizowanych w materiale kompozytowym, wykryto jedynie w 5 spośród wszystkich przebadanych próbek, czyli statystycznie w mniej niż 7% wszystkich próbek. Rezultat ten stanowi pośrednie potwierdzenie poprawności zastosowanej procedury i technologii wytwarzania kompozytów. Obrazy fazowo-rozdzielcze wyładowań niezupełnych PRPDP zarejestrowane podczas badań próbek, w których wykryto obecność wyładowań niezupełnych, przedstawiono na rysunkach 6.44-6.46.

Z przeprowadzonych badań wynika, że istnieje związek między zawartością procentową napełniacza w kompozycie a występowaniem wyładowań niezupełnych. Wyładowania niezupełne zaobserwowano jedynie w kilku próbkach o wyższej zawartości procentowej napełniacza (3 wt% oraz 5 wt%), natomiast próbki o niższych zawartościach procentowych (0,5 wt% oraz 1 wt%) były całkowicie od nich wolne. Nie zaobserwowano również obecności wyładowań w żadnej z próbek wykonanych z czystej żywicy epoksydowej oraz kompozytowych zawierających cząstki TiO₂.

Analiza zarejestrowanych podczas pomiarów obrazów fazowo-rozdzielczych wnz wskazała, że w każdym wykrytym przypadku obecności wyładowań niezupełnych w badanych próbkach, ich źródłami były inkluzje gazowe zamknięte wewnątrz dielektryka. Można przypuszczać, że pojawienie się wtrącin gazowych w kompozytach o wyższych poziomach zawartości napełniacza wynika ze zwiększonej lepkości takiej mieszaniny żywicznej w porównaniu do mieszanin o niższej zawartości napełniacza. Podwyższona lepkość utrudnia dokładne odgazowanie mieszaniny po zmieszaniu jej komponentów i wystarczająco szybkie oraz pełne usunięcie pęcherzyków powietrznych. W efekcie, w niektórych próbkach dochodzi do uwięzienia mikro-inkluzji gazowych w objętości materiału kompozytowego. Ze względu na kilkukrotnie większą wartość przenikalności elektrycznej ε_c kompozytu względem przenikalności ε_g gazu, natężenie pola elektrycznego E_g w inkluzji gazowej jest około $\varepsilon_c/\varepsilon_g$ razy większe od natężenia pola E_c w kompozycie. Jest to wystarczające dla przekroczenia wartości krytycznej natężenia pola elektrycznego E_{cr} i dla powstania wyładowań niezupełnych w inkluzji [67, 68].

Podczas wykonywania badań na obecność wyładowań niezupełnych próbki wolne od wyładowań były poddawane działaniu napięcia probierczego AC o wartości skutecznej do 20 kV. Oznacza to, że wytwarzane w próbkach najwyższe wartości średniego natężenia pola elektrycznego w kompozycie E_c (wartość szczytowa napięcia probierczego AC podzielona przez średnią grubość próbki) wynosiły ok. 28 kV/mm. Wartość ta była wystarczająca, aby natężenie pola E_g w ewentualnej inkluzji gazowej (nawet o rozmiarach rzędu kilku mikrometrów) przekroczyło wartość krytyczną natężenia pola E_{cr} , konieczną dla rozwoju wyładowania elektrycznego [68, 153]. W próbkach z inkluzjami gazowymi wyładowania niezupełne pojawiały się już przy niższych wartościach napięcia probierczego. W tabeli 6.18 zebrano wartości napięcia początkowego wyładowań niezupełnych U_{inc} dla tych próbek.

L.p.	Opis próbki	$U_{ m inc}$ [kV]	E _c [kV/mm]
1.	\dot{Z} ywica + 3 wt% SiO ₂ 80 nm	14	14,29
2.	Żywica + 5 wt% SiO ₂ 80 nm	16	14,95
3.	$\dot{Z}ywica + 5 wt\% Al_2O_3 < 50 nm$	13	12,75
4.	Żywica + 3 wt% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	17	16,35
5.	Żywica + 5 wt% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	12	11,54

Tabela 6.18. Wartości napięcia początkowego wyładowań niezupełnych Uinc

Należy zauważyć, że wpływ na powstawanie inkluzji gazowych, których obecność potwierdziły badania, może mieć również gęstość zastosowanych nanowypełniaczy. Dla dwutlenku krzemu SiO₂ wynosi ona ok. 2,65 g/cm³, dla tritlenku diglinu Al₂O₃ ok. 3,95 g/cm³, a dla dwutlenku tytanu TiO₂ ok. 4.23 g/cm³. Dla tej samej masy nanowypełniacza, materiały o mniejszej gęstości mają większą objętość. Oznacza to, że przy tej samej ilości wagowej będą one zajmować więcej przestrzeni w żywicy, co może utrudniać uzyskanie jednorodnej mieszaniny i sprzyjać powstawaniu defektów, takich jak aglomeraty cząstek i inkluzje gazowe. Taki mechanizm może być zgodny z obserwacjami poczynionymi w trakcie procesów wytwarzania próbek nanokompozytowych. Dwutlenek krzemu SiO₂, czyli wypełniacz o najniższej gęstości spośród trzech zastosowanych tlenków, miał największą objętość i podczas przygotowania mieszanin kompozytowych z zawartościa wagowa 3 wt% i 5 wt% powodował najwieksze trudności w jednolitym ich rozmieszaniu. Pomiary wykazały, że najwyższe wartości ładunku pozornego wyładowań występowały w próbce domieszkowanej 3 wt% SiO₂ 80 nm (rys. 6.44a), dla której osiągały one wartości ok. 220 pC oraz w próbce 5% SiO₂ 80 nm (rys. 6.44b), dla której ładunek pozorny sięgał wartości ok. 110 pC. W przypadku próbek z dodatkiem Al₂O₃, tj. domieszki o gestości wyższej od SiO₂, ale niższej od TiO₂, w próbce 3 wt% Al₂O₃ 40-50 nm (rys. 6.46a) zaobserwowano wyładowania o maksymalnym ładunku ok. 10 pC, natomiast w próbce 5 wt% Al₂O₃ < 50 nm (rys. 6.45) o maksymalnym ładunku ok. 35 pC. Wyjątkiem była próbka 5 wt% Al₂O₃ 40-50 nm (rys. 6.46b), w której największy ładunek pozorny wyładowań wynosił ok. 100 pC, a liczba wyładowań była największa. Może to sugerować, że próbki z tą domieszką nie zostały wystarczająco dobrze rozmieszane, co w połączeniu z wysoką zawartością procentową (5 wt%) prowadziło do powstawania inkluzji gazowych, w których mogły powstawać wyładowania. Wszystkie badane próbki z cząstkami TiO₂, tj. napełniaczem o najwyższej gestości, były całkowicie wolne od wyładowań, niezależnie od zawartości procentowej wypełniacza. Wysoka gęstość, a więc mniejsza objętość cząstek TiO2 prawdopodobnie sprzyjała lepszemu wymieszaniu i rozproszeniu cząstek w materiale bazowym, skutkując niższą lepkością oraz pełną eliminacją defektów gazowych, w których mogłyby powstawać wyładowania niezupełne.

Podczas projektowania nanokompozytów polimerowych należy zwracać uwagę na właściwości fizyczne stosowanych napełniaczy. Rezultaty przeprowadzonych badań sugerują, że gęstość napełniacza jest istotnym czynnikiem wpływającym na jednorodne rozprowadzenie domieszki oraz ograniczenie możliwości powstawania defektów gazowych.



Rys. 6.44. Wyładowania niezupełne w próbce wykonanej z żywicy epoksydowej z cząstkami SiO₂ 80 nm w koncentracji: a) 3 wt% (przy 14 kV), b) 5 wt% (przy 16 kV)



Rys. 6.45. Wyładowania niezupełne w próbce wykonanej z żywicy epoksydowej z cząstkami Al₂O₃ < 50 nm w koncentracji 5 wt% (przy 13 kV)



Rys. 6.46. Wyładowania niezupełne w próbce wykonanej z żywicy epoksydowej z cząstkami Al₂O₃ 40-50 nm w koncentracji: a) 3 wt% (przy 17 kV), b) 5 wt% (przy 12 kV)

6.1.4. Badania wytrzymałości elektrycznej

Wytrzymałość elektryczna dielektryków stałych określa zdolność materiału do wytrzymywania pola elektrycznego bez przebicia, czyli bez utraty jego właściwości izolacyjnych. Przebicie skutkuje trwałym uszkodzeniem materiału w wyniku powstania przewodzącego kanału pomiędzy elektrodami. Procesy te są inicjowane przez energię pola elektrycznego i mają charakter termiczny, obejmując topnienie, zwęglenie lub odparowanie materiału dielektryka. Procesy rozwoju przebicia mogą mieć charakter elektromechaniczny, termiczny lub elektronowy oraz mogą występować jako skutek działania wyładowań niezupełnych i w obszarach o wolnej objętości [57, 186]:

- Przebicie elektromechaniczne jest związane z deformacją materiału pod wpływem sił elektrostatycznych. Pole elektryczne wywołuje naprężenia w izolacji, zmieniając jej grubość. Jeśli naprężenie wywołane przez pole elektryczne przekroczy wytrzymałość mechaniczną materiału, może dojść do pękania i w efekcie przebicia izolacji.
- Przebicie termiczne zachodzi, gdy rozpraszanie mocy elektrycznej prowadzi do podniesienia temperatury izolacji powyżej wartości krytycznej, co powoduje jej degradację. Proces ten może być bezpośredni, gdy materiał ulega stopieniu, lub pośredni, gdy zachodzą zmiany chemiczne prowadzące do przebicia.
- Przebicie elektronowe następuje, gdy pole elektryczne przyspiesza elektrony do uzyskania przez nie energii wystarczającej do jonizacji atomów lub molekuł materiału. Prowadzi to do gwałtownego wzrostu liczby nośników ładunku, co powoduje lokalne zniszczenie struktury dielektryka i zwiększenie przewodnictwa elektrycznego.
- Wyładowania niezupełne występują w defektach izolacji, takich jak inkluzje (wtrąciny) gazowe, w których dochodzi do lokalnych mikroszkodzeń, które stopniowo niszczą strukturę materiału otaczającego te defekty. Powtarzające się wyładowania prowadzą do stopniowej degradacji materiału izolacyjnego poprzez bombardowanie elektronami i jonami o dużej energii oraz przez reakcje chemiczne, będące efektem jonizacji gazu.
- Przebicie w wolnych objętościach wynika z procesów przyspieszania nośników ładunku w przestrzeniach zlokalizowanych w obszarach amorficznych o niskiej gęstości. Nośniki te zyskują dużą energię, którą tracą w wyniku zderzeń, prowadzących do degradacji materiału.

6.1.4.1. Nanokompozyty z dwutlenkiem tytanu TiO2

Na rysunkach od 6.47 do 6.49 przestawiono wartości wytrzymałości elektrycznej kompozytów z nanoproszkami TiO₂ o czterech różnych zawartościach procentowych (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% oraz 5 wt%) i trzech rozmiarach cząstki (13 nm, 38 nm, < 1 µm). Dane przedstawiono w postaci wykresów słupkowych, zarówno dla próbek bezpośrednio po produkcji, jak i po pełnym cyklu termicznym. Wytrzymałość elektryczna próbek z czystej żywicy stanowiła punkt odniesienia do oceny wpływu nanonapełniacza TiO₂ na wartość wytrzymałości uzyskanych nanokompozytów. Czysta żywica epoksydowa charakteryzowała się średnią wytrzymałością 44,04 kV/mm dla próbek nowych oraz 44,87 kV/mm dla próbek po pełnym cyklu termicznym.

Poniżej przedstawiono najwyższe i najniższe wartości wytrzymałości elektrycznej dla poszczególnych serii próbek wraz ze zmianą procentową w stosunku do czystej żywicy epoksydowej.

Próbki bezpośrednio po wyprodukowaniu:

Próbki z cząstkami TiO2 13 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 51,76 kV/mm (dla próbek o stężeniu 1%, wzrost o 17,53% w stosunku do nieutwardzanej czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 45,31 kV/mm (dla próbki o stężeniu 5%, wzrost o 2,88% w stosunku do nieutwardzanej czystej żywicy epoksydowej)
 Próbki z czastkami TiO2 38 nm

Próbki z cząstkami TiO₂ 38 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 50,20 kV/mm (dla próbek o stężeniu 1%, wzrost o 13,99% w stosunku do nieutwardzanej czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 46,51 kV/mm (dla próbek o stężeniu 0,5%, wzrost o 5,61% w stosunku do nieutwardzanej czystej żywicy epoksydowej)

Próbki z cząstkami TiO $_2 < 1 \ \mu m$

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 48,44 kV/mm (dla próbek o stężeniu 3%, wzrost o 9,99% w stosunku do nieutwardzanej czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 42,95 kV/mm (dla próbek o stężeniu 0,5%, spadek o 2,48% w stosunku do nieutwardzanej czystej żywicy epoksydowej)

Próbki po pełnym cyklu termicznym:

Próbki z cząstkami TiO213 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 51,62 kV/mm (dla próbek o stężeniu 1%, wzrost o 15,04% w stosunku do czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 47,13 kV/mm (dla próbek o stężeniu 5%, wzrost o 5,04% w stosunku do czystej żywicy epoksydowej)

Próbki z cząstkami TiO2 38 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 52,16 kV/mm (dla próbek o stężeniu 1%, wzrost o 16,25% w stosunku do czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 46,37 kV/mm (dla próbek o stężeniu 0,5%, wzrost o 3,34% w stosunku do czystej żywicy epoksydowej)

Próbki z cząstkami Ti $O_2 < 1 \ \mu m$

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 48,41 kV/mm (dla próbek o stężeniu 1%, wzrost o 7,89% w stosunku do czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 45,08 kV/mm (dla próbek o stężeniu 0,5%, wzrost o 0,47% w stosunku do czystej żywicy epoksydowej)

Większość badanych próbek kompozytowych, zarówno bezpośrednio po produkcji, jak i po pełnym cyklu termicznym, charakteryzowała się wzrostem wartości wytrzymałości elektrycznej w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Wyjątek stanowiła jedynie seria próbek 0,5% TiO₂ < 1 μ m bezpośrednio po produkcji, gdzie odnotowano spadek wytrzymałości w stosunku do czystej żywicy.

Zastosowanie nanocząstek TiO₂ znacząco poprawia wytrzymałość elektryczną żywicy epoksydowej. Wytrzymałość ta nie wzrasta jednak monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości procentowej wypełniacza. Poprawa właściwości jest widoczna jedynie do pewnej wartości progowej, która dla próbek domieszkowanych TiO₂ 13 nm (przed i po cyklu termicznym), TiO₂ 38 nm (przed i po cyklu termicznym) oraz TiO₂ < 1 μ m (po cyklu termicznym) wynosiła 1 wt%. Jedynie w przypadku próbek z dodatkiem TiO₂ < 1 μ m (przed cyklem termicznym) najwyższą

wartość wytrzymałości odnotowano dla 3% domieszki. Efekt wartości progowej napełnienia na wytrzymałość elektryczną w kompozytach polimerowych z dodatkiem TiO₂ zaobserwowano również w pracach [97, 246]. Powyżej pewnej wartości progowej napełnienia wytrzymałość elektryczna maleje, jednak na ogół są to wciąż wartości wyższe niż dla czystej żywicy epoksydowej.

Badania eksperymentalne kompozytów z nanocząstkami TiO₂ na bazie polietylenu wykazały, że przy niskich napełnieniach mogą powstawać w nich głębokie pułapki energetyczne, które przechwytują elektrony o większej energii, pojawiające się w wyniku obecności silnego pola elektrycznego. Elektrony takie mogą pokonywać bariery energetyczne i przemieszczać się na większe odległości w materiale, powodując rozwój wyładowania, prowadzącego do jego przebicia. Przechwytywanie i uwięzienie tych elektronów przez głębokie pułapki powoduje ograniczenie ich mobilności i podwyższenie wytrzymałości elektrycznej materiału. W przypadku wyższych poziomów napełnień kompozytu nanocząstkami może wystąpić efekt "nakładania się" pułapek, a tym samym powstawania płytkich pułapek, z których łatwiej uwalniają się przechwycone elektrony, co z kolei prowadzi do obniżenia wytrzymałości elektrycznej także dla próbek badanych kompozytów epoksydowych z cząstkami TiO₂.

Zwiększona wytrzymałość elektryczna próbek domieszkowanych TiO₂ może być także związana ze zwiększeniem przewodności cieplnej. Liczne prace wskazują, że domieszkowanie TiO₂ poprawia stabilność termiczną polimeru [21, 148, 116]. Dzięki lepszemu odprowadzaniu ciepła nadmiar energii cieplnej podczas stopniowego zwiększania napięcia jest skuteczniej rozpraszany, co zmniejsza ryzyko lokalnego przegrzewania się i przedwczesnej degradacji materiału. Dodatek TiO₂ do materiału polimerowego poprawia również jego właściwości mechaniczne [43, 116, 166, 252]. Wzmocnienie mechaniczne nanokompozytu może zapobiegać inicjacji i propagacji defektów. Mniejsze defekty i pęknięcia w strukturze materiału zmniejszają możliwość lokalnego wzrostu pola elektrycznego, prowadząc do wyższej wytrzymałości elektrycznej. Podobnie, jak w przypadku poprawy wytrzymałości elektrycznej, poprawa właściwości mechanicznych jest jednak obserwowana jedynie do pewnej wartości progowej zawartości wypełniacza. Nadmiar wypełniacza może prowadzić do tworzenia się aglomeracji, które skutkują pogorszeniem właściwości mechanicznych i dielektrycznych [42, 43, 116].







Rys. 6.48. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ 38 nm, przed i po cyklu utwardzania termicznego



Rys. 6.49. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ $< 1 \mu$ m, przed i po cyklu utwardzania termicznego



Rys. 6.50. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO₂ w zależności od stężenia procentowego domieszki: a) bezpośrednio po wyprodukowaniu, b) po pełnym cyklu termicznym

Uzyskane wartości wytrzymałości elektrycznej dla próbek z nanocząstkami TiO₂ przedstawiono również na wykresie liniowym (rys. 6.50) dla lepszego zobrazowania wpływu zawartości procentowej oraz rozmiaru cząstek TiO₂ na wytrzymałość elektryczną kompozytu.

Wśród próbek z napełniaczami TiO₂, najwyższe wartości wytrzymałości elektrycznej uzyskano dla próbek z 1 wt% cząstek TiO₂ 38 nm po pełnym cyklu termicznym (52,16 kV/mm) oraz próbek z 1 wt% cząstek TiO₂ 13 nm bezpośrednio po ich wytworzeniu (51,76 kV/mm). Zaobserwowano, że mniejsze rozmiary cząstek TiO₂ (13 nm i 38 nm) prowadzą do większego wzrostu wytrzymałości elektrycznej w porównaniu do cząstek o dużym rozmiarze (< 1 µm). Zwiększoną wytrzymałość materiału polimerowego w przypadku stosowania nanocząsteczek, w porównaniu do mikrocząsteczek, zaobserwowano także w pracach [57, 138]. Poprawę właściwości przypisuje się licznym strefom interfazy i bardziej złożonym interakcjom między nanocząstek TiO₂ zwiększa przewodność cieplną materiału, w miarę zmniejszania się rozmiaru nanocząstek [148]. Sugeruje się również, że wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru cząstek zwiększa się moduł Younga, poprawia się wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie oraz odporność na ścieranie kompozytu, a więc ogólnie wytrzymałość mechaniczna struktury kompozytu [10, 42].

Utwardzane próbki, po pełnym cyklu termicznym, charakteryzowały się nieznacznym wzrostem wytrzymałości elektrycznej w porównaniu do próbek po produkcji. Ogólne tendencje w zmianach wytrzymałości elektrycznej są jednak zbliżone dla obu grup, co sugeruje, że utwardzanie nie wpłynęło w istotnym stopniu na wytrzymałość elektryczną nanokompozytów domieszkowanych TiO₂.

6.1.4.2. Nanokompozyty z dwutlenkiem krzemu SiO2

Na rysunkach 6.51 oraz 6.52 przestawiono zmiany wytrzymałości elektrycznej kompozytów domieszkowanych SiO₂ o czterech różnych stężeniach procentowych (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%) i dwóch rozmiarach cząstki (10-20 nm, 80 nm). Dane przedstawiono w postaci wykresów słupkowych, zarówno dla próbek przed oraz po pełnym cyklu utwardzania termicznego. Wytrzymałość czystej żywicy stanowiła punkt odniesienia do oceny wpływu domieszkowania matrycy żywicznej nanocząstkami SiO₂. Czysta żywica epoksydowa charakteryzuje się wytrzymałością ok. 44,04 kV/mm dla próbek nieutwardzanych oraz 44,87 kV/mm dla próbek po pełnym cyklu utwardzania termicznego.

Poniżej zestawiono najwyższe i najniższe wartości wytrzymałości elektrycznej dla poszczególnych serii próbek kompozytowych wraz ze zmianą procentową w stosunku do czystej żywicy epoksydowej.

Próbki bezpośrednio po produkcji (przed cyklem termicznym):

Próbki z cząstkami SiO2 10-20 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 50,97 kV/mm (dla próbek o 3 wt%, wzrost o 15,74% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 47,04 kV/mm (dla próbek o 0,5 wt%, wzrost o 6,81% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)
- Próbki z cząstkami SiO2 80 nm
- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 50,62 kV/mm (dla próbek o 3 wt%, wzrost o 14,94% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

 Najniższa wytrzymałość elektryczna: 46,05 kV/mm (dla próbek o 0,5 wt%, wzrost o 4,56% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Próbki utwardzane, po pełnym cyklu termicznym:

Próbki z cząstkami SiO2 10-20 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 53,02 kV/mm (dla próbek o 3 wt%, wzrost o 18,16% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 49,07 kV/mm (dla próbek o 0,5 wt%, wzrost o 9,36% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Próbki z cząstkami SiO2 80 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 51,35 kV/mm (dla próbek o 3 wt%, wzrost o 14,44% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 46,08 kV/mm (dla próbek o 5 wt%, wzrost o 2,70% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Wyniki badań wskazują, że wszystkie próbki z cząstkami SiO₂, zarówno w stanie przed, jak i po pełnym cyklu termicznego utwardzania, wykazały wyższą wytrzymałość elektryczną niż czysta żywica epoksydowa. Wytrzymałość elektryczna wzrastała wraz ze wzrostem zawartości SiO₂, osiągając maksimum przy napełnieniu 3 wt%. Dodatek 3 wt% SiO₂ zwiększył wytrzymałość elektryczną o 15,74% (10-20 nm) i 14,94% (80 nm) w próbkach bezpośrednio po produkcji oraz o 18,16% (10-20 nm) i 14,44% (80 nm) w próbkach utwardzanych.

Wskazuje się, że cząsteczki SiO₂ charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością termiczną i przewodnością cieplną [205, 269], co może przekładać się na wyższą wytrzymałość elektryczną kompozytu. Na podstawie badań zaprezentowanych w pracy [269] stwierdzono, że próbki z cząstkami SiO₂ wykazywały wyższą początkową temperaturę rozkładu termicznego o 5% oraz wyższą przewodność cieplną kompozytu o 205% w porównaniu do czystej żywicy epoksydowej. Dodatek SiO₂ skutkuje ponadto poprawą właściwości mechanicznych polimeru [22, 205, 220]. Poprawa właściwości mechanicznych może przyczyniać się do poprawy wytrzymałości elektrycznej, ponieważ bardziej wytrzymała struktura polimeru jest mniej podatna na mikropęknięcia i defekty, które mogą prowadzić do przebicia elektrycznego.

Uważa się również, że domieszkowanie cząstkami SiO₂ może skutkować stabilniejszą strukturą głębokich pułapek energetycznych w kompozycie. Na podstawie badań powierzchni materiałów przedstawionych w pracy [256] wykazano, że wraz z czasem starzenia koronowego w nanokompozytach epoksydowych domieszkowanych 2 wt% SiO₂ gęstość głębokich pułapek pozostała niemal niezmieniona, podczas gdy w czystej żywicy epoksydowej gęstość głębokich pułapek znacząco malała na rzecz powstawania pułapek płytkich. Ponadto, obszar korozji spowodowany wyładowaniami w nanokompozytach epoksydowych z dodatkiem SiO₂ okazał się być znacznie mniejszy i mniej zmienny w porównaniu z czystą żywicą. Kanały degradacji w nanokompozytach epoksydowych z dodatkiem SiO₂ były mniej rozwinięte, skutecznie ograniczając rozprzestrzenianie się uszkodzeń i zmniejszając intensywność degradacji [256].

Wzrost wytrzymałości elektrycznej nanokompozytów domieszkowanych SiO₂ jest jednak ograniczony do pewnej wartości progowej zastosowanego udziału wypełniacza, którą w przeprowadzonych badaniach jest napełnienie równe 3 wt%. Po przekroczeniu tego napełnienia wartość wytrzymałości elektrycznej zaczyna się obniżać. Jednocześnie warto podkreślić, że mimo obniżenia wytrzymałości nadal jest ona wyższa od wytrzymałości dla

czystej żywicy epoksydowej. Wzrost wytrzymałości elektrycznej do pewnej wartości progowej w nanokompozytach z dodatkiem SiO₂ zaobserwowano również w pracach [102, 151, 256, 257]. Może to być zjawisko związane z poprawą właściwości mechanicznych jedynie do pewnej wartości progowej [22]. Przy wyższej zawartości domieszki istnieje ryzyko słabszego rozproszenia nanowypełniacza, a tym samym niekompatybilności między domieszką a materiałem bazowym [57].



Rys. 6.51. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 10-20 nm



Rys. 6.52. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ 80 nm

Wykresy przedstawione na rysunku 6.53 wyraźnie wskazują, że nanokompozyty z cząstkami SiO₂ o mniejszym rozmiarze (10-20 nm) charakteryzują się większą wytrzymałością elektryczną w porównaniu do nanokompozytów z cząstkami SiO₂ o większym rozmiarze (80 nm). Przy tej samej zawartości procentowej wypełniacza, mniejszy rozmiar cząstek SiO₂ skutkuje większą liczbą nanocząstek wprowadzanych do matrycy polimerowej. Większa liczba cząstek charakteryzujących się wysoką stabilnością termiczną oraz zwiększonym przewodnictwem cieplnym może prowadzić do bardziej efektywnego rozpraszania ciepła w kompozycie pod wpływem wzrastającego napięcia, w konsekwencji skutkując zwiększoną wytrzymałością na przebicie elektryczne.



Rys. 6.53. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO₂ w zależności od stężenia procentowego domieszki: a) bezpośrednio po wyprodukowaniu, b) po pełnym cyklu termicznym

Wpływ utwardzania na wytrzymałość elektryczną kompozytów domieszkowanych SiO₂ jest zróżnicowany i zależy od stężenia oraz rozmiaru cząstek. W niektórych przypadkach utwardzanie poprawiało wytrzymałość, w innych nie przynosiło znaczącej zmiany lub prowadziło nawet do niewielkiego obniżenia wytrzymałości. Najbardziej znaczący wzrost wytrzymałości po utwardzaniu odnotowano dla próbek 3 wt% SiO₂ 10-20 nm (53,02 kV/mm). Jest to również najwyższa wartość wytrzymałości elektrycznej jaką odnotowano spośród wszystkich rodzajów badanych próbek nanokompozytowych z cząstkami TiO₂, SiO₂ i Al₂O₃.

6.1.4.3. Nanokompozyty z tritlenkiem diglinu Al₂O₃

Na rysunkach od 6.54 do 6.56 przestawiono zmiany wytrzymałości elektrycznej kompozytów z cząstkami Al₂O₃ o czterech różnych zawartościach procentowych (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%) i trzech rozmiarach cząstek (13 nm, < 50 nm, 40-50 nm). Dane przedstawiono w postaci wykresów słupkowych, zarówno dla próbek przed jak i po pełnym cyklu utwardzania termicznego. Wytrzymałość czystej żywicy stanowiła punkt odniesienia do oceny wpływu obecności nanocząstek Al₂O₃ w polimerowej strukturze żywicy epoksydowej. Czysta żywica charakteryzuje się wytrzymałością elektryczną ok. 44,04 kV/mm dla próbek bezpośrednio po produkcji oraz 44,87 kV/mm dla próbek po pełnym cyklu termicznym.

Poniżej przedstawiono najwyższe i najniższe wartości wytrzymałości elektrycznej dla poszczególnych serii próbek wraz ze zmianą procentową w stosunku do czystej żywicy epoksydowej.

Próbki bezpośrednio po produkcji, nieutwardzane:

Próbki z cząstkami Al₂O₃ 13 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 46,31 kV/mm (dla próbek 1 wt%, wzrost o 5,15% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej).
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 44,14 kV/mm (dla próbek 5 wt%, wzrost o 0,23% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Próbki z cząstkami Al₂O₃ <50 nm

 Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 47,16 kV/mm (dla próbek 1 wt%, wzrost o 7,08% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej) Najniższa wytrzymałość elektryczna: 43,36 kV/mm (dla próbek 5 wt%, spadek o 1,54% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Próbki z cząstkami Al₂O₃ 40-50 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 46,01 kV/mm (dla próbek 1 wt%, wzrost o 4,47% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 42,17 kV/mm (dla próbek 5 wt%, spadek o 4,25% w stosunku do nieutwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Próbki utwardzane, po pełnym cyklu termicznym:

Próbki z cząstkami Al₂O₃ 13 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 47,11 kV/mm (dla próbek 1wt%, wzrost o 4,99% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 44,47 kV/mm (dla próbek 5 wt%, spadek o 0,89% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Próbki z cząstkami Al₂O₃ <50 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 47,07 kV/mm (dla próbek 1 wt%, wzrost o 4,90% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 44,08 kV/mm (dla próbek 5 wt%, spadek o 1,76% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Próbki z cząstkami Al2O3 40-50 nm

- Najwyższa wytrzymałość elektryczna: 46,82 kV/mm (dla próbek 1 wt%, wzrost o 4,35% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)
- Najniższa wytrzymałość elektryczna: 42,75 kV/mm (dla próbek 5 wt%, spadek o 4,72% w stosunku do utwardzanej, czystej żywicy epoksydowej)

Większość próbek z nanoczastkami Al₂O₃ wykazuje wyższą wytrzymałość elektryczną niż czysta żywica epoksydowa, zarówno w stanie przed, jak i po utwardzaniu. Najwyższe wartości wytrzymałości uzyskano dla napełnień 1 wt% dla wszystkich rozmiarów cząstek Al₂O₃, co sugeruje, że jest to zawartość Al₂O₃ optymalna dla poprawy wytrzymałości elektrycznej materiału (rys. 6.57). Podobny efekt raportowano w pracy [266], gdzie również dodatek 1 w% Al₂O₃ skutkował najwyższą wartością wytrzymałości elektrycznej. Wprowadzenie nanocząstek Al₂O₃, podobnie jak w przypadku cząstek TiO₂ oraz SiO₂, skutkuje zwiększoną stabilnością termiczną oraz wzrostem przewodności cieplnej kompozytów, w porównaniu z materiałem bazowym [169, 263]. Próbki domieszkowane Al₂O₃ charakteryzują się również zwiekszona wytrzymałościa na zginanie, sztywnościa oraz odpornościa na uderzenia. Poprawa właściwości mechanicznych jest jednak obserwowana do pewnej wartości progowej zawartości napełniacza [19, 169]. Podobnie, jak dla innych badanych nanonapełniaczy, wzrost wartości wytrzymałości elektrycznej można tłumaczyć obecnością głębokich pułapek energetycznych w obszarze interfazy, które ograniczają mobilność i transport wolnych elektronów [245]. Również w tym przypadku, większa zawartość napełniacza może prowadzić do nakładania się stref interfazy, powodując powstawanie płytkich pułapek, z których elektrony są łatwiej uwalniane i mogą uczestniczą w transportu ładunku i rozwoju wyładowania, prowadząc do spadku wytrzymałości elektrycznej [266].



Rys. 6.54. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ 13 nm



Rys. 6.55. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ < 50 nm



Rys. 6.56. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ 40-50 nm



Rys. 6.57. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej Al₂O₃ w zależności od stężenia procentowego domieszki: a) bezpośrednio po wyprodukowaniu, b) po pełnym cyklu termicznym

Najwyższe wartości wytrzymałości elektrycznej odnotowano dla 1 wt%, dla próbek z cząstkami $Al_2O_3 <50$ nm (po produkcji: 47,16 kV/mm) oraz dla próbek domieszkowanych Al_2O_3 13 nm (po pełnym cyklu termicznym: 47,11 kV/mm). Najniższymi wartościami wytrzymałości charakteryzowały się natomiast próbki domieszkowane Al_2O_3 40-50 nm (rys. 6.54). Choć cząsteczki $Al_2O_3 <50$ nm i Al_2O_3 40-50 nm wydają się mieć zbliżone rozmiary, to jednak widać różnice parametrów wytworzonych z ich zastosowaniem kompozytów. Nanoproszki te pochodzą od różnych producentów. Mniejsza efektywność próbek z cząstkami Al_2O_3 40-50 nm może wynikać z różnic w procesie produkcji i bądź formy cząstek.

Poddanie próbek domieszkowanych Al_2O_3 cyklowi termicznemu na ogół prowadziło do zwiększenia wytrzymałości na przebicie, choć podobnie jak w przypadku innych badanych domieszek (TiO₂ oraz SiO₂), wpływ ten był zróżnicowany i zależny od wielkości cząstek i zawartości procentowej. Największe korzyści zaobserwowano w próbkach domieszkowanych cząstkami $Al_2O_3 <50$ nm. Dla tych próbek wytrzymałość elektryczna po cyklu termicznym wzrosła niemal dla wszystkich stężeń: dla 0,5 wt% z 43,75 kV/mm do 45,71 kV/mm, dla 3 wt% z 45,54 kV/mm do 46,91 kV/mm oraz dla 5 wt% z 43,36 kV/mm do 44,08 kV/mm. Jedynie dla napełnienia 1 wt% wytrzymałość nieznacznie się zmniejszyła z ok. 47,16 kV/mm do ok. 47,07 kV/mm. Wartości te sugerują, że termiczne utwardzanie próbek z $Al_2O_3 < 50$ nm miało korzystny wpływ na właściwości materiału.

Dodatek Al₂O₃ do żywicy epoksydowej poprawia wytrzymałość elektryczną, jednak nie jest to tak znacząca poprawa jak w przypadku TiO₂ lub SiO₂. W przypadku Al₂O₃ najwyższa wartość wytrzymałości wynosiła 47,16 kV/mm (dla próbek badanych bezpośrednio po ich produkcji 1 wt% Al₂O₃ <50 nm, poprawa o 7,08% w stosunku do próbek z czystej żywicy epoksydowej), natomiast w przypadku TiO₂ była to wartość 52,16 kV/mm (dla utwardzanych próbek 1 wt% TiO₂ 38 nm, poprawa o 16,25% w stosunku do starzonych próbek z czystej żywicy epoksydowej), z kolei dla SiO₂ najwyższa wytrzymałość wynosiła 53,02 kV/mm (dla utwardzonych próbek 3 wt% SiO₂ 10-20 nm, poprawa o 18,16% w stosunku do utwardzonych próbek z czystej żywicy). Na podstawie przeprowadzonych badań wydaje się, że nanodomieszki TiO₂ oraz SiO₂ odznaczają się większym potencjałem do poprawy wytrzymałości elektrycznej w porównaniu do nanocząstek Al₂O₃. Chociaż Al₂O₃ wykazuje wyższą
przewodność cieplną niż TiO₂ i SiO₂, to inne czynniki, takie jak odpowiednia dyspersja nanocząstek i interakcje interfazy, mogą mieć większy wpływ na wartość wytrzymałości elektrycznej kompozytu.

W badaniach opisanych w pracy [280] autorzy zaobserwowali podobne tendencje w wynikach badań próbek polipropylenowych domieszkowanych różnymi napełniaczami, w tym TiO₂ oraz Al₂O₃. Badali oni właściwości dielektryczne, rezystywność skrośną, zachowanie ładunku przestrzennego oraz wytrzymałość na przebicie wytworzonych próbek. Podobnie jak w przypadku badań prezentowanych w niniejszej rozprawie, próbki z dodatkiem Al₂O₃ charakteryzowały się niższą wytrzymałością na przebicie w porównaniu z próbkami z dodatkiem TiO₂, ale również niższymi wartościami współczynnika strat dielektrycznych i wyższą rezystywnością, zwłaszcza przy wyższych wartościach napełnienia kompozytu domieszkami. Jednocześnie próbki z dodatkiem TiO₂ charakteryzowały się wyższą niż próbki z dodatkiem Al₂O₃ zdolnością tłumienia ładunku przestrzennego. Wskazuje to na potrzebę kontynuacji badań wykonanych próbek kompozytowych, celem ich uzupełnienia o badania rozkładu ładunku przestrzennego, co może stanowić istotne poszerzenie dotychczasowych badań.

6.1.5. Badania morfologii powierzchni nanokompozytów z TiO2

Badaniom rozkładu nanocząstek w żywicy epoksydowej za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej z emisją polową (FE-SEM) poddano 8 próbek z nanowypełniaczem TiO₂ o dwóch rozmiarach nanocząstek (13 nm i 38 nm) oraz o różnej ich koncentracji wagowej (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% oraz 5 wt%). Morfologia powierzchni przekroju próbek nanokompozytowych z żywicy epoksydowej z cząstkami TiO₂ o średnim rozmiarze 13 nm została zobrazowana na rysunku 6.58, natomiast z żywicy epoksydowej z cząstkami TiO₂ o średnim rozmiarze 38 nm na rysunku 6.59.

Zastosowana technika obrazowania oparta jest na detekcji elektronów wstecznie rozproszonych. W tej metodzie elektrony padające na próbkę mogą ulegać rozproszeniu pod różnymi kątami wstecznymi, które zależą od energii tych elektronów oraz od masy atomowej materiału przez który przechodzą. Kąt wsteczny odnosi się do kąta, pod którym elektrony, które zostały odbite od próbki, trafiają na detektor w mikroskopie elektronowym. Obszary o większej masie atomowej lub gęstości elektronowej generują większą ilość wstecznie rozproszonych elektronów, co sprawia, że są one jaśniejsze na obrazie. Z tego powodu obszary o wyższej masie atomowej, takie jak TiO₂, są jaśniejsze na obrazach, podczas gdy matryca epoksydowa o niższej masie atomowej jest ciemniejsza. Na zdjęciach przedstawionych na rysunkach 6.58 i 6.59 domieszka jest widoczna jako jasne obszary, ponieważ ma wyższą liczbę atomową niż osnowa.

Obrazowanie powierzchni nanokompozytów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej z emisją polową wskazuje na równomierny rozkład nanonapełniacza w strukturze matrycy polimerowej. Większość powierzchni badanych próbek nie wykazała obecności istotnych zanieczyszczeń, jednak zaobserwowano rozproszone skupiska (aglomeracje) nanocząstek o rozmiarach rzędu pojedynczych mikrometrów. Efekt ten zaobserwowano zwłaszcza dla próbek domieszkowanych TiO₂ o średnim rozmiarze cząstki 38 nm (rys. 6.59). Tendencja do grupowania się nanocząsteczek, ograniczająca ich jednolite rozproszenie w żywicy epoksydowej, jest spowodowana przede wszystkim działaniem sił van der Waalsa między cząstkami oraz lepkością żywicy [116]. Ponadto, powstawanie aglomeratów może być wynikiem polarnego charakteru TiO₂, który jest efektem obecności grup hydroksylowych, przyłączonych do powierzchni nanocząstek. Grupy te mogą sprzyjać tworzeniu się wiązań wodorowych między cząsteczkami TiO₂, co prowadzi do tworzenia się skupisk nanocząstek w bazowej matrycy epoksydowej [2].

Analiza składu chemicznego nanocząstek przeprowadzona za pomocą mikroanalizy EDS pozwoliła zidentyfikować obecność węgla (C), tlenu (O) oraz tytanu (Ti) w przekazanych do badania próbkach nanokompozytowych. Obecność węgla i tlenu wynika z chemicznej struktury żywicy epoksydowej, która stanowi podstawowy składnik kompozytu. Tytan oraz tlen są natomiast charakterystyczne dla nanocząsteczek TiO₂. Obecność tych pierwiastków potwierdza zgodność składu chemicznego przekazanych do badań nanokompozytów.



Rys. 6.58. Obrazy FE-SEM ukazujące morfologię powierzchni próbki z żywicy epoksydowej, z dodatkiem TiO₂ 13 nm w koncentracji: a) 0,5 wt%, b) 1 wt%, c) 3 wt%, d) 5 wt%



Rys. 6.59. Obrazy FE-SEM ukazujące morfologię powierzchni próbki z żywicy epoksydowej, z dodatkiem TiO₂ 38 nm w koncentracji: a) 0,5 wt%, b) 1 wt%, c) 3 wt%, d) 5 wt%

6.2. Badania próbek nanokompozytów gradientowych, modyfikowanych elektroforetycznie

6.2.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych

Podczas realizacji programu badań eksperymentalnych, określonego celem i zakresem tematu rozprawy, przeprowadzono pomiary wybranych parametrów dielektrycznych próbek na bazie żywicy epoksydowej zawierających nanocząstki TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ oraz BaTiO₃, kształtowanych funkcjonalnie metodą elektroforezy. We wszystkich próbkach kompozytów zaobserwowano występowanie gradientu badanych właściwości dielektrycznych (przenikalności elektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych). Uzyskane zmiany wartości parametrów były tym większe, im wyższe było przyłożone do elektrod napięcie oraz im mniejszy był rozmiar cząstek zastosowanego napełniacza. Wszystkie wyniki dla próbek kompozytowych odniesiono do wyników uzyskanych dla próbek z czystej żywicy, zamieszczonych w podrozdziale 6.2.1.3.

Największy gradient oraz najistotniejszą procentową zmianę wartości przenikalności elektrycznej zaobserwowano w próbkach z dodatkiem TiO₂. Z tego powodu wyniki dotyczące tych próbek są przedstawione i szczegółowo analizowane w niniejszym rozdziale rozprawy, jako najbardziej reprezentatywne dla efektu modyfikacji właściwości dielektrycznych nanokompozytów z zastosowaniem procesu elektroforezy. Wyniki pomiarów uzyskane dla próbek z nanocząstkami SiO₂, Al₂O₃ i BaTiO₃ zamieszczono w rozdziale Z.2. załącznika do rozprawy. W każdym z badanych przypadków mniejszy rozmiar cząstek skutkował uzyskaniem większego gradientu przenikalności elektrycznej. Przyczyny takiego efektu są złożone, a jedną z nich może być większa ruchliwość elektroforetyczna takich cząstek w polu elektrycznym, co jest dyskutowane w analizie wyników. Gradient był również tym większy, im wyższa była wartość napięcia przyłożonego do elektrod, a więc natężenia pola w materiale. Wyższe pole elektryczne zwiększa siłę działającą na naładowane cząstki, co wpływa na ich szybszą migrację i prowadzi do bardziej znaczących zmian w rozkładzie przenikalności elektrycznej w próbce.

6.2.1.1. Próbki z dwutlenkiem tytanu TiO2 – układ elektrod płaska-płaska

Na rysunkach 6.60-6.65 przedstawiono zarejestrowane szerokopasmowe charakterystyki przenikalności elektrycznej względnej $\varepsilon_r(f)$ oraz współczynnika strat dielektrycznych tg $\delta(f)$ próbek kompozytowych z dodatkiem TiO₂, wytworzonych metodą elektroforezy w układzie elektrod *płaska-płaska*. Analizowano i porównywano wartości tych parametrów w zakresie częstotliwości od 10⁻¹ Hz do 10⁵ Hz. Na rysunkach 6.60 i 6.61 przedstawiono charakterystyki dla próbek z cząstkami TiO₂ 13 nm, na rysunkach 6.62 i 6.63 charakterystyki dla próbek z cząstkami TiO₂ 38 nm, a na rysunkach 6.64 i 6.65 charakterystyki dla próbek z cząstkami TiO₂ < 1 µm.

Dla dokonania analizy wyników otrzymanych dla częstotliwości 50 Hz przygotowano tabelaryczne zestawienie uśrednionych wartości badanych parametrów w poszczególnych punktach pomiarowych (tabele od 6.19 do 6.21), odpowiednio dla próbek z dodatkiem TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 µm. Dla przenikalności elektrycznej względnej określono procentowe zmiany jej wartości średniej, wynikające z procesu elektroforezy, w odniesieniu do wartości ε_r uzyskanych dla próbek z grup referencyjnych dla każdego rozmiaru cząstek TiO₂. Lokalizacje trzech badanych, charakterystycznych obszarów, tj.: 1) przy anodzie, 2) w połowie szerokości próbki, 3) przy katodzie, przedstawiono na rysunku 5.15a w podrozdziale 5.2.1 rozprawy.

Obecność cząstek TiO₂ w ilości 10 wt%, o trzech różnych rozmiarach (13 nm, 38 nm oraz < 1 μ m) w bazowej żywicy epoksydowej, spowodowała wzrost wartości przenikalności elektrycznej względnej kompozytu w całym analizowanym zakresie częstotliwości. Wzrost przenikalności ε_r był największy dla TiO₂ o średnim rozmiarze cząstki 13 nm (rys. 6.60, tabela 6.18), a najmniejszy dla TiO₂ o średnim rozmiarze cząstki < 1 μ m (rys. 6.64, tabela 6.20).

Jak wynika z wcześniej przeprowadzonych badań, obecność czastek wypełniacza powoduje dwa przeciwstawne efekty w strukturze polimerowej materiału bazowego. Z jednej strony zmniejszaja one mobilność segmentów łańcuchów polimeru, co prowadzi do obniżenia wartości przenikalności elektrycznej. Z drugiej strony, wpływają na gromadzenie dodatkowych ładunków ze względu na efekt interfazy wokół cząstek napełniacza, rozproszonych w objętości polimeru. Dla niskich wartości napełnienia dominuje pierwszy efekt, przez co zdolność struktury kompozytu do gromadzenia ładunków maleje, a przenikalność elektryczna ulega obniżeniu. Dla zawartości napełniacza zastosowanej w przedstawionym eksperymencie, wynoszącej 10 wt%, dominuje jednak drugi efekt, co sprawia, że przenikalność elektryczna kompozytu jest wyraźnie wyższa niż czystej żywicy [48, 221, 223]. Różnice w wartościach przenikalności pomiędzy trzema analizowanymi rodzajami kompozytów, domieszkowanych cząstkami o różnych rozmiarach, wynikają z różnych ilości cząstek TiO₂ w objętości kompozytu epoksydowego (liczba cząstek jest proporcjonalna do $1/r^3$) oraz różnej powierzchni właściwej napelniacza SSA (ang. specific surface area), która jest charakterystyczna dla konkretnego rodzaju napełniacza rozproszonego w żywicy. Zmniejszenie rozmiaru cząstek napełniacza prowadzi do zwiększenia wartości jego powierzchni właściwej [236].

Analiza zmian wartości ε_r wskazuje, że we wszystkich próbkach poddanych działaniu pola *E* zachodzi proces *anaforezy*. Oznacza to, że po mechanicznym wymieszaniu składników kompozytu, cząstki napełniacza zawieszone w płynnej żywicy mają ładunek ujemny (aniony) i pod wpływem pola *E* są poddane działaniu siły elektroforetycznej, która powoduje ich ruch w kierunku elektrody o dodatnim potencjale (anody). W rezultacie, gdy żywica jest płynna i w fazie żelowania, gdy proces polimeryzacji postępuje w czasie, zachodzą w niej procesy transportu ładunku i masy, stopniowo zmieniając koncentrację cząsteczek w objętości próbki.

Zakładając, że cząstki wypełniacza są kuliste, uwzględniając równania (2.2) oraz (2.3), prędkość *v* ich transportu w medium zawieszającym można określić równaniem [50]:

$$v = \mu_{\rm ep}E = \frac{qE}{6\pi r\eta} = \left(\frac{q}{r}\right) \left(\frac{1}{6\pi \eta}\right) E$$
(6.1)

W opisywanym procesie elektroforezy, przeprowadzanym w kompozycie epoksydowym we wczesnych etapach jego utwardzania po wymieszaniu składników, prędkość *v* cząstek nieorganicznego napełniacza nie jest stała, ale zależy od trzech wyróżnionych czynników:

- stosunku q/r, tj. dwóch podstawowych parametrów opisujących indywidualne właściwości naładowanej cząstki, migrującej w ośrodku zawieszającym pod wpływem siły elektroforetycznej, jej ładunku elektrycznego q oraz promienia r;
- współczynnika lepkości η, charakteryzującego właściwości ośrodka zawieszającego (tj. żywicy epoksydowej), który podlega istotnym, dynamicznym zmianom podczas procesu elektroforezy, realizowanego na wstępnym etapie przemian fazowych żywicy;
- natężenia pola elektrycznego *E*, wymuszającego ruch naładowanych cząstek napełniacza w ośrodku zawieszającym.

Wymiary promieni r cząstek napełniacza charakteryzują się pewnym rozrzutem statystycznym. Podobnie jest w przypadku ładunku elektrycznego q cząstek, co powoduje, że stosunek q/r w zbiorze cząstek nie jest wartością stałą. Nie jest to jednak jedyny powód różnic w prędkościach migracji cząstek napełniacza. Analiza równania (6.1), uwzględniająca zjawiska elektrotermiczne oraz etapy przemian fazowych w procesie utwardzania, zachodzące w materiale kompozytowym przy obecności pola elektrycznego E wskazuje, że transport cząstek napełniacza jest procesem złożonym, zależnym od wielu czynników, które zmieniają się w czasie i mają charakter nieliniowy. Ze względu na trwający proces sieciowania żywicy, prędkość czastki zależy od czasu, jaki upłynął od momentu wymieszania żywicy z utwardzaczem, temperatury kompozytu oraz lokalizacji cząstki w objętości próbki. Prędkość v cząstki jest determinowana przez ruchliwość elektroforetyczną µep oraz lokalne natężenie pola elektrycznego E. Ruchliwość elektroforetyczna cząstek zależy jednak nie tylko od stosunku q/r, ale także od lokalnej lepkości n ośrodka zawieszającego. W przypadku procesu elektroforezy, zachodzącego w żywicy epoksydowej po jej wymieszaniu z utwardzaczem, lokalna lepkość medium zawieszającego jest złożoną funkcją czasu i temperatury $\eta = f(t, T)$. W praktyce, funkcja ta jest trudna do precyzyjnego opisu ze względu na złożoną kinetykę reakcji procesu utwardzania, prowadzącą do stopniowego formowania łańcuchów, rozgałęzień, a ostatecznie w pełni usieciowanej struktury polimerowej [62, 219, 234]. Proces sieciowania żywicy powoduje znaczące zmiany jej parametrów fizycznych, w tym również lepkości ŋ, w miarę upływu czasu. Podczas procesu elektroforezy dodatkowym czynnikiem, wpływającym na szybkość utwardzania żywicy, jest ciepło Joule'a wydzielane w objętości próbki na skutek obecności napięcia U_{DC}. Napięcie to wytwarza pole elektryczne E między elektrodami i powoduje przepływ przez próbkę zmieniającego się w czasie prądu i(t). Analiza tego prądu (którego przebieg dobrze koreluje ze zmianami wartości lepkości n) oraz zmian temperatury próbki podczas aplikacji napięcia stałego została przedstawiona w podrozdziale 6.2.2.

Efektem procesu elektroforezy w żywicy bazowej, sieciowanej w szerokim odstępie pomiędzy elektrodami (20 mm), jest uzyskanie próbek z gradientowo modyfikowaną przenikalnością elektryczną. Elektroforetyczny transport cząstek TiO₂ skutkował wzrostem wartości ε_r w zależności od wielkości cząstek wypełniacza i zastosowanego napięcia U_{DC} . Najwyższe wartości ε_r oraz największe różnice względne $\Delta\varepsilon_r$ między regionami anodowym i katodowym zarejestrowano dla kompozytu z cząstkami TiO₂ o średnicy 13 nm, poddanymi elektroforezie przy napięciu 10 kV. Najsłabszy efekt tego rodzaju zaobserwowano dla cząstek TiO₂ < 1 µm. Dla cząstek o średnicy 13 nm ujawnił swoją obecność dodatkowy proces polaryzacji dielektrycznej przy niskich częstotliwościach, co spowodowało znaczny wzrost współczynnika strat tgð w zakresie częstotliwości między 1 Hz a 10 Hz, dla każdego z analizowanych przypadków (rys. 6.61). Napełniacz z cząstkami o średnicy 13 nm charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą SSA, więc efekty związane z oddziaływaniami interfejsowymi pomiędzy cząstkami TiO₂ a polimerem bazowym są dla niego najbardziej wyraźne. Dzięki temu w strukturze nanokompozytu powstają warunki sprzyjające procesowi polaryzacyjnemu typu MWS, charakterystycznemu dla systemów warstwowych lub wielofazowych [130, 164, 206, 221, 236].

Dla wszystkich badanych próbek, z cząstkami TiO₂ odnotowano wzrost wartości tgδ przy zmniejszających się częstotliwościach, poniżej 100 Hz. Wskazuje to na rosnący wpływ strat przewodnościowych na wartość tgδ. Wartości tego współczynnika są w każdym przypadku większe dla obszarów przyanodowych, o wyższej koncentracji cząstek napełniacza.



Rys. 6.60. Charakterystyki stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 13 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm



Rys. 6.61. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 13 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

Eśr, V/mm	500		250		125			0
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	7,28/39,7%	0,0418	6,59/26,5%	0,0359	6,03/15,7%	0,0258		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	5,18/-0,6%	0,0219	5,14/-1,3%	0,0216	5,20/-0,2%	0,0197	5,21	0,0218
Obszar: ③, ⑥, ⑨	4,73/-9.2%	0,0168	4,85/-6,9%	0,0170	4,98/-4,4%	0,0186		

Tabela 6.19. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 13 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*



Rys. 6.62. Charakterystyki stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 38 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm



Rys. 6.63. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 38 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

E _{śr} , V/mm	500		250		125			0
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	6,72/38,6%	0,0142	6,08/25,4%	0,0131	5,57/14,8%	0,0127		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	4,82/-0,6%	0,0118	4,88/0,6%	0,0121	4,92/1,4%	0,0120	4,85	0,0120
Obszar: ③, ⑥, ⑨	4,51/-7,0%	0,0112	4,66/-3,9%	0,0115	4,79/-1,2%	0,0116		

Tabela 6.20. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tgδ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 38 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*



Rys. 6.64. Charakterystyki stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ < 1 μm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm



Rys. 6.65. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ < 1 μm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

E _{śr} , V/mm	500		250		125			0
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	5,51/24.9%	0,0132	5,04/14,3%	0,0126	4,65/5,4%	0,0120		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	4,44/0.7%	0,0105	4,41/0,0%	0,0104	4,43/0,5%	0,0106	4,41	0,0104
Obszar: 3, 6, 9	4,12/-6.6%	0,0092	4,23/-4,1%	0,0097	4,32/-2,0%	0,0100		

Tabela 6.21. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ < 1 µm w układzie elektrod *płaska-płaska*

6.2.1.2. Próbki z dwutlenkiem tytanu TiO₂ – układ elektrod ostrze-płaska

Na rysunkach od 6.66 do 6.71 przedstawiono charakterystyki przenikalności elektrycznej względnej $\varepsilon_r(f)$ oraz współczynnika strat dielektrycznych tg $\delta(f)$ dla próbek z cząstkami TiO₂, wytwarzanych metodą elektroforezy w układzie elektrod *ostrze-płaska*. Analizowano i porównano zmiany wartości tych parametrów w zakresie częstotliwości od 10⁻¹ Hz do 10⁵ Hz. Na rysunkach 6.66 i 6.67 przedstawiono charakterystyki dla próbek z cząstkami TiO₂ 13 nm, na rysunkach 6.68 i 6.69 charakterystyki dla próbek z cząstkami TiO₂ 38 nm, a na rysunkach 6.70 i 6.71 charakterystyki dla próbek z cząstkami TiO₂ < 1 µm.

Dla dokonania analizy wyników otrzymanych dla częstotliwości 50 Hz przygotowano tabelaryczne zestawienie uśrednionych wartości badanych parametrów w poszczególnych punktach pomiarowych (Tabele 6.22-6.24), odpowiednio dla próbek z dodatkiem TiO₂ 13 nm, TiO₂ 38 nm oraz TiO₂ < 1 μ m. Dla przenikalności elektrycznej względnej określono zmiany jej średniej wartości po procesie elektroforezy, w odniesieniu do wartości ε_r dla próbek z grup referencyjnych, dla każdego rozmiaru cząstek TiO₂. Lokalizacje punktów pomiarowych w trzech charakterystycznych obszarach: 1) przy anodzie, 2) w połowie szerokości próbki, 3) przy katodzie, w których mierzono parametry, przedstawiono na rysunku 5.15b.

Podobnie jak w przypadku próbek kształtowanych w układzie elektrod *płaska-płaska*, dodatek 10 wt% cząstek TiO₂ (o trzech różnych rozmiarach: 13 nm, 38 nm oraz < 1 µm) do bazowej żywicy epoksydowej spowodował wzrost wartości przenikalności elektrycznej uzyskanych kompozytów w całym zakresie częstotliwości. Wzrost przenikalności był największy dla TiO₂ o średnim rozmiarze cząstki 13 nm (rys. 6.66, tabela 6.21), a najmniejszy dla TiO₂ o średnim rozmiarze cząstki < 1 µm (rys. 6.70, tabela 6.23).

Największe zmiany wartości ε_r w materiale kompozytowym zaobserwowano w obszarze między ostrzem a elektrodą płaską (obszary pomiarowe ④, ⑤, ⑥). Obszar ④ charakteryzuje się najwyższymi wartościami ε_r i tgδ dla próbek wytworzonych przy każdej z zastosowanych wartości napięcia U_{DC} . Wskazuje to na istotny wpływ natężenia pola powstałego w otoczeniu ostrza elektrody dodatniej na zmiany struktury kompozytu w jego otoczeniu. Duża krzywizna ostrza powoduje wysoką koncentrację linii pola *E* i w efekcie "wciąganie" naładowanych cząstek napełniacza TiO₂ w obszar wokół niego. Wartości ε_r i tgδ maleją w miarę oddalania się od ostrza, co jest widoczne zarówno w mniejszych wartościach jak i gradientach wartości parametrów w obszarach pomiarowych ①, ②, ③ oraz ⑦, ⑧, ⑨ w porównaniu do obszaru środkowego (4, 5, 6).

Wnioskiem ogólnym z tej części badań jest, że geometria elektrod znacząco wpływa na właściwości dielektryczne próbek formowanych metodą elektroforezy. W układzie elektrod *ostrze-płaska* podwyższone lokalnie natężenie pola *E* powoduje podwyższenie wartości ε_r i tgó oraz powstanie większych ich gradientów w pobliżu wierzchołka elektrody ostrzowej. W układzie elektrod *płaska-płaska* bardziej jednorodny rozkład pola elektrycznego prowadzi natomiast do zbliżonych wartości parametrów dielektrycznych w wybranych obszarach próbki (zbliżone wartości parametrów odpowiednio przy anodzie, na środku próbki oraz przy katodzie). Wyniki te wskazują, że geometria i konfiguracja elektrod mogą być efektywnym narzędziem kontroli parametrów dielektrycznych materiałów gradientowych formowanych z zastosowaniem elektroforezy. Może to mieć zastosowanie w procesach wytwarzania układów izolacyjnych w niektórych segmentach produkcji urządzeń elektrycznych.







Rys. 6.67. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 13 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

E _{śr} , V/mm	500		250		125	5		0
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	ε _r /Δε	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	٤r	tgδ
Obszar: ①, ⑦	6,35/21,8%	0,0460	6,02/15,5%	0,0282	5,76/10,5%	0,0203		
Obszar: ②, ⑧	5,28/1,3%	0,0219	5,28/1,3%	0,0188	5,27/1,1%	0,0190		
Obszar: ③, ⑨	5,07/-2,8%	0,0156	5,13/-1,6%	0,0176	5,17/-0,8%	0,0197	5 21	0.0218
Obszar: ④	7,72/48,1%	0,0624	6,95/33,4%	0,0400	6,45/23,8%	0,0284	5,21	0,0210
Obszar: ⑤	5,37/3,0%	0,0234	5,34/2,5%	0,0204	5,34/2,5%	0,0197		
Obszar: ©	4,92/-5,6%	0,0145	5,03/-3,5%	0,0161	5,08/-2,5%	0,0177		

Tabela 6.22. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 13 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*







Rys. 6.69. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 38 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*. Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

E _{śr} , V/mm	500		250		125	;		0
Parametr	εr /Δε	tgδ	εr /Δε	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	Er	tgδ
Obszar: ①, ⑦	5,83/20,2%	0,0136	5,56/14,6%	0,0132	5,31/9,5%	0,0129		
Obszar: ②, ⑧	4,91/1,2%	0,0126	4,96/2,3%	0,0123	4,95/2,1%	0,0121		
Obszar: ③, ⑨	4,71/-2,9%	0,0120	4,82/-0,6%	0,0119	4,90/1,0%	0,0118	1 85	0.0120
Obszar: ④	7,04/45,2%	0,0153	6,39/31,8%	0,0142	5,90/21,6%	0,0136	,05	0,0120
Obszar: ⑤	4,99/2,9%	0,0128	4,99/2,9%	0,0126	5,00/3,1%	0,0125	-	
Obszar: ©	4,57/-5,8%	0,0113	4,72/-2,6%	0,0116	4,82/-0,6%	0,0116	•	

Tabela 6.23. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz $tg\delta$ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ 38 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*







Rys. 6.71. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ < 1 μm w układzie elektrod *ostrze-płaska*. Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

Eśr, V/mm	500		250		125			0
Parametr	εr /Δε	tgδ	εr /Δε	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	٤r	tgδ
Obszar: ①, ⑦	5,00/13,4%	0,0117	4,82/9,3%	0,0110	4,63/5,2%	0,0109		
Obszar: ②, ⑧	4,40/-0,2%	0,0104	4,41/0,0%	0,0101	4,42/0,3%	0,0103	-	
Obszar: ③, ⑨	4,27/-3,2%	0,0097	4,32/-2,0%	0,0098	4,39/-0,5%	0,0100	-	0.0104
Obszar: ④	5,76/30,6%	0,0144	5,32/20,6%	0,0124	4,91/11,4%	0,0116	- 4,41	0,0104
Obszar: ⑤	4,47/1,4%	0,0107	4,47/1,5%	0,0105	4,47/1,4%	0,0105	-	
Obszar: ©	4,18/-5,2%	0,0092	4,26/-3,4%	0,0096	4,35/-1,3%	0,0096	_	

Tabela 6.24. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO₂ < 1 µm w układzie elektrod *ostrze-płaska*

6.2.1.3. Próbki referencyjne z czystą żywicą epoksydową

Aby dysponować odpowiednimi danymi referencyjnymi dla określenia wpływu obecności cząstek nanonapełniacza oraz wartości średniego natężenia pola elektrycznego *E*, zastosowanego podczas procesu elektroforezy, na zmiany wartości przenikalności elektrycznej względnej oraz współczynnika strat dielektrycznych, wykonano próbki z czystej żywicy epoksydowej. Dla wszystkich próbek referencyjnych, przygotowanych w formach z układem elektrod *plaska-płaska* oraz *ostrze-płaska*, przy czterech różnych wartościach średnich natężenia pola *E*, których wpływ porównano, nie stwierdzono różnic w charakterystykach szerokopasmowych przenikalności elektrycznej względnej i współczynnika strat dielektrycz-nych. Wyniki przedstawiono na rysunkach 6.72 oraz 6.73 dla próbek poddanych skrajnym wartościom pola elektrycznego, tj. braku pola 0 V/mm oraz najwyższej zastosowanej wartości pola 500 V/mm. Są one niemal identyczne jak dla próbek wytworzonych przy pozostałych wartościach średnich natężenia pola elektrycznego *E*, tj. 125 V/mm i 250 V/mm.



Rys. 6.72. Charakterystyki stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z czystej żywicy epoksydowej. Natężenie średnie pola *E* w próbce:
a) 0 V/mm dla elektrod *płaska-płaska*, b) 0 V/mm dla elektrod *ostrze-płaska*,
c) 500 V/mm dla elektrod *płaska-płaska*, d) 500 V/mm dla elektrod *ostrze-płaska*



Rys. 6.73. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z czystej żywicy epoksydowej. Natężenie średnie pola *E* w próbce:
a) 0 V/mm dla elektrod *płaska-płaska*, b) 0 V/mm dla elektrod *ostrze-płaska*,
c) 500 V/mm dla elektrod *płaska-płaska*, d) 500 V/mm dla elektrod *ostrze-płaska*

Przenikalność elektryczna względna czystej żywicy epoksydowej maleje monotonicznie z 3,73 do 3,48 w zakresie częstotliwości od 10^{-1} Hz do 10^5 Hz. Współczynnik strat dielektrycznych osiąga minimum (< 0,005) w dekadzie częstotliwości od 10 Hz do 100 Hz. Wartość tego parametru wzrasta dla niskich częstotliwości od 10 Hz do 0,1 Hz oraz dla wysokich częstotliwości od 100 Hz do 100 kHz, gdzie *tg* δ osiąga najwyższą wartość. Działanie pola elektrycznego nie wpływa na zmianę parametrów dielektrycznych czystej żywicy epoksydowej, co wskazuje, że obserwowany gradient właściwości w próbkach domieszkowanych jest wyłącznie rezultatem obecności cząstek napełniacza.

6.2.2. Prąd i temperatura próbek podczas elektroforetycznego formowania ich właściwości gradientowych

Podczas kształtowania próbek metodą elektroforezy dla wybranych próbek dodatkowo rejestrowano prąd i_V przepływający przez masę żywiczną/kompozytową pod wpływem działania zewnętrznego pola elektrycznego oraz temperaturę w centralnym punkcie powierzchni próbki. Rejestrację wartości prądu w czasie umożliwiał stanowiący źródło napięcia U_{DC} tester rezystancji izolacji Megger S1 568 (5 kV) lub Megger S1 1568 (15 kV). Temperaturę powierzchni próbki mierzono przy użyciu kamery termowizyjnej Fluke Ti480 PRO. Rejestracja prądu $i_V(t)$ oraz temperatury trwała 1 godzinę, czyli przez czas, podczas którego napięcie było przykładane do układu elektrod. Schemat układu pomiarowego dla próbki kształtowanej w układzie elektrod *płaska-płaska* przedstawiono na rysunku 6.74.





Jak wskazano w podrozdziale 6.2.1.1 podczas aplikacji napięcia U_{DC} na elektrody wytwarzające pole *E*, warunkujące realizację procesu elektroforezy, w materiale próbki wydziela się ciepło Joule'a, które wpływa na proces polimeryzacji i sieciowania bazowej żywicy epoksydowej. Wpływ temperatury na tempo procesu utwardzania żywicy, a więc na kinetykę reakcji chemicznych jest rozpoznany i opisany w literaturze. Badania i analizy teoretyczne na ten temat dotyczą przede wszystkim dwóch podstawowych profili temperaturowych stosowanych w procesach technologicznych utwardzania żywic epoksydowych [125, 146, 210, 234]:

- 1) utwardzania w stałej (podwyższonej) temperaturze przez zadany okres czasu;
- 2) utwardzania w procedurze obejmującej liniowy wzrost temperatury do określonej wartości, utrzymywanej następnie przez zadany okres czasu.

W każdym z przypadków procesu utwardzania, zmiany lepkości żywicy η bardzo dobrze korelują ze zmianami warunkowanej przewodnictwem jonowym rezystywności skrośnej ρ_V lub rezystancji R_V całej, podlegającej utwardzaniu, próbki/masy kompozytowej [210, 234]. Właściwość tę wykorzystuje się w praktyce dla monitorowania i określania aktualnego etapu procesu utwardzania żywic i kompozytów epoksydowych metodą analizy dielektrycznej *DEA* (ang. *Dielectric Analysis*) [125]. W metodzie tej dokonywany jest pomiar impedancji utwardzanej żywicy przy określonej częstotliwości, a następnie bazując na jej składowych, rzeczywistej i urojonej, wyznaczane są dwa parametry: rezystancja R_V (niezależna od częstotliwości) oraz przenikalność elektryczna. Na rysunku 6.75 przedstawiono przykładowe przebiegi zmian wartości rezystancji $R_V(t)$ oraz lepkości żywicy $\eta(t)$ podczas procesu jej utwardzania z zastosowaniem drugiej z wymienionych procedur termicznych. Początkowo, wraz ze wzrostem temperatury, rezystywność ρ_V oraz lepkość η żywicy szybko zmniejszają swoje wartości, aż do osiągnięcia wartości minimalnej (punkt A na rysunku 6.75). Na tym etapie naładowane cząstki, poruszające się w medium zawieszającym, mają największa prędkość, ze względu na najniższą lepkość żywicy. Przy napięciu DC o stałej wartości, podanym na elektrody, prąd płynący przez próbkę osiąga wówczas swoje maksimum. Następnie, ze względu na rozpoczynający się proces polimeryzacji żywicy jej lepkość zaczyna rosnąć, co utrudnia ruch mobilnych nośników ładunku i równocześnie powoduje wzrost wartości rezystancji R_V . W punkcie B pochodna zmian rezystancji dR_V/dt jest największa, co koresponduje z największym tempem reakcji chemicznych prowadzących do powstawania wiązań tworzących łańcuchy polimerowe oraz sieciujących ich złożoną strukturę w całej objętości materiału. Efektem tego jest gwałtowny wzrost wartości lepkości η , osiągającej granicznie wartość nieskończenie dużą [125].

W metodzie *DEA* do monitorowania etapów utwardzania żywicy stosuje się napięcia przemienne AC o małych wartościach [156], m.in. dla eliminacji lub ograniczenia efektów związanych z transportem naładowanych cząstek pod wpływem pola elektrycznego. W metodzie elektroforezy, użytej dla wytworzenia kompozytów o gradientowo modyfikowanej przenikalności elektrycznej, silne stałe (DC) pole elektryczne jest stosowane celowo, jednak należy oczekiwać, że związek pomiędzy rezystancją próbki (odwrotnie proporcjonalną do wartości prądu), a lepkością żywicy jest zachowany. Pozwala to na ocenę zmian lepkości żywicy i związanej z nią prędkości v naładowanych cząstek napełniacza podczas procesu utwardzania.



Rys. 6.75. Przykładowe przebiegi zmian rezystancji próbki/masy żywicznej $R_{\rm S}(t)$ oraz jej lepkości $\eta(t)$ podczas procesu utwardzania w procedurze termicznej z liniowym wzrostem temperatury do wartości ustalonej (na podstawie [125, 210, 234])

Rysunki 6.76 oraz 6.77 przedstawiają zarejestrowane przebiegi prądu $i_V(t)$, temperatury powierzchni próbki w jej centralnym punkcie $\vartheta(t)$ oraz ładunku q(t) przeniesionego przez prąd $i_V(t)$ dla próbek z czystej żywicy epoksydowej (próbki referencyjne) oraz dla próbek nanokompozytów z żywicy epoksydowej z cząstkami TiO₂ o rozmiarach: 13 nm, 38 nm i < 1 µm. Próbki te były kształtowane elektroforetycznie w układach elektrod *płaska-płaska* oraz *ostrzepłaska*. W prezentowanych przykładach obserwacji prądu i temperatury, napięcie przyłożone do elektrod każdorazowo wynosiło 10 kV. Zmiany temperatury monitorowano dla próbek poddanych wpływowi pola *E* oraz dla próbek formowanych bez obecności pola elektrycznego $(U_{DC} = 0 \text{ V})$. Rysunek 6.78 przedstawia podobne przebiegi czasowe prądu, temperatury i ładunku dla czystej żywicy oraz próbek wypełnionych cząstkami TiO₂ o rozmiarze < 1 µm, kształtowanych w układzie elektrod *płaska-płaska* przy różnych wartościach napięcia stałego przyłożonego do elektrod (2,5 kV, 5 kV i 10 kV). Wartości temperatury w centralnym punkcie powierzchni każdej z obserwowanych próbek, zastosowane do określenia przebiegów temperatury $\vartheta(t)$, zostały odczytane z obrazów termicznych rejestrowanych przez kamerę termowizyjną co 1 minutę. W przypadku próbek w układzie elektrod *ostrze-płaska*, punkt centralny jest rozumiany jako środkowy punkt w obszarze między ostrzem elektrody, a płaską krawędzią przeciwnej elektrody.



Rys. 6.76. Przebiegi czasowe rejestrowane podczas elektroforetycznego formowania próbki:
a) prądu *i*(*t*) przepływającego przez próbkę; b) temperatury w punkcie centralnym powierzchni próbki; c) ładunku całkowitego *q*(*t*) przeniesionego przez prąd *i*(*t*).
Parametry: różne rozmiary cząstek nanonapełniacza, napięcie na elektrodach: *U* =10 kV, układ elektrod *płaska-płaska*



Rys. 6.77. Przebiegi czasowe rejestrowane podczas elektroforetycznego formowania próbki:
a) prądu *i*(*t*) przepływającego przez próbkę; b) temperatury w punkcie centralnym powierzchni próbki; c) ładunku całkowitego *q*(*t*) przeniesionego przez prąd *i*(*t*).
Parametry: różne rozmiary cząstek nanonapełniacza, napięcie na elektrodach: *U* =10 kV, układ elektrod *ostrze-płaska*



Rys. 6.78. Charakterystyki czasowe prądu i(t) przepływającego przez próbkę podczas jej kształtowania polem *E*, powodującym wystąpienie ruchu cząstek TiO₂ (a), charakterystyki czasowe temperatury w punkcie centralnym powierzchni próbki podczas jej elektroforetycznego formowania (b), oraz zmiana ładunku w czasie q(t) podczas kształtowania nieutwardzonej próbki napięciem U_{DC} (c), dla cząstek napełniacza o rozmiarze < 1 µm w zależności od wartości napięcia na elektrodach, układ elektrod *płaska-płaska*

Dla każdej z próbek podczas zachodzącego procesu elektroforezy w kompozycie przy napięciu 10 kV rejestrowano obrazy termiczne ich powierzchni (rys. 6.79-6.86). Obrazy z kodowaniem kolorów przedstawiają stan termiczny próbek wypełnionych cząstkami TiO₂ o średnich rozmiarach 13 nm (rys. 6.79, rys. 6.80), 38 nm (rys. 6.81, rys. 6.82), < 1 μ m (rys. 6.83, rys. 6.84) oraz próbek wykonanych z czystej, niewypełnionej żywicy epoksydowej (rys. 6.85, rys. 6.86). Każdy z rysunków prezentuje cztery wybrane termogramy, zarejestrowane po 1 minucie oraz po 10, 25 i 50 minutach od rozpoczęcia procesu elektroforezy (kolor niebieski odpowiada najniższej temperaturze, a czerwony najwyższej; uwaga: skale temperatur są różne dla poszczególnych obrazów, wskazana temperatura jest właściwa dla punktu centralnego badanej próbki).



Rys. 6.79. Termowizyjny obszar powierzchni próbki domieszkowanej TiO₂ 13 nm w układzie elektrod *płaska-płaska* przy napięciu 10 kV, zarejestrowany po: a) 60 s, b) 600 s, c) 1500 s, d) 3000 s



Rys. 6.80. Termowizyjny obszar powierzchni próbki domieszkowanej TiO₂ 13 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska* przy napięciu 10 kV, zarejestrowany po: a) 60 s, b) 600 s, c) 1500 s, d) 3000 s



Rys. 6.81. Termowizyjny obszar powierzchni próbki domieszkowanej TiO₂ 38 nm w układzie elektrod *płaska-płaska* przy napięciu 10 kV, zarejestrowany po: a) 60 s, b) 600 s, c) 1500 s, d) 3000 s



Rys. 6.82. Termowizyjny obszar powierzchni próbki domieszkowanej TiO₂ 38 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska* przy napięciu 10 kV, zarejestrowany po: a) 60 s, b) 600 s, c) 1500 s, d) 3000 s



Rys. 6.83. Termowizyjny obszar powierzchni próbki domieszkowanej TiO₂ < 1 μm w układzie elektrod *płaska-płaska* przy napięciu 10 kV, zarejestrowany po:
a) 60 s, b) 600 s, c) 1500 s, d) 3000 s



Rys. 6.84. Termowizyjny obszar powierzchni próbki domieszkowanej TiO₂ < 1 μ m w układzie elektrod ostrze-płaska przy napięciu 10 kV, zarejestrowany po: a) 60 s, b) 600 s, c) 1500 s, d) 3000 s



Rys. 6.85. Termowizyjny obszar powierzchni próbki z czystej żywicy epoksydowej w układzie elektrod *płaska-płaska* przy napięciu 10 kV, zarejestrowany po: a) 60 s, b) 600 s, c) 1500 s, d) 3000 s



Rys. 6.86. Termowizyjny obszar powierzchni próbki z czystej żywicy epoksydowej w układzie elektrod *ostrze-płaska* przy napięciu 10 kV, zarejestrowany po: a) 60 s, b) 600 s, c) 1500 s, d) 3000 s

W każdym zarejestrowanym i analizowanym przypadku zaobserwowano nierównomierne rozkłady temperatury na powierzchni próbek poddanych procesowi formowania właściwości dielektrycznych z zastosowaniem elektroforezy. Temperatury były zawsze niższe w obszarach położonych przy krawędziach danej próbki, w szczególności stykających się z metalowymi elektrodami. Efekt ten ma wpływ na rozkład natężenia pola elektrycznego Ew objętości materiału próbki, a więc i na parametry warunkujące transport cząstek naładowanych w żywicy epoksydowej. Zostało to przeanalizowane od strony teoretycznej z równoczesnym modelowaniem numerycznym rozkładów temperatury powierzchni próbki i natężenia pola E [50]. Prąd $i_V(t)$, przepływający przez objętość próbki po przyłożeniu do elektrod napięcia U_{DC} jest wynikiem kilku procesów fizycznych zachodzących z badanym materiale. Na przebieg prądu $i_V(t)$ składają się [50]:

- Prąd impulsowy *i_c(t)*, który odpowiada za ładowanie geometrycznej pojemności próbki. Prąd ten płynie przez bardzo krótki czas zaraz po wzroście napięcia na elektrodach do wartości *U*_{DC}. Jego maksymalna wartość jest ograniczona przez wydajność prądową źródła napięcia.
- Prąd przewodzenia *i_σ(t)*, który jest związany ze zmieniającą się w czasie przewodnością σ(*t*) kompozytu. Prąd ten ma charakter jonowy, a jego wartość silnie zależy od temperatury. W miarę postępu procesu utwardzania, wartość prądu przewodzenia zależy także od stopnia polimeryzacji i usieciowania struktury kompozytu oraz obecności cząstek nieorganicznego napełniacza.
- Prąd polaryzacyjny *i_p(t)*, który wynika z procesów polaryzacyjnych zachodzących w dielektryku pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Na przebieg tego prądu wpływają również przemiany fazowe materiału kompozytowego oraz formowanie się usieciowanej struktury polimerowej próbki.
- Prąd elektroforetyczny *i*_{ep}(*t*), który jest związany z ruchem naładowanych cząstek napełniacza w ośrodku zawieszającym. Prąd ten jest niewielką częścią prądu przewodzenia przepływającego przez kompozyt, gdy napięcie U_{DC} jest przyłożone do elektrod.

Przebiegi czasowe prądu przedstawione na rysunkach 6.76a, 6.77a oraz 6.78a wskazują, że wartość maksymalna i dynamika przebiegu prądu $i_V(t)$ zmieniają się w zależności od przyłożonego napięcia oraz wielkości cząstek wypełniacza. Jak wskazano, wartość rezystancji próbki z żywicy epoksydowej dobrze koreluje podczas procesu utwardzania ze zmianami jej lepkości przed fazą żelowania [210, 234]. Ponieważ rezystancja R_V utwardzanej próbki jest odwrotnie proporcjonalna do prądu i_V przepływającego przez kompozyt, więc przy najwyższych wartościach tego prądu osiąga ona najniższą wartość. Oznacza to równocześnie, że lepkość żywicy jest wówczas najmniejsza, a cząstki napełniacza, poddawane działaniu sił elektroforetycznych, są transportowane przez żywicę z najmniejszym oporem.

W układzie elektrod *plaska-plaska* (rys. 6.76a) dla kompozytu epoksydowego z cząstkami TiO₂ o rozmiarze <1 μ m, maksymalna wartość prądu występuje wcześniej i osiąga wyższą wartość niż dla czystej żywicy. Następnie, po osiągnięciu wartości maksymalnej, tempo spadku wartości prądu, jest wyraźne szybsze niż dla czystej żywicy. Z kolei, dla kompozytów z nanonapełniaczami TiO₂ 13 nm i 38 nm maksymalne wartości prądu są wyraźnie niższe niż dla czystej żywicy, a zastosowanie cząstek TiO₂ o rozmiarze 38 nm skutkuje największym obniżeniem maksimum przewodności. Pociąga to za sobą niższy wzrost temperatury kompozytu w czasie procesu elektroforezy, co skutkuje wolniejszym wzrostem wartości rezystancji, a co za tym również idzie, lepkości żywicy. Podgrzewanie próbki do wyższej temperatury przyspiesza proces utwardzania, prowadząc do szybszego tworzenia się sieci polimerowej i szybszego wzrostu rezystancji próbki oraz lepkości żywicy [66, 210, 234]. W rezultacie, na tym etapie procesu, charakteryzującym się silnym, ujemnym sprzężeniem zwrotnym, wytwarzanie ciepła Joule'a maleje, co ostatecznie prowadzi do unieruchomienia cząstek wypełniacza w strukturze kompozytu (w sieciującej strukturze kompozytu polimerowego lepkość $\eta \rightarrow \infty$). W przypadku nanonapełniacza TiO₂, gdy przez próbkę przepływa mniejszy prąd (w porównaniu do prądu w próbce z czystej żywicy epoksydowej), nagrzewanie kompozytu jest mniej intensywne, a proces utwardzania żywicy, a więc również wymuszony polem elektrycznym transport naładowanych nanocząstek, trwają dłużej.

W układzie elektrod ostrze-płaska (rys. 6.77a) wyraźne są pewne różnice w przebiegach prądowych w porównaniu do układu elektrod płaska-płaska, co wynika z różnic w geometrii próbek i rozkładzie pola elektrycznego. W przypadku czystej żywicy epoksydowej w układzie ostrze-płaska, maksymalna wartość prądu wynosi ~0.35 mA, co jest najwyższą wartością dla tego układu. W układzie *płaska-płaska* najwyższą wartość prądu, wynoszącą ~0.4 mA, osiąga natomiast próbka domieszkowana TiO₂ o rozmiarze < 1 μ m. Próbka w układzie *płaska-płaska* ma stałą szerokość 20 mm, co sprzyja równomiernemu rozkładowi prądu. W układzie ostrzepłaska próbka ma szerokość 20 mm tylko w miejscu, gdzie znajduje się ostrze elektrody, natomiast w pozostałych miejscach szerokość jest większa, co wpływa na dystrybucję pola elektrycznego i prądu. Pole elektryczne w układzie ostrze-płaska jest bardziej skoncentrowane w pobliżu ostrza. Czysta żywica, nie zawierająca nieorganicznych napełniaczy, ma niższą rezystywność, co skutkuje wyższą wartością maksymalną prądu dla tego układu. Jednocześnie wszystkie spośród badanych próbek domieszkowanych TiO2 charakteryzowały się niższymi wartościami maksymalnymi prądu i temperatury w układzie ostrze-płaska niż miało to miejsce w układzie płaska-płaska. Jest to spowodowane większą odległością średnią pomiędzy elektrodami, a więc większą rezystancją próbki, niższą temperaturą maksymalną i dłuższym czasem sieciowania mieszaniny żywicznej, a tym samym wydłużonym czasem migracji cząstek naładowanych.

Całkowity ładunek elektryczny Q, który przepływa przez próbkę kompozytową w czasie t od momentu przyłożenia do elektrod napięcia stałego U_{DC} (t = 0), można określić za pomocą wzoru:

$$Q(t) = \int_0^t i_{\rm V}(t)dt \tag{6.2}$$

Przy napięciu stałym U_{DC} , zmiana ładunku Q(t) oraz całkowity ładunek przepływający w trakcie całego procesu elektroforezy, czyli $Q(t_{max})$ (w prezentowanym eksperymencie $t_{\text{max}} = 3600 \text{ s}$), zależą od wielkości cząstek wypełniacza (rys. 6.76c, Rys. 6.77c). W przypadku układu płaska-płaska (rys. 6.76c) najszybsze zmiany ładunku zaobserwowano dla kompozytu z cząstkami TiO₂ o wielkości <1 µm (najwyższa wartość prądu szczytowego i najwyższa temperatura, co skraca czas żelowania), a największy ładunek $Q(t_{max})$ przepłynął przez kompozyt z najmniejszymi czastkami wypełniacza tj. Ti O_2 13 nm. Obniżenie napiecia U_{DC} , a tym samym natężenia pola elektrycznego E, zmniejsza dynamikę zmiany ładunku Q(t) oraz wpływa na wartość $Q(t_{\text{max}})$. Mimo że wartości $Q(t_{\text{max}})$ dla próbek kompozytowych z cząstkami TiO₂ < 1 μ m są prawie takie same przy napięciach U_{DC} 10 kV i 5 kV (rys. 6.78c), uzyskane zmiany parametrów dielektrycznych dla obu grup próbek kompozytowych wyraźnie się różnią (rys. 6.64 oraz Rys. 6.65). Większe zmiany przenikalności elektrycznej względnej i współczynnika strat dielektrycznych występują w próbkach poddanych działaniu pól elektrycznych o wyższym natężeniu E. Wskazuje to na istotne zmiany w strukturze kompozytu podczas utwardzania żywicy epoksydowej, które mogą wpływać na transport elektroforetyczny cząstek wypełniacza. Podczas procesu polimeryzacji i sieciowania, po osiągnięciu minimalnej lepkości żywicy i minimalnej rezystancji próbki, lepkość żywicy zaczyna dynamicznie rosnąć,

w przeciwieństwie do rezystancji. W rezultacie transport elektroforetyczny nie jest efektywny przez cały czas trwania przepływu ładunku elektrycznego Q(t) [210, 234].

W przypadku układu elektrod *ostrze-płaska* (rys. 6.77c) próbki domieszkowane TiO₂ charakteryzują się niższymi wartościami ładunku w porównaniu do układu *płaska-płaska*. W układzie elektrod *ostrze-płaska*, ze względu na skoncentrowane pole elektryczne w pobliżu ostrza, ładunek przepływa głównie węższym kanałem, co prowadzi do niższego sumarycznego ładunku w porównaniu do układu *płaska-płaska*, gdzie pole elektryczne jest bardziej równomiernie rozłożone i ładunek przepływa przez cały przekrój próbki. Większa koncentracja pola w układzie *ostrze-płaska* prowadzi do wyższego skupienia cząstek napełniacza w pobliżu ostrza, w porównaniu do bardziej równomiernie rozłożonego pola w układzie *płaska-płaska*, skutkując wyższymi wartościami przenikalności elektrycznej względnej i współczynnika strat dielektrycznych w tym obszarze.

Zgodnie z równaniem (6.1), jednym z czynników wpływających na prędkość transportu cząstek wypełniacza w żywicy jest natężenie pola elektrycznego. Dla napięcia stałego, rozkład ustalony natężenia pola elektrycznego *E* w żywicy jest determinowany głównie przez przewodność elektryczną. W przypadku braku gradientu temperatury, rozkład pola *E* w obszarze między elektrodami jest jednorodny. Wytwarzanie ciepła Joule'a w objętości żywicy pociąga za sobą konieczność uwzględnienia obecności niejednorodnego pola temperaturowego podczas analizy wpływu pola elektrycznego na proces elektroforezy, co zostało potwierdzone obserwacjami stanu termicznego powierzchni próbek (rys. 6.79-6.86).

Na przykładzie próbki kompozytowej kształtowanej w układzie elektrod *płaska-płaska*, przeprowadzono analizę rozkładu natężenia pola elektrycznego w programie COMSOL Multiphysics 6.2 z uwzględnieniem wpływu nagrzewania prądem $i_V(t)$ [50]. Wartości przewodności elektrycznej σ żywicy, warunkowane wpływem temperatury i pola elektrycznego można szacować stosując wzór empiryczny [64]:

$$\sigma(T, E) = \sigma_0 \cdot \exp(\alpha \cdot T) \cdot \exp(\beta \cdot E)$$
(6.3)

gdzie:

 σ_0 – przewodność materiału, S/m (przy E = 0 V/m oraz T = 0°C);

T – temperatura, °C;

E – natężenie pola elektrycznego, V/m;

 α – współczynnik opisujący wpływ temperatury na przewodnictwo materiału, °C⁻¹;

 β – współczynnik opisujący wpływ pola elektrycznego na przewodnictwo materiału, V⁻¹.

Ze względu na relatywnie niskie wartości średniego natężenia pola *E* (maks. 0,5 kV/mm), wpływ czynnika zależnego od tej wielkości, związanej w równaniu (6.3) z parametrem β , został pominięty w symulacjach numerycznych. Zmiany wartości przewodności żywicy epoksydowej $\sigma(\alpha \cdot T, t)$ zostały określone w symulacjach numerycznych w taki sposób, aby prąd płynący w modelu symulacyjnym (rys. 6.87a) odzwierciedlał rzeczywisty przebieg prądu *i*(*t*), zarejestrowany podczas eksperymentu (rys. 6.76a). W tabeli 6.25 zawarto parametry materiałowe zastosowane w modelowaniu rozkładu temperatury i pola elektrycznego w próbce w układzie elektrod *płaska-płaska*, poddanej działaniu napięciu U_{DC} . Wartość parametru α dla żywicy epoksydowej została oszacowana na podstawie wyników testów przedstawionych w [190]. Pozostałe parametry materiałowe zaczerpnięto z danych podanych przez producenta żywicy [286] oraz z biblioteki typowych parametrów materiałowych programu COMSOL. Na rysunku 6.87 przedstawiono uzyskane w drodze symulacji numerycznych przebiegi prądu i(t) płynącego przez próbkę wykonaną z czystej żywicy przy napięciu 10 kV (rys. 6.87a) oraz temperatury T(t) w centralnym punkcie powierzchni próbki (rys. 6.87b). Wyniki modelowania ujawniają wyraźnie występowanie efektu opóźnienia czasowego pomiędzy wartością szczytową przebiegu prądu a maksymalną wartością przebiegu temperatury. Ten sam efekt był obserwowany podczas rejestracji wykonanych w czasie badań eksperymentalnych.

Podczas procesu elektroforezy, z powodu oddawania ciepła do otoczenia, w materiale próbki występuje nierównomierny rozkład temperatury. Przykładowe, dwuwymiarowe rozkłady temperatury T i natężenia pola elektrycznego E, określone w momencie, gdy punkt centralny próbki z czystej żywicy osiąga najwyższą temperaturę pod wpływem napięcia stałego 10 kV, przedstawiono na rysunku 6.88. Uzyskane rozkłady temperatury T i natężenia pola elektrycznego E wzdłuż osi y, która przechodzi przez punkt centralny próbki, zostały przedstawione na rysunku 6.89.

Parametr	Wartość	Jednostka
Stal nierdze	wna	·
Przewodność elektryczna σ	$4 \cdot 10^{6}$	S/m
Stała dielektryczna ε _r	1	-
Pojemność cieplna C _p	475	J/(kg·K)
Przewodność cieplna k	44,5	W/(m·K)
Gęstość p	2850	kg/m ³
Żywica epoksy	vdowa	
Przewodność elektryczna σ	$\sigma\left(\alpha\cdot T,t\right)$	S/m
Stała dielektryczna ε _r	4	-
Pojemność cieplna C _p	1380	J/(kg·K)
Przewodność cieplna k	0,26	W/(m·K)
Gęstość p	1130	kg/m ³
Temperaturowy współczynnik rezystancji α	0,1	1/K
PTFE		
Przewodność elektryczna σ	1.10-16	S/m
Stała dielektryczna ε _r	2	-
Pojemność cieplna C _p	1050	J/(kg·K)
Przewodność cieplna k	0,24	W/(m·K)
Gęstość p	2200	kg/m ³
Otoczeni	e	
Współczynnik przenikania ciepła h	10	W/(m ² ·K)
Temperatura otoczenia T_{ot}	20	°C

Tabela 6.25. Parametry materiałowe zastosowane w symulacji numerycznej pola E



Rys. 6.87. Przebiegi symulowane numerycznie: a) prąd *i*(*t*) przepływający przez próbkę,
b) temperatura *T*(*t*) w punkcie centralnym próbki wykonanej z czystej żywicy epoksydowej kształtowanej w układzie elektrod *płaska-płaska* przy U_{DC} = 10 kV [50]



Rys. 6.88. Określone numerycznie przykładowe dwuwymiarowe rozkładu: a) pole temperatury *T*, b) natężenie pola elektrycznego *E* dla próbki z czystej żywicy epoksydowej kształtowanej w układzie elektrod *płaska-płaska* przy $U_{DC} = 10 \text{ kV}$ dla najwyżej osiągniętej temperatury w punkcie centralnym [50]



Rys. 6.89. Wyznaczone numerycznie, przykładowe profile: a) temperatury *T*, b) natężenia pola elektrycznego *E* wzdłuż osi *y* przechodzącej przez punkt centralny próbki z czystej żywicy epoksydowej kształtowanej w układzie elektrod *płaska-płaska* przy $U_{DC} = 10$ kV dla najwyżej osiągniętej temperatury w punkcie centralnym [50]

Wyniki symulacji numerycznych pokazały, że natężenie pola elektrycznego *E*, które wpływa na prędkość elektroforetyczną ujemnie naładowanych cząstek zastosowanych w badaniach napełniaczy nieorganicznych, osiąga najwyższe wartości w pobliżu elektrod – anody i katody. Biorąc pod uwagę równania (6.1) oraz (6.3), nierównomierny rozkład natężenia pola elektrycznego pomiędzy elektrodami determinuje prędkość elektroforetyczną cząstek w zależności od ich położenia. W konsekwencji można spodziewać się, że w każdym z rozpatrywanych przypadków, obszar w pobliżu anody będzie charakteryzował się najwyższą koncentracją cząstek wypełniacza (silniejsze "wciąganie" naładowanych cząstek w kierunku anody), podczas gdy obszar w pobliżu katody – najniższą (silniejsze "wypychanie" naładowanych cząstek z obszaru przykatodowego). Ten rezultat i wypływające z niego wnioski są zgodne z uzyskanymi w pomiarach dla wszystkich grup próbek wartościami przenikalności elektrycznej względnej, które wykazały wyraźny wzrost przenikalności w pobliżu anody i spadek w obszarach przy katodzie.
7

Wnioski końcowe i kierunki dalszych prac

Przeprowadzone i opisane w rozprawie badania umożliwiły realizację założonych celów i potwierdzenie sformułowanych w niej tez badawczych. Analizowane właściwości dielektryczne nanokompozytów epoksydowych wykazały, że ich charakterystyki są funkcją wielu różnego rodzaju parametrów. Wyniki licznych pomiarów dostarczyły informacji, dzięki którym możliwe było lepsze zrozumienie wpływu tych parametrów na analizowane właściwości dielektryczne, co ma istotne znaczenie z praktycznego, aplikacyjnego punktu widzenia. Zastosowanie metody elektroforezy umożliwiło z kolei opracowanie i analizę procedury wytwarzania gradientowych układów izolacyjnych typu FGM, charakteryzujących się występowaniem zmiany wartości przenikalności elektrycznej w objętości nanokompozytu epoksydowego. Pewna grupa wyników badań uzyskanych w okresie przygotowywania rozprawy była ponadto zaprezentowana w publikacjach naukowych zamieszczonych w czasopismach naukowych oraz materiałach konferencyjnych [48, 49, 50, 51, 52]. W niniejszym rozdziale zawarto wnioski końcowe dotyczące efektów prac w kontekście obu sformułowanych na wstępie rozprawy tez badawczych oraz wskazano możliwe kierunki i zakres przyszłych prac badawczych kontynuujących jej tematykę.

7.1. Modyfikacja właściwości nanokompozytów jednorodnych

Realizując zaplanowany program badawczy opisany w rozprawie, wykonano pomiary i dokonano analizy wybranych właściwości dielektrycznych 32 grup samodzielnie przygotowanych próbek kompozytowych wykonanych na bazie żywicy epoksydowej z nanonapełniaczami tlenkowymi TiO₂, SiO₂ i Al₂O₃ o różnych rozmiarach cząstek oraz o ich różnej procentowej zawartości wagowej (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% i 5 wt%). Danymi referencyjnymi były wyniki pomiarów przeprowadzonych na grupie próbek przygotowanych z tej samej żywicy bazowej, ale bez żadnych dodatków. W ten sposób zgromadzono dane dla wieloparametrowej analizy porównawczej właściwości próbek modyfikowanych. W ramach tych badań przeprowadzono także analizy wpływu kilkustopniowego utwardzania temperaturowego wytworzonych próbek nanokompozytowych na szerokopasmowe charakterystyki przenikalności elektrycznej względnej ε_r , współczynnika strat dielektrycznych tg δ oraz rezystywności skrośnej ρ_v . Ponadto, przed i po każdym pełnym cyklu utwardzania termicznego, wykonano pomiary mające na celu wykrycie ewentualnej obecności źródeł wyładowań niezupełnych w badanych próbach kompozytowych oraz określenie ich wytrzymałości elektrycznej. Analizy wyników pokazały, że charakterystyki $\varepsilon_r(f)$ i tg $\delta(f)$ oraz wartości ρ_v badanych próbek zależą zarówno od czynników materiałowych (wpływ rodzaju i rozmiaru cząstek napełniacza oraz jego zawartości wt%) jak i procesowych (wpływ stopnia usieciowania żywicy epoksydowej na kolejnych etapach cyklu jej temperaturowego utwardzania), a obserwowane zmiany wartości tych parametrów nie są monotoniczne.

Obecność nanocząstek, rozproszonych w usieciowanej strukturze żywicy epoksydowej, powoduje dwa różne efekty, mające przeciwstawny wpływ na gromadzenie ładunków elektrycznych w kompozycie. Pierwszy efekt, wynikający z interakcji pomiędzy nanocząstkami a matrycą polimerowa, polega na częściowym ograniczeniu ruchliwości łańcuchów molekularnych żywicy. Zmniejsza to zdolność polimeru bazowego do akumulacji ładunków i redukuje jego polaryzację. Drugi efekt polega na gromadzeniu dodatkowych ładunków w wyniku obecności interfazy i występowania związanej z nią polaryzacji MWS, która powoduje wzrost wartości przenikalności elektrycznej względnej w niższych zakresach częstotliwości. Gdy zawartość wagowa nanonapełniacza jest niska (0,5 wt% i 1,0 wt%), wówczas przeważa pierwszy efekt, co prowadzi do zmniejszenia zdolności kompozytu do akumulacji ładunków i obniżenia wartości przenikalności, natomiast przy wyższych zawartościach napełniacza (3 wt% oraz 5 wt%) dominującym staje się efekt drugi, powodując, że przenikalność kompozytu staje się większa niż dla czystej żywicy epoksydowej. Analiza uzyskanych wyników pokazała, że zmniejszenie ruchliwości segmentów i łańcuchów bocznych polimeru, spowodowane ograniczającą tę ruchliwość interakcją z rozproszonymi w strukturze kompozytu nanocząstkami, charakteryzuje się występowaniem efektu nasycenia. Z tego względu przyrost liczby nanocząstek nie wpływa proporcjonalnie na obniżenie ruchliwości elementów struktury polimeru bazowego, a co za tym idzie również przenikalności elektrycznej. Powyżej pewnej zawartości nanonapełniacza wartość przenikalności zaczyna więc wzrastać. Sumaryczne działanie obu efektów zilustrowano poglądowo na rysunku 7.1. Dla pewnej zawartości wt% nanonapełniacza oba te efekty wzajemnie się kompensują i przenikalność elektryczna kompozytu jest wówczas taka sama jak czystej żywicy.



Rys. 7.1. Interpretacja niemonotonicznej zależności między zawartością wt% nanonapełniacza a zmianą przenikalności elektrycznej $\Delta \varepsilon_r$ nanokompozytu

Dla każdego z trzech zastosowanych rodzajów nanocząstek, wartość napełnienia równa 0,5 wt% skutkowała obniżeniem wartości przenikalności elektrycznej w stosunku do czystej żywicy epoksydowej. Najniższe wartości ε_r w stosunku do czystej żywicy odnotowano dla próbek nanokompozytowych o zawartości 0,5 wt% cząstek Al₂O₃ 13 nm. Z kolei najwyższe wartości ε_r przy 50 Hz, mierzone już po utwardzaniu żywicy odnotowano dla próbek o zawartości 5 wt% cząstek TiO₂ 13 nm.

Podobnie jak dla przenikalności elektrycznej względnej, wraz ze wzrostem zawartości procentowej nanonapełniacza obserwowano z reguły wzrost wartości współczynnika strat dielektrycznych. Dla najniższej zawartości napełniacza (0,5 wt%), po utwardzaniu kompozytów w temperaturze 130°C i 180°C wszystkie spośród badanych próbek charakteryzowały się jednak przy częstotliwości 50 Hz zbliżoną lub nieco mniejszą wartością tgδ w stosunku do czystej żywicy. Efekt ten może mieć znaczenie przy projektowaniu układów izolacyjnych z żywic termoutwardzalnych dla urządzeń pracujących przy napięciu AC. Najniższe wartości współczynnika strat dielektrycznych odnotowano dla próbek z 0,5 wt% cząstek Al₂O₃ 13 nm oraz 0,5 wt% cząstek Al₂O₃ o rozmiarach < 50 nm.

Rezystywność skrośna nanokompozytu jest odwrotnie proporcjonalna do jego przewodności elektrycznej. Dodanie do żywicy epoksydowej nanonapełniacza powoduje wystąpienie różnych efektów, wpływających na wypadkową przewodność uzyskanego kompozytu. Z jednej strony wprowadza to do materiału dodatkowe ładunki, ale jednocześnie wraz z nanocząstkami w otaczających je obszarach interfazy mogą pojawiać się pułapki, które będą ograniczać mobilność swobodnych nośników ładunku, powodując w efekcie zwiększenie rezystywności. Przy niższych wartościach wt% liczba cząstek napełniacza o danym rozmiarze zawartych w kompozycie jest mniejsza, więc odległości między nimi są większe, a powstałe obszary interfazy nie tworzą ciągłych ścieżek o wyższej przewodności. Z kolei przy wyższych wartościach napełnienia liczba cząstek jest większa, więc odległości między nimi są mniejsze, co sprzyja tworzeniu w kompozycie ścieżek o zwiększonej przewodności. W każdym z analizowanych przypadków, wartość rezystywności skrośnej badanych kompozytów zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości procentowej nanonapełniacza. Niektóre spośród badanych kompozytów charakteryzowały się jednak zwiększeniem wartości ρ_v przy niskich zawartościach procentowych napełniacza, a efekt ten był najbardziej wyraźny dla próbek utwardzanych w temperaturze 130°C. Najwyższymi wartościami rezystywności skrośnej, dla wszystkich zawartości procentowych wt%, charakteryzowały się próbki z cząstkami Al₂O₃ 13 nm, a więc o najmniejszym rozmiarze.

Analiza wyników wykazała, że wpływ procesu utwardzania na badane parametry dielektryczne jest bardziej znaczący dla próbek z nanowypełniaczami aniżeli dla próbek z czystej żywicy epoksydowej. Wstępne utwardzanie w temperaturze 60°C było w każdym przypadku niewystarczające do stabilizacji charakterystyk szerokopasmowych przenikalności elektrycznej względnej, współczynnika strat dielektrycznych oraz rezystywności skrośnej. Analiza szerokopasmowych charakterystyk wymienionych parametrów dielektrycznych ujawniła, że taka stabilizacja jest możliwa dopiero po utwardzaniu kompozytów w wyższych temperaturach, a więc 130°C lub 180°C. Rezultaty te były zgodne z oczekiwaniami, pokazały one jednak równocześnie, że poddanie nanokompozytu epoksydowego działaniu temperatury 180°C po jej utwardzeniu w temperaturze 130°C w dalszym ciągu powoduje pewne zmiany w strukturze kompozytu, ujawniające się niewielkimi zmianami szerokopasmowych charakterystyk przenikalności elektrycznej i współczynnika strat tgó.

Każdy z zastosowanych napełniaczy powodował zwiększenie wytrzymałości elektrycznej uzyskanego nanokompozytu w porównaniu z czystą żywicą epoksydową. Zwiększenie wytrzymałości na przebicie nie rosło jednak liniowo wraz ze wzrostem zawartości procentowej wypełniacza. Poprawa wytrzymałości była widoczna jedynie do pewnej wartości wt%, która w przypadku próbek z dodatkiem TiO₂ oraz Al₂O₃ wynosiła 1 wt%, natomiast w przypadku próbek z dodatkiem SiO₂ 3 wt%. Powyżej tej wartości wytrzymałość elektryczna malała, jednak na ogół nadal były to wartości wyższe niż dla czystej żywicy epoksydowej. Największy wzrost wytrzymałości elektrycznej w stosunku do czystej żywicy zaobserwowano dla próbek 3 wt% SiO₂ 10-20 nm oraz 1 wt% TiO₂ 38 nm. Wśród materiałów kompozytowych, najniższą wytrzymałością na przebicie charakteryzowały się próbki z nanocząstkami Al₂O₃.

Zastosowanie detekcji wyładowań niezupełnych pozwoliło dokonać oceny jakości wykonanych próbek nanokompozytowych pod kątem ewentualnej obecności w materiale próbek pozostałych po procesie ich wytwarzania, nieewakuowanych pęcherzyków gazowych. Pomiary i analizy wykazały, że zawartość procentowa domieszek jest decydującym czynnikiem wpływającym na występowanie defektów gazowych, w których mogą powstawać wyładowania niezupełne. Podczas testów zaobserwowano je jedynie w niektórych próbkach o wyższych zawartościach wypełniacza (3 wt% oraz 5 wt%), a wszystkie badane próbki o niższych zawartościach (0,5 wt% i 1 wt%) były wolne od wyładowań. Istotnym czynnikiem zwiększającym prawdopodobieństwo tworzenia się inkluzji gazowych wydaje się być również gęstość zastosowanych napełniaczy nieorganicznych. Spośród przebadanych próbek, jedynie próbki zawierające nanocząstki TiO₂, czyli napełniacza o najwyższej gęstości, były całkowicie wolne od wyładowań, niezależnie od zawartości procentowej napełniacza.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że badane nanokompozyty umożliwiają osiągnięcie korzystnego kompromisu pomiędzy różnymi właściwościami materiałów dielektrycznych, poprzez poprawę wybranych parametrów, przy równoczesnym niewielkim pogorszeniu innych. Przykładowo, dodatek nanocząstek TiO₂ pozwolił na uzyskanie nanokompozytów o najwyższej wartości przenikalności elektrycznej, ale przy równoczesnym wzroście współczynnika strat dielektrycznych, którego wartości mieszczą się jednak w akceptowalnych dla wielu zastosowań elektrycznych granicach. Jednocześnie, zastosowanie nanocząstek TiO₂ skutkowało mniejszym prawdopodobieństwem pojawienia się w kompozycie pęcherzyków gazowych (czyli potencjalnych źródeł wyładowań niezupełnych) na etapie jego produkcji oraz wyraźnym zwiększeniem wartości wytrzymałości elektrycznej. Obie te cechy są szczególnie korzystne ze względu na wymagania dotyczące niezawodności pracy oraz wydłużenia czasu życia izolacji elektrycznej.

Dzięki możliwości modyfikacji właściwości dielektrycznych żywic epoksydowych nanonapełniaczami TiO₂, SiO₂ i Al₂O₃ możliwe jest uzyskanie materiałów o parametrach w pewnym stopniu kontrolowanych i przez to optymalizowanych dla danego projektu układu izolacyjnego. Zastosowanie różnych napełniaczy o różnej ich zawartości procentowej w żywicy bazowej pozwala na przykład na modyfikowanie parametrów dielektrycznych poszczególnych warstw układów izolacji warstwowej, dla optymalizacji rozkładu natężenia pola *E*, przy równoczesnym zachowaniu wysokiej kompatybilności materiałowej. Umożliwia to eliminowanie naprężeń termomechanicznych poprzez zachowanie jednakowej lub niemal jednakowej rozszerzalności cieplnej materiałów tworzących poszczególne warstwy układu izolacyjnego.

<u>Sformułowane wyżej wnioski końcowe, w zakresie dotyczącym próbek nanokompo-</u> zytów epoksydowych jednorodnych, pozwalają potwierdzić prawdziwość pierwszej z tez postawionych na początku rozprawy. Wykonane badania udowodniły, że zmiany wartości parametrów dielektrycznych są funkcją co najmniej kilku parametrów, zarówno materiałowych jak i procesowych oraz że nie są to zmiany monotoniczne względem zawartości procentowej nanonapełniacza. Z tych powodów opracowanie nowego materiału nanokompozytowego wymaga każdorazowo ścisłej kontroli parametrów jego komponentów, tj. żywicy epoksydowej i cząstek nanonapełniacza (rodzaj, kształt i rozmiar cząstek, stopień napełnienia wt%) oraz procedury i parametrów procesu technologicznego wytwarzania nanokompozytu, a następnie weryfikacji pomiarowej jego parametrów.

7.2. Nanokompozyty epoksydowe modyfikowane gradientowo

Program laboratoryjnych badań eksperymentalnych, zrealizowany w okresie przygotowywania niniejszej rozprawy doktorskiej, potwierdził techniczną możliwość wytworzenia nanokompozytów epoksydowych o właściwościach charakterystycznych dla materiałów typu FGM, w tym przypadku – o gradientowo modyfikowanej przenikalności elektrycznej. W ramach tych badań wykonano pomiary na żywicznych próbkach modelowych z dodatkiem 4 rodzajów napełniaczy nieorganicznych TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ lub BaTiO₃ o różnych rozmiarach cząstek. Gradientowa modyfikacja koncentracji nanocząstek została wymuszona poprzez zastosowanie metody elektroforezy. Procesy transportu naładowanych cząstek w płynnej żywicy epoksydowej były stymulowane za pomocą wytworzonego w materiale pola elektrycznego *E*, powstającego na skutek przyłożenia napięcia stałego $U_{\rm DC}$ o kontrolowanej wartości, do elektrod formujących je w objętości próbki. Napięcie wymuszało proces elektroforezy przez 60 minut, obejmując czas, w którym żywica epoksydowa była w stanie płynnym oraz czas żelowania. Podczas badań analizowano wpływ trzech niezależnych czynników wpływających na uzyskanie gradientu przenikalności elektrycznej w próbkach nanokompozytu epoksydowego:

- czynnik materiałowy, wynikający z zastosowania nanocząstek o różnych rozmiarach;
- czynnik geometryczny, wynikający z zastosowania dwóch różnych układów elektrod, tj. układu elektrod *płaska-płaska* oraz *ostrze-płaska*;
- czynnik procesowy, wynikający z zastosowania czterech różnych wartości napięcia, warunkującego powstanie pola elektrycznego w materiale próbki, tj. 0 V (brak pola *E*) oraz 2,5 kV; 5,0 kV i 10,0 kV (dla próbki z elektrodami *plaska-plaska* wartość średnia pola *E* była wówczas równa odpowiednio 125 V/mm, 250 V/mm i 500 V/mm), co powodowało ruch elektroforetyczny cząstek napełniacza i równocześnie nagrzewanie materiału wydzielanym w nim ciepłem Joule'a, prowadzące do wzrostu kinetyki reakcji utwardzania żywicy epoksydowej.

We wszystkich grupach wytworzonych próbek kompozytowych, poddanych działaniu zewnętrznego, stałego pola elektrycznego *E* (niezależnie od wymiarów cząstek wypełniacza, układu elektrod i wartości pola *E*), stwierdzono wystąpienie efektu gradientowej modyfikacji

przenikalności elektrycznej. Ze względu na fakt, że największe zmiany stwierdzono w próbkach z cząstkami TiO₂, więc wyniki dla tego rodzaju napełniacza omówiono i przeanalizowano dokładniej w rozprawie. Wyniki dla pozostałych grup próbek umieszczono w Załączniku.

W każdym analizowanym przypadku cząstki napełniacza były naładowane ujemnie, co w końcowym efekcie powodowało wzrost przenikalności elektrycznej względnej ε_r w obszarach bliskich anodzie. Wzrost ten był tym większy, im mniejsze były rozmiary zastosowanych cząstek napełniacza oraz im wyższe było natężenie pola elektrycznego w materiale wytwarzanej próbki. Największa różnica wartości ε_r pomiędzy obszarami bliskimi anodzie i katodzie została uzyskana dla grupy próbek z dodatkiem cząstek TiO₂ o średnim rozmiarze 13 nm, przy natężeniu pola elektrycznego *E* o wartości 500 V/mm. Uzyskane wyniki wskazują, że zmiany rodzaju napełniacza oraz rozmiaru jego cząstek, a także natężenia pola *E* wpływają na wielkość uzyskanego gradientu wartości przenikalności elektrycznej.

Biorąc pod uwagę wyniki badań można stwierdzić, że metoda elektroforezy pozwala na kontrolowane kształtowanie gradientu przenikalności elektrycznej w nanokompozytach epoksydowych. Konfiguracja elektrod ma wpływ na uzyskane wartości gradientu, co może być użyteczne w projektowaniu izolacji urządzeń elektrycznych oraz kształtowaniu rozkładów pola elektrycznego wokół elektrod o większej krzywiźnie. W badanym układzie elektrod *ostrzepłaska* wartość przenikalności elektrycznej i jej gradient były zawsze największe w pobliżu *ostrza*, gdzie natężenie pola *E* było największe, natomiast w układzie elektrod *płaska-płaska* rozkład przenikalności elektrycznej był bardziej równomierny, a wartości przenikalności zmieniały się od najmniejszej przy katodzie do największej przy anodzie.

Podczas procesu elektroforezy, prąd przepływający przez próbkę generuje ciepło Joule'a, podnosząc temperaturę mieszaniny kompozytowej. Początkowo, dla mieszaniny w fazie ciekłej, zmniejsza to lepkość żywicy i zwiększa mobilność naładowanych cząstek wypełniacza. Następnie, wskutek termicznie przyspieszonego procesu utwardzania żywicy, lepkość żywicy szybko wzrasta, by ostatecznie unieruchomić cząstki napełniacza w sieciowanej strukturze polimeru bazowego. Przeprowadzone badania wykazały, że nanocząstki TiO₂ zmniejszają wartości prądu płynącego przez próbkę, co w konsekwencji ogranicza wydzielanie ciepła i nagrzewanie się kompozytu. Ze względu na stałoprądowy charakter procesu elektroforezy, powstające w próbce poddawanej jego działaniu, pole temperatury modyfikuje rozkład natężenia stałego pola elektrycznego w taki sposób, że najwyższe wartości natężenia pola E występują w bezpośrednim sąsiedztwie elektrod, co ujawniły wyniki symulacji polowych.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że elektroforeza może być zastosowana do gradientowej modyfikacji przenikalności elektrycznej nanokompozytu epoksydowego w modelowych układach izolacyjnych, nawet o stosunkowo dużym odstępie międzyelektrodowym (20 mm i więcej). W ten sposób wykazano prawdziwość drugiej z postawionych we wstępie rozprawy tez badawczych. Poprawne zaplanowanie procedury wytwarzania takich układów izolacyjnych wymaga uwzględnienia różnych czynników, materiałowych, geometrycznych i procesowych. Poszczególne czynniki mogą prowadzić do różnych, czasem przeciwnych efektów w kolejnych etapach utwardzania kompozytu. Właściwa kontrola procesu wytwarzania nanokompozytów epoksydowych, modyfikowanych gradientowo. wymaga poznania i zrozumienia wpływu różnych czynników na ich ostatecznie uzyskiwane właściwości dielektryczne.

Materiały kompozytowe o gradientowo zmodyfikowanej przenikalności elektrycznej, mają duży potencjał zastosowań we współczesnych technologiach wytwarzania układów izolacyjnych urządzeń wysokonapięciowych, pracujących przy napięciu przemiennym. Modyfikowana gradientowo przenikalność może umożliwić łagodzenie naprężeń polowych w obszarach izolacji o nierównomiernym rozkładzie pola elektrycznego. Działania takie są wymagane dla zmniejszenia prawdopodobieństwa powstawania wyładowań niezupełnych, rozwoju drzewienia elektrycznego oraz procesów przebiciowych w izolacji stałej.

Gradientowo modyfikowana przenikalność dielektryczna może redukować naprężenia elektryczne i mechaniczne na styku materiałów o różnych właściwościach dielektrycznych. Stopniowa, a nie skokowa, zmiana przenikalności elektrycznej w układach warstwowych pozwala na równomierne rozłożenie naprężeń i poprawę trwałości materiałów. Równomierny rozkład pola elektrycznego zmniejsza także lokalne gromadzenie ładunku, redukując ryzyko wystąpienia przebicia elektrycznego izolacji. Dzięki zdolności do kontrolowania lokalnej gęstości nanocząstek, a tym samym i przenikalności elektrycznej, nanokompozyty epoksydowe o strukturze gradientowej mogą stać się ważną ofertą w projektowaniu nowoczesnych, optymalizowanych, co do rozkładu pola elektrycznego, układów izolacyjnych.

Ponadto, gradientowe modyfikowanie przenikalności elektrycznej może być zastosowane przy konstruowaniu czujników i urządzeń pomiarowych, w których precyzyjna kontrola właściwości dielektrycznych w różnych obszarach czujnika lub innych elementów składowych pozwala na zwiększenie czułości i dokładności pomiarów. Na przykład, w czujnikach pojemnościowych modyfikowana przenikalność elektryczna może poprawić precyzję pomiarów poprzez równomierne rozłożenie pola elektrycznego, minimalizację wpływu zakłóceń i poprawę stabilności pracy.

7.3. Propozycje kierunków dalszych badań

Tematyka i zakres prac przedstawionych w rozprawie nie wyczerpują możliwości badawczych związanych z poznawaniem właściwości oraz ewentualnym zastosowaniem praktycznym nanokompozytów epoksydowych. W ramach dalszych badań warto podjąć prace w kilku istotnych kierunkach i aspektach, pozwalających na pełniejszą analizę różnych cech tych materiałów – elektrycznych, mechanicznych i cieplnych.

W obszarze badań właściwości elektrycznych, jednym z proponowanych obszarów badawczych jest analiza rozkładów ładunku przestrzennego w materiałach, których wybrane właściwości dielektryczne badano i analizowano w rozprawie. Uzyskanie informacji dotyczących mechanizmów gromadzenia, rozpraszania i transportu ładunków elektrycznych w tego rodzaju nanokompozytach mogłoby przyczynić się do lepszego zrozumienia procesów zachodzących w tych materiałach. W tym celu można zastosować m.in. metodę PEA (ang. *Pulsed Electro-Acoustic*), która umożliwia określenie rozkładów ładunku przestrzennego w dielektryku oraz dostarcza informacji o ich dynamice w odpowiedzi na pobudzenia elektryczne.

Kolejnym, ważnym obszarem badawczym są niewątpliwie analizy starzeniowe oraz ocena długoczasowej stabilności i odporności nanokompozytów epoksydowych na działanie czynników starzeniowych, działających indywidualnie lub synergicznie. Przeprowadzenie takich badań, nawet w warunkach przyspieszonych testów starzeniowych (np. przy podwyższonych wartościach natężenie pola E lub/i przy podwyższonej temperaturze T) wymaga jednak bardzo długiego okresu czasu i nakładu środków finansowych, biorąc pod uwagę liczbę rodzajów materiałów, które wytworzono i analizowano w badaniach, opisanych w rozprawie. Nanokompozyty epoksydowe o modyfikowanej gradientowo przenikalności elektrycznej, uzyskane metodą elektroforezy, mogą mieć duży potencjał zastosowania w procesach wytwarzania optymalizowanych konstrukcji układów izolacyjnych. Ważnym aspektem ich przyszłych badań będzie na pewno ocena wpływu zmiennych narażeń eksploatacyjnych na ich właściwości. Odpowiednio przeprowadzone testy laboratoryjne powinny umożliwiać ocenę realnej przydatności tych materiałów do zastosowań w urządzeniach wymagających wysokiej niezawodności oraz odporności na czynniki degradacyjne. Ponadto, kolejnym etapem w badaniach tych materiałów mogłaby być analiza wpływu czasu trwania procesu elektroforezy oraz, dodatkowo, zewnętrznego stałego pola magnetycznego na formowanie rozkładów gęstości nanocząstek różnego rodzaju napełniaczy w materiale kompozytowym.

Wśród proponowanych obszarów badań powinien również naleźć się obszar związany z określeniem i porównaniem wpływu różnych nanonapełniaczy na zmianę właściwości mechanicznych i cieplnych uzyskanych nanokompozytów.

Jak można zauważyć, duża grupa wyżej wymienionych propozycji, dotyczących rozszerzenia i kontynuacji badań właściwości nanokompozytów opisanych i analizowanych w niniejszej rozprawie, dotyczy badań interdyscyplinarnych, wymagających dostępu do różnych rodzajów specjalistycznej aparatury pomiarowej. Poza tym wszystkim, warto byłoby również rozszerzyć badania o analizę wpływu innych nanocząstek niż badane na właściwości nanokompozytów epoksydowych, ponieważ wyniki badań opisanych w literaturze oraz w rozprawie pokazują, że zmiany powodowane przez różne rodzaje nanocząstek nie są oczywiste i każdorazowo wymagają weryfikacji eksperymentalnej.

Bibliografia

- Abd Rahman A. B., Abd Rahman M. S., Mohd Ariffin A., et al., Investigation of BaTiO₃ and TiO₂ based nano-fillers on the space charge and electrical strength of cross-linked polyethylene (XLPE), *IEEE Int. Conf. on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, 2021.
- [2] Abdel-Gawad N.M.K., El Dein A.Z., Mansour D.E.A., et al., Experimental measurements of partial discharge activity within LDPE/TiO₂ nanocomposites, 19th Int. Middle East Power Systems Conf. (MEPCON), pp. 811-816, 2017.
- [3] Abdelmalik A.A., Ogbodo M.O., Abubakar Y.M., et al., Influence of neutron irradiation on the mechanical and dielectric properties of epoxy/ titanium oxide nanocomposite, *Radiation Physics* and Chemistry, vol. 198, 110230, pp. 1-12, 2022.
- [4] Adnan M., Abdul-Malek Z., Lau K.Y., Tahir M., Effect of titanium oxide nanofiller on the electrical properties of polypropylene nanocomposites for HVDC insulation, *IEEE Int. Conf. on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, pp. 222-225, 2021.
- [5] Adnan M.M., Tveten E.G., Glaum J., et al., Epoxy-based nanocomposites for high-voltage insulation: A Review, *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 2, 1800505, pp. 1-23, 2018.
- [6] Adohi B. J.-P., Brosseau C., Dielectric relaxation in particle-filled polymer: Influence of the filler particles and thermal treatments, *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 054108, 2009.
- [7] Alhabill F.N., Andritsch T., Vaughan A.S., The effect of resin/hardener stoichiometry on the electrical properties of silicon nitride/epoxy nanocomposites, 2016 IEEE Int. Conf. on Dielectrics (ICD), pp. 100-103, Montpellier, France, 2016.
- [8] Alsoud A., Daradkeh S.I., Al-Bashaish S.R., et al., Electrical characterization of epoxy nanocomposite under high DC voltage, *Polymers*, vol. 16(7), 963, 2024.
- [9] Altammar K. A., A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges, *Front. Microbiol.*, vol. 14:1155622, 2023.
- [10] Al-Turaif H. A., Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin, *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, no. 3, pp. 241-246, 2010.
- [11] Andritsch T., Epoxy based nanodielectrics for high voltage DC-applications synthesis, dielectric properties and space charge dynamics, Doctoral Dissertation, Technische Universiteit Delft, 2010.
- [12] Arakane T., Motchizuki T., Adachi N., et al., Space charge accumulation properties in XLPE with Carbon nano-filler, *IEEE Int. Conf. on Condition Monitoring and Diagnosis (ICCMD)*, pp. 328-331, 2012.
- [13] Ashcroft N.W., Mermin N.D., Solid State Physics, Cornell University, Harcourt College Publishers, 1976.
- [14] Awang N.A., Ahmad M.H., Abdul-Malek Z., et al., Partial discharge and breakdown strength of plasma treated nanosilica/LDPE nanocomposites, 5th International Conference on Electrical Engineering, Computer Science and Informatics (EECSI), pp. 391-394, 2018.
- [15] Bai Y., Mora-Seró I., De Angelis F., et al., Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications, *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 10095-10130, 2014.

- [16] Baker-Jarvis J., A generalized dielectric polarization evolution equation, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 7, no. 3, pp. 374-386, 2000.
- [17] Balguri P. K., Samuel D. G. H., Thumu U., A review on mechanical properties of epoxy nanocomposites, *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, part 1, pp. 436-355, 2021.
- [18] Barber P., Balasubramanian S., Anguchamy Y., et al., Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage, *Materials*, vol. 2(4), pp. 1697-1733, 2009.
- [19] Bazrgari D., Moztarzadeh F., Sabbagh-Alvani A.A., et al., Mechanical properties and tribological performance of epoxy/Al₂O₃ nanocomposite, *Ceramics International*, vol. 44, no. 1, pp. 1220-1224, 2018.
- [20] Beck R.B., Technologia krzemowa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1991.
- [21] Bendaoued A., Messaoud M., Harzallah O., et al., Nano-TiO₂ effect on thermal, rheological and structural properties of thermoplastic polypropylene nanocomposites, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 17, pp. 2313-2325, 2022.
- [22] Bharadwaja K., Rao S.S., Rao T.B., Investigation of tensile and flexural behavior of epoxy and SiO₂ composite: An experimental study, *Materials Today: Proceedings*, vol. 45, part 2, pp. 2649-2652, 2021.
- [23] Bhushan B. (ed), Springer Handbook of nanotechnology, 4th Edition, Springer, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. 2017.
- [24] Bi M., Hao Y., Zhang J., et al., Particle size effect of BaTiO₃ nanofillers on the energy storage performance of polymer nanocomposites, *Nanoscale*, vol. 9, 2017, pp. 16386-16395
- [25] Bielański A., Chemia ogólna i nieorganiczna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1975.
- [26] Bielański A., Podstawy chemii nieorganicznej. Tom 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Wydanie V, Warszawa, 2002.
- [27] Bogoslovov R.B., Hogan T.E., Roland C.M., Clarifying the molecular weight dependence of the segmental dynamics of polybutadiene, *Macromolecules*, vol. 43, pp. 2904–2909, 2010.
- [28] Bu W., Yin J., Song Y., et al, Effect of nanometer inorganic particles on DC breakdown characteristics of Al₂O₃/PI films, *IEEE 9th Int. Conf. on the Properties and Applications of Dielectric Materials*, pp. 820-822, 2009.
- [29] Burjupati N.R., Kandiban R., Parthsarathy C.A., Influence of metal oxide and metalloid nano particles on the dielectric response of HVDC cable nano dielectric, *IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, pp. 388-391, 2019.
- [30] Cao M., Li L., Hong W.B., et al., Greatly enhanced permittivity in BaTiO₃-epoxy dielectric composites with improved connectivity of ceramic phase, *Journal of Materiomics*, vol. 7, no. 1, pp. 1-7, 2021.
- [31] Cao W., Li Z., Sheng G., Jiang X., Insulating property of polypropylene nanocomposites filled with nano-MgO of different concentration, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 24, no. 3, pp. 1430-1437, 2017.
- [32] Carp O., Huisman C. L., Reller A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, pp. 33-177, 2004.
- [33] Castellon J., Nguyen H.N., Agnel S., et al., Electrical properties analysis of micro and nano composite epoxy resin materials, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 3, pp. 651-658, 2011.
- [34] Celiński Z., Materiałoznawstwo elektrotechniczne, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998.
- [35] Charcosset C., Electrophoretic mobility, in: Encyclopedia of Membranes, Springer, Berlin, 2016.

- [36] Chaudhary S., Andritsch T., Vaughan A. S., Effect of nanoparticle volume and surface characteristics on the bulk properties of epoxy nanocomposite, *IEEE 3rd Int. Conf. on Dielectrics* (*ICD*), pp. 269-272, 2020.
- [37] Chełkowski A., Fizyka dielektryków, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979.
- [38] Cherney E.A., Nanodielectrics applications today and tomorrow, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 29, no. 6, pp. 59-65, 2013.
- [39] Chi Q., Wang X., Zhao W., et al, Effect of TiO₂ size factor on the electrical properties of polyethylene matrix dielectrics, *Results in Physics*, vol. 11, pp. 52-57, 2018.
- [40] Chi S., Zhang D., Fang R., et al., Preparation and properties of polyamido-amine dendrimer/polyurushiol composite coatings by stepwise electrophoresis deposition, *Progress in Organic Coatings*, vol. 166, 106779, 2022.
- [41] Chinnathambi M., Sakthisabarimoorthi A., Jose M., Robert R., Impact of neodymium doping on the dielectric and electrical properties of CCTO synthesized by a facile sol–gel technique, *Journal* of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 32, pp. 9194-9207, 2021.
- [42] Cho J., Joshi M.S., Sun C.T., Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles, *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 13, pp. 1941-1952, 2006.
- [43] Choi Y.-M., Hwangbo S.-A., Lee T.G., Ham Y.B., Effect of particle size on the mechanical properties of TiO₂-epoxy nanocomposites, *Materials*, vol. 14(11), 2866, 2021.
- [44] Christen T., Donzel L., Greuter F., Nonlinear resistive electric field grading part 1: Theory and simulation, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 26, no. 6, pp. 47-59, 2010.
- [45] Ciuprina F., Andrei L., Stoian S., et al., Dielectric response and dynamic mechanical analysis of PHBV-TiO₂ nanocomposites, *IEEE 3rd Int. Conf. on Dielectrics (ICD)*, pp. 201-204, 2020.
- [46] Dang Z.-M., Yu Y.-F., Xu H.-P., Bai J., Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO₃/epoxy resin composites, *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 1, pp. 171-177, 2008.
- [47] Das-Gupta D., Conduction mechanisms and high-field effects in synthetic insulating polymers, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 4, no. 2, pp. 149-156, 1997.
- [48] Dąda A., Błaut P., Kuniewski M., Zydroń P., Analysis of selected dielectric properties of epoxyalumina nanocomposites cured at stepwise increasing temperatures, *Energies*, vol. 16(5), 2091, 2023.
- [49] Dąda A., Błaut P., Mikrut P., Kuniewski M., Zydroń P., Analysis of selected dielectric properties of epoxy-alumina nanocomposites conditioned at various temperatures, *PES 16 - Postępy w Elektrotechnice Stosowanej - Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna*, Kościelisko, 2022.
- [50] **Dąda A.**, Błaut P., Mikrut P., Kuniewski M., Zydroń P., Control of dielectric parameters of microand nanomodified epoxy resin using electrophoresis, *Energies*, vol. 17(5), 1095, 2024.
- [51] **Dąda A.**, Błaut P., Research on dielectric parameters of epoxy resin based nanocomposites using the impedance spectroscopy method, *Przegląd Elektrotechniczny*, R. 97, nr 12, str. 234-237, 2021.
- [52] **Dąda A.**, Błaut P., Zastosowanie nanodomieszek w materiałach izolacyjnych, *Przegląd Elektrotechniczny*, R. 99, nr 1, str. 185-189, 2023.
- [53] Diaham S., Valdez-Nava Z., Le T.T., et al, Field grading composites tailored by electrophoresis – Part 3: Application to power electronics modules encapsulation, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 28, no. 2, pp. 348-354, 2021.
- [54] Diaham S., Valdez-Nava Z., Le T.T., et al., Field grading composites tailored by electrophoresis – Part 2: Permittivity gradient in non-uniform electric field, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 28, no. 2, pp. 341-347, 2021.

- [55] Diaham S., Valdez-Nava Z., Lévêque L., et al., An original in-situ way to build field grading materials (FGM) with permittivity gradient using electrophoresis, *IEEE 2nd Int. Conf. on Dielectrics (ICD)*, 2018.
- [56] Diaham S., Valdez-Nava Z., Lévêque L., et al., Field grading composites tailored by electrophoresis – Part 1: Principle and permittivity gradient in uniform electric field, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 28, no. 2, pp. 333-340, 2021.
- [57] Dissado L.A., Fothergill J.C., Electrical degradation and breakdown in polymers, IEE Materials and Devices Series 9, Peter Peregrinus Ltd, London, UK, 1992.
- [58] Dong J., Shao Z., Wang Y., et al., Effect of temperature gradient on space charge behavior in epoxy resin and its nanocomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 24, no. 3, pp. 1537-1546, 2017.
- [59] Drakopoulos S.X., Patsidis A.C., Psarras G.C., Epoxy-based/BaTiO₃ nanodielectrics: relaxation dynamics, charge transport and energy storage, *Materials Research Bulletin*, vol. 145, 111537, 2022.
- [60] Dutkiewicz E.T., Fizykochemia powierzchni, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998.
- [61] Elanseralathan K., Ramalakshmi R., Karthikeyan R., et al., Effect of secondary insulation on breakdown using polymer nano-composites, *3rd Int. Conf. on Electrical Energy Systems (ICEES)*, pp. 298-301, 2016.
- [62] Ellis B., Chemistry and technology of epoxy resins, Springer Science+Business Media, Dordrecht, The Netherlands, 1993.
- [63] Eloundou J.P., Dipolar relaxations in an epoxy–amine system, *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 431-438, 2022.
- [64] Eoll C.K., Theory of stress distribution in insulation of high-voltage DC cables Part II, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. El-10, no. 2, pp. 49-54, 1975.
- [65] Fan B.-H., Zha J.-W., Wang D.-R., et al., Preparation and dielectric behaviors of thermoplastic and thermosetting polymer nanocomposite films containing BaTiO₃ nanoparticles with different diameters, *Composites Science and Technology*, vol. 80, pp. 66-72, 2013.
- [66] Fava R.A., Horsfield A.E., The interpretation of electrical resistivity measurements during epoxy resin cure, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 1, no. 1, 1968.
- [67] Florkowska B., Diagnostyka wysokonapięciowych układów izolacyjnych urządzeń elektroenergetycznych, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2016.
- [68] Florkowska B., Florkowski M., Włodek R., Zydroń P., Mechanizmy, pomiary i analiza wyładowań niezupełnych w diagnostyce układów izolacyjnych wysokiego napięcia, Instytut Podstawowych Problemów Techniki. Polska Akademia Nauk, Wydanie I, Warszawa, 2001.
- [69] Florkowska B., Furgał J., Zydroń P., Inżynieria materiałowa w elektrotechnice. Laboratorium, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2012.
- [70] Florkowska B., Zydroń P., Wybrane metody badań i analizy stanu materiałów i układów izolacyjnych wysokiego napięcia, *Przegląd Elektrotechniczny*, nr 3, pp. 88-91, 2007.
- [71] Florkowski M., Charge dynamics of partial discharges explored applying a chopped sequence, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences*, vol. 69(5), e138817, 2021.
- [72] Fréchette M. F., Vijh A., Utracki L., et al., Nanodielectrics. A universal panacea for solving all electrical insulation problems?, 10th IEEE Int. Conf. on Solid Dielectrics (ICSD), pp. 130-158, 2010.
- [73] Fréchette M., Preda I., Castellon J., et al., Polymer composites with a large nanofiller content: a case study involving epoxy, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 21, no. 2, pp. 434-443, 2014.

- [74] Fréchette M.F., What are nanodielectrics?, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 29, no. 6, pp. 8-11, 2013.
- [75] Goyat M.S., Hooda A., Gupta T.K., et al., Role of non-functionalized oxide nanoparticles on mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy nanocomposites, *Ceramics International*, vol. 47, no. 16, pp. 22316-22344, 2021.
- [76] Górnicka B., Izolacja z nanokompozytów polimerowych w zastosowaniu do silników elektrycznych niskiego napięcia, Prace Instytutu Elektrotechniki, Zeszyt 254, 2012.
- [77] Grabowska E., Otrzymywanie nowych fotokatalizatorów o podwyższonej aktywności w świetle UV oraz VIS, Praca doktorska, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2011
- [78] Grzechowiak J., Wereszczako-Zielińska I., Kataliza w ochronie środowiska zastosowanie TiO₂, *Przemysł Chemiczny*, vol. 79, no. 8, pp. 263-266, 2000.
- [79] Gupta R., Badel B., Gupta P., et al., Flexible low-density polyethylene–BaTiO₃ nanoparticle composites for monitoring leakage current in high-tension equipment, ACS Applied Nano Materials, vol. 4, no. 3, pp. 2413-2422, 2021.
- [80] Hanai T., Dielectric Theory of the Interfacial Polarization of Two-Phase Mixtures, *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, vol. 39, no. 6, pp. 341-367, 1962.
- [81] Hanani Z., Mezzane D., Amjoud M., et al., The paradigm of the filler's dielectric permittivity and aspect ratio in high-*k* polymer nanocomposites for energy storage applications, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 10, no. 30, pp. 10823-10831, 2022.
- [82] Hanaor D.A.H., Sorrell C.C., Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 855-874, 2011.
- [83] Hassan S., Microchip electrophoresis *Encyclopedia*, vol. 1(1), Section Chemistry, pp. 30-41, 2020.
- [84] Henczok G., Relaksacje migracyjne w ciałach stałych, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2011.
- [85] Henk P.O., Kortsen T.W., Kvarts T., Increasing the electrical discharge endurance of acid anhydride cured DGEBA epoxy resin by dispersion of nanoparticle silica, *High Performance Polymers*, vol. 11, no. 3, 1999, pp. 281-296
- [86] Hidinger T., Brockschmdt M., Gröppel P., et al., Improved generator performance with a nanocomposite high voltage insulation system for stator windings - A status report, CIGRE Paper A1-109, 2016.
- [87] Hołysz L., Wyznaczanie punktu ładunku zerowego Al₂O₃. Zjawiska elektryczne na granicy faz, Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Ćwiczenie nr II, Lublin, http://www.katedrachf.umcs.lublin.pl/cwiczenia/cw-ii.pdf, [dostęp: 16.01.2024].
- [88] Hornak J., Kubes T., Trnka P., Effect of nanometric oxides on dielectric and mechanical properties of epoxy resin, *Int. Conf. on Diagnostics in Electrical Engineering (Diagnostika)*, 2020.
- [89] Hu W., Polymer physics A molecular approach, Springer-Verlag, Wien, 2013.
- [90] Huang C., Qian X., Yang R., Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites, Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 132, pp. 1-22, 2018.
- [91] Huang X., Tanaka T., Polymer composites for electrical engineering, Wiley IEEE Press, Hoboken, NJ, Chichester, 2022.
- [92] Huang X., Zheng Y., Jiang P., Yin Y., Influence of nanoparticle surface treatment on the electrical properties of cycloaliphatic epoxy nanocomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, no. 2, pp. 635-643, 2010.

- [93] Iorga C., Compartmental analysis of dielectric absorption in capacitors, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 7, no. 5, pp. 187-192, 2000.
- [94] Iwamoto M., Maxwell-Wagner Effect, in: Encyclopedia of Nanotechnology, Springer, 2015.
- [95] Jabbari A.H., Sedighi M., Investigation of electromagnetic and mechanical stirring sequence effects on production of magnesium matrix nanocomposite, *International Journal of Metalcasting*, vol. 14, pp. 489-504, 2020.
- [96] Jia Y., Yang J., Dong W., et al., The dielectric properties and thermal conductivities of epoxy composites reinforced by titanium dioxide, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 32, pp. 1206-1212, 2021.
- [97] Jiabei Z., Ming Q., Hongjie Z., Yongqing Z., Dielectric properties of TiO₂/Epoxy nanocomposites in liquid nitrogen environment, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, vol. 423, pp. 1-6, 2018.
- [98] Jiang P., Yu J., Huang X., Influence of interface chemistry on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites, *IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, pp. 621-624, 2015.
- [99] Jungang G., Shigang S., Yangfang L., Deling L., Curing kinetics and thermal property characterization of bisphenol-F epoxy resin and DDS system, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 53, no. 4, 2004.
- [100] Jurczyk M., Nanomateriały. Wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2001.
- [101] Kaihao J., Donghe D., Richang X., et al., Study on dielectric structure and space charge behavior of XLPE/SiO₂ nanocomposites, 12th Int. Conf. on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), pp. 921-924, 2018.
- [102] Karunarathna P., Chithradewa K., Kumara S., et al., Study on dielectric properties of epoxy resin nanocomposites, *Int. Symp. on Advanced Electrical and Communication Technologies (ISAECT)*, 2019
- [103] Kasza T., Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO₂ na podłożu ceramicznym, Praca doktorska, Zakład Chemii Fizycznej, Politechnika Krakowska, Kraków, 2007
- [104] Kawałko A., Synteza i właściwości fizykochemiczne układu SiO₂-SnO₂ otrzymanego metodą zolżel w środowisku bezwodnym, Praca doktorska, Zakład Chemii Koordynacyjnej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, 2012.
- [105] Khan M.Z., Wang F., Li J., et al., AC breakdown strength and volume resistivity characteristics of epoxy resin composite with surface modified alumina nanoparticles, *IEEE Int. Conf. on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, 2018.
- [106] Kida Y., Sankawa R., Takahashi K., et al., Improved method for evaluation of dielectric breakdown strength of epoxy / silica nanocomposite thin films, *Int. Symp. on Electrical Insulating Materials (ISEIM)*, pp. 297- 300, 2020.
- [107] Kim J., Park C.H., Partial discharge detection based on anomaly pattern detection, *Energies*, vol. 13(20), 5444, 2020.
- [108] Kinoshita K., Yamaji A., Grain-size effects on dielectric properties in barium-titanate ceramics, *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 371-373, 1976.
- [109] Kisza A., Elektrochemia II. Elektrodyka, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [110] Kochetov R., Andritsch T., Morshuis P.H.F., Smit J.J., Anomalous behaviour of the dielectric spectroscopy response of nanocomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 1, pp. 107-117, 2012.

- [111] Koshiba K., Iizuka T., Tanaka T., et al., Analysis of discharge erosion processes in epoxy silica nanocomposite, *Int. Symp. on Electrical Insulating Materials (ISEIM)*, pp. 95-98, 2020.
- [112] Kozako M., Yamano S., Kido R., et al., Preparation and preliminary characteristic evaluation of epoxy/alumina nanocomposites, *Proc. 2005 Int. Symp. on Electrical Insulating Materials* (*ISEIM*), pp. 231-234, 2005.
- [113] Kremer F., Schönhals A., Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [114] Küchler F., Lötscher E.R., Färber R., Franck C.M., Polarization-depolarization current (PDC) measurements for volume and surface resistivity analysis of polymeric materials, *IEEE Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, pp. 17-22, 2021.
- [115] Kúdelčík J., Jahoda E., Hornak J., et al., Partial discharges and dielectric parameters of epoxy resin filled with nanoparticles, *19th Int. Sci. Conf. on Electric Power Engineering (EPE)*, 2018.
- [116] Kumar K., Ghosh P.K., Kumar A., Improving mechanical and thermal properties of TiO₂-epoxy nanocomposite, *Composites Part B: Engineering*, vol. 97, pp. 353-360, 2016.
- [117] Kuo D.-H., Chang C.-C., Su T.-Y., et al., Dielectric behaviours of multi-doped BaTiO₃/epoxy composites, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 9, pp. 1171-1177, 2001.
- [118] Kurimoto M., Ozaki H., Sawada T., et al., FEM simulation of local field enhancement close to lamination interface of permittivity-graded material, *Electronics and Communications in Japan*, vol. 101, no. 6, pp. 1-10, 2018.
- [119] Kurimoto M., Umemoto T., Yoshida S., et al., Breakdown strength of TiO₂/epoxy nanocomposites using centrifugation agglomerate removal, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 28, no. 1, pp. 74-81, 2021.
- [120] Kuruvilla S.P., Renukappa N.M., Sundara Rajan J., Development of epoxy with nano and micro fillers for core insulation of composite insulators, *Int. Conf. on High Voltage Engineering and Technology (ICHVET)*, 2019.
- [121] Langier B., Pietrzak A., Ocena wybranych właściwości kompozytów fotokatalitycznych, Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, vol. 1(19), pp. 15-20, 2017.
- [122] Lau K. Y., Piah M. A. M., Polymer nanocomposites in high voltage electrical insulation perspective: a review, *Malaysian Polymer Journal*, vol. 6, no. 1, pp. 58-69, 2011.
- [123] Lau K.Y., Vaughan A. S., Chen G., Nanodielectrics: opportunities and challenges, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 31, no. 4, pp. 45-5, 2015.
- [124] Lazanas A.C., Prodromidis M.I., Electrochemical impedance spectroscopy A tutorial, ACS Measurement Science Au, vol. 3, no. 3 pp. 162-193, 2023.
- [125] Lee H. L, The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring, Lambient Technologies, Cambridge, 2017.
- [126] Lepich M., Analiza charakterystyk czasowych prądu depolaryzacji próbek izolacji aramidowoolejowej pod kątem oceny wpływu stopnia ich zestarzenia, *Poznan University of Technology Academic Journals*, Electrical Engineering, no. 78, pp. 121-128, 2014.
- [127] Lestrieza B., Maazouza A., Gerarda J.F. et al., Is the Maxwell–Sillars–Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core-shell particle-epoxy system?, *Polymer*, vol. 39, no. 26, pp. 6733–6742, 1998.
- [128] Lewis T. J., Interfaces and nanodielectrics are synonymous, Proc. 2004 IEEE Int. Conf. on Solid Dielectrics, Toulouse, France, 2004.
- [129] Lewis T. J., Interfaces: nanometric dielectrics, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 2, pp. 202-212, 2005.

- [130] Lewis T. J., Nanometric dielectrics, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 1, no. 5, pp. 812-825, 1994.
- [131] Lewis T.J., Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 11, no. 5, pp. 739-753, 2004.
- [132] Li G., Koch D. L., Electrophoresis in dilute polymer solutions, *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 884, A9, pp. 1-30, 2020.
- [133] Li G., Li X., Ren Y., et al., Study on partial discharge characteristics of nano-SiO₂ modified epoxy resin for 10 kV solid insulated switch-gear, *IEEE 5th Advanced Information Technology*, *Electronic and Automation Control Conference (IAEAC)*, 2021
- [134] Li J., Wang Y., Wang Y., et al., Particle aggregation state affecting insulation breakdown characteristics of epoxy/Al₂O₃ composite under temperature gradient, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 30, no. 3, pp. 1072-1079, 2023.
- [135] Li N., Tian J., Deng W., Sun H., Application of functionally graded materials for solid insulator: fabrication, optimization design, and surface flashover of prototype samples, *Applied Mechanics* and Materials, vols. 291-294, pp. 2308-2312, 2013.
- [136] Li Z., Li Q., Han Y., et al., Enhanced surface insulation strength of modified polyimide under high-frequency electric stress by fabricating the Al₂O₃/PI composite coating, *IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, 2023.
- [137] Li Z., Okamoto K., Ohki Y., Tanaka T., Effects of nano-filler addition on partial discharge resistance and dielectric breakdown strength of Micro-Al₂O₃ Epoxy composite, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, no. 3, pp. 653-661, 2010.
- [138] Liang M., Wong K. L., Electrical performance of epoxy resin filled with micro particles and nanoparticles, Energy Procedia, vol. 10, pp. 162-167, 2017.
- [139] Liang M., Wong K. L., Al-gheilani A., Effect of accelerated aging on the electrical performance of epoxy resin nanocomposite filled with SiO₂ nano particles, *Int. Symp. on Electrical Insulating Materials (ISEIM)*, pp. 247-250, 2017.
- [140] Lisowski M., Pomiary rezystywności i przenikalności elektrycznej dielektryków stałych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004.
- [141] Liu H., Sun Y., Yu Y., et al., Effect of nano-SiO₂ modification on mechanical and insulation properties of basalt fiber reinforced composites, *Polymers*, vol. 14(16), 3353, 2022.
- [142] Liu J., Wang Y., Zhang Z., et al., Investigation of the electrical properties of LDPE/SiO₂ nanocomposites under tensile condition, *IEEE Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomenon (CEIDP)*, pp. 489-492, 2017.
- [143] Liu L., Li Y., Weng L., et al., Influence of dispersion methods of inorganic powders on performance of PI/Al₂O₃ composite films, *IEEE 11th Int. Conf. on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, 2015.
- [144] Liu Z., Luo S., Chu B., Yu S., Enhanced thermomechanical and dielectric properties of the epoxy composites by incorporating SiO₂ and BaTiO₃ fillers, 23rd Int. Conf. on Electronic Packaging Technology (ICEPT), 2022.
- [145] Lyu X., Wang H., Guo Z., Peng Z., Dielectric properties of epoxy-Al₂O₃ nanocomposites, *IEEE Int. Conf. on Dielectrics (ICD)*, pp. 1081–1084, 2016.
- [146] Maffezzoli A., Trivisano A., Opalicki M., Kenny J.M., Correlation between dielectric and chemorheological properties during cure of epoxy-based composites, *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 800–808, 1994.
- [147] Mahamood R.M., Akinlabi E.T., Shukla M., Pityana S., Functionally graded material: An overview, *Proceedings of the World Congress on Engineering*, vol. III, 2012.

- [148] Majeed N.S., Salih S.M., Abdulmajeed B.A., Effect of nanoparticles on thermal conductivity of epoxy resin system, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 518, no. 6, pp. 1-9, 2019.
- [149] Mathew M.W., Ismail L.N., Sihab N., et al., Insulation properties of PMMA:TiO₂ nanodielectric film for high voltage applications, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, vol. 12, no. 2, pp. 527-533, 2018.
- [150] Mavrič A., Valant M., Cui C., Wang Z.M., Advanced applications of amorphous alumina: From nano to bulk, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 521, 119493, 2019.
- [151] Mentlík V., Michal O., Influence of SiO₂ nanoparticles and nanofibrous filler on the dielectric properties of epoxy-based composites, *Material Letters*, vol. 223, pp. 41-44, 2018.
- [152] Michal O., Mentlík V., Hornak J., Impact of ultrasonic mixing on the electrical properties of PEI/SiO₂ nanocomposites, AIP Conference Proceedings vol. 2411, no. 1, 050010, 2021.
- [153] Mikrut P., Zydroń P., Numerical modeling of PD pulses formation in a gaseous void located in XLPE insulation of a loaded HVDC cable, *Energies*, vol. 16, p. 6374, 2023.
- [154] Montanari G.C., Seri P., Karttunen M., et al., Nanocomposite polypropylene for DC cables and capacitors: A new European project, *Int. Symp. on Electrical Insulating Materials (ISEIM)*, pp. 433-436, 2017.
- [155] Moulson A.J., Herbert J. M., Electroceramics: materials, properties, applications, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [156] Müller U., Pretschuh C., Mitter R., Knappe S., Dielectric analysis as a cure monitoring system for UF particle boards, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 73, pp. 45-50, 2017.
- [157] Muneaki Kurimoto, Katsumi Kato, Masahiro Hanai, Yoshikazu Hoshina, Masafumi Takei, Hitoshi Okubo, Application of functionally graded material for reducing electric field on electrode and spacer interface, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, no. 1, 2010, pp. 256-263
- [158] Murugesh A.K., Uthayanan A., Lekakou C., Electrophoresis and orientation of multiple wall carbon nanotubes in polymer solution, *Applied Physics A*, vol. 100, pp. 135-144, 2010.
- [159] Nakamura T., Yoshimitsu T., Yokoi T., et al., Tree propagation and partial discharge phenomena of nanocomposite epoxy, *IEEE Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* (*CEIDP*), pp. 486-489, 2018.
- [160] Naoya Matsuoka, Daigo Komesu, Masafumi Mori, Masahiro Kozako, Masayuki Hikita, Shinji Ishibe, Electric field grading of gas insulated switchgears with microvaristor composites, *IEEE* 11th Int. Conf. on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), 2015, pp. 332-335
- [161] Nardi T., Mora N., Rachidi F., Leterrier Y., Graded-permittivity polymer nanocomposites as superior dielectrics, *Composites Science and Technology*, vol. 129, pp. 1-9, 2016.
- [162] National Center for Biotechnology Information, National Library of Medicine (US), PubChem Compound Summary for CID 24261, Silicon Dioxide, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silicon-Dioxide, [dostep: 21.01.2024].
- [163] Nayak R.K., Dash A., Ray B.C., Effect of epoxy modifiers (Al₂O₃/SiO₂/TiO₂) on mechanical performance of epoxy/glass fiber hybrid composites, *Procedia Materials Science*, vol. 6, pp. 1359-1364, 2014.
- [164] Nelson J.K. (ed.), Dielectric polymer nanocomposites, Springer, New York Dordrecht Heidelberg London, 2010.
- [165] Nelson J.K., Fothergill J.C., Dissado L.A., Peasgood W., Towards an understanding of nanometric dielectrics, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* (*CEIDP*), pp. 295-298, 2002.

- [166] Nguyen V.G., Thai H., Mai D.H., et al., Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, no. 1, pp. 1192-1198, 2013.
- [167] Niu L., Xu J., Yang W., et al., Study on the synergetic fire-retardant effect of nano-Sb₂O₃ in PBT matrix, *Materials*, vol. 11(7), 1060, 2018
- [168] Nogas-Ćwikiel E., Otrzymywanie proszków ceramicznych do kompozytów ceramicznopolimerowych dla detektorów piroelektrycznych, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2012.
- [169] Noorunnisa Khanam P., Al-Maadeed M.A., Mrlik M.,, Improved flexible, controlled dielectric constant material from recycled LDPE polymer composites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, pp. 8848-8855, 2016.
- [170] Nyamupangedengu C., Cornish D.R., Time-evolution phenomena of electrical tree partial discharges in magnesia, silica and alumina epoxy nanocomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 23, no. 1, pp. 85-94, 2016.
- [171] Ouyang Y., Bai L., Tian H., et al., Recent progress of thermal conductive polymer composites: Al₂O₃ fillers, properties and applications, *Composites Part A*, vol. 152, 106685, 2022.
- [172] Pandey J.C., Singh M., Dielectric polymer nanocomposites: Past advances and future prospects in electrical insulation perspective, *SPE Polymers*, vol. 2, no. 4, pp. 236-256, 2021.
- [173] Parmar A.K., Patel R.R., Dielectric properties of alumina based epoxy composites for electrical insulation, 2nd Int. Conf. on Electronics, Materials Engineering & Nano-Technology (IEMENTech), pp. 1-4, 2018.
- [174] Peters S.T., Handbook of composites, Chapman & Hall, Second Edition, 1998.
- [175] Phan T.T.M., Chu T.C., Luu V B., et al., The role of epoxy matrix occlusions within BaTiO₃ nanoparticles on the dielectric properties of functionalized BaTiO₃/epoxy nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 90, pp. 528-535, 2016.
- [176] Piątek Z., Jabłoński P., Podstawy teorii pola elektromagnetycznego, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2010.
- [177] Piconi C., Alumina, in: Comprehensive Biomaterials II, vol. 1, Chapter 1.5, Catholic University, Rome, Italy, 2017.
- [178] Pitsa D., Danikas M.G., Interfaces features in polymer nanocomposites: A review of proposed models, *Nano Brief Reports and Reviews*, vol. 6, no. 6, pp. 497-508, 2011.
- [179] Pitsa D., Vardakis G.E., Danikas M.G., Effect of nanoparticles loading on electrical tree propagation in polymer nanocomposites, *Proc. of 2011 Int. Symp. on Electrical Insulating Materials*, pp. 9-11, 2011.
- [180] Pleşa I., Noţingher P.V., Schlögl S., et al., Properties of polymer composites used in high-voltage applications, *Polymers*, vol. 8(5), 173, 2016.
- [181] Plewako J., Wyderka S., Inżynieria materiałowa dla elektryków i elektroników, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2013.
- [182] Power A.J., Remediakis I.N., Harmandaris V., Interface and interphase in polymer nanocomposites with bare and core-shell gold nanoparticles, *Polymers*, vol. 13(4), 541, 2021.
- [183] Pradeep A.D., Rameshkumar T., Review on centrifugal casting of functionally graded materials, *Materials Today: Proceedings*, vol. 45, part 2, pp. 729-734, 2021.
- [184] Pradhan M., Greijer H., Eriksson G., Unge M., Functional behaviors of electric field grading composite materials, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 23, no. 2, pp. 768-778, 2016.
- [185] Preda I., Couderc H., Fréchette M., et al., Dielectric response of various partially cured epoxy nanocomposites, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 660-663, 2011.

- [186] Preetha P., Thomas M. J., AC breakdown characteristics of epoxy nanocomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 5. pp., 1526-1534, 2011.
- [187] Prodromakis T., Papavassiliou C., Engineering the Maxwell-Wagner polarization effect, *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 15, pp. 6989-6994, 2009.
- [188] Prokurat N., Ceramiczne materiały wielowarstwowe na bazie Al₂O₃ i ZrO₂ otrzymywane metodą odlewania żelowego, Praca inżynierska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2016.
- [189] Qiang D., Chen G., Andritsch T., Influence of water absorption on dielectric properties of epoxy SiO₂ and BN nanocomposites, *IEEE Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* (*CEIDP*), pp. 439-442, 2015.
- [190] Rabenok E.V., Novikov G.F., Bogdanova L.M., et al., Temperature dependence of direct current conductivity in TiO₂/epoxy polymer dielectric nanocomposites, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 97, pp. 186-192, 2023.
- [191] Rachmawati, Kojima H., Hayakawa N., Kato K., Zebouchi N., Electric field simulation of permittivity and conductivity graded materials (ε/σ-FGM) for HVDC GIS spacers, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 28, no. 2, pp. 736-744, 2021.
- [192] Raetzke S., Kindersberger J., Role of interphase on the resistance to high-voltage arcing, on tracking and erosion of silicone/SiO₂ nanocomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, no. 2, pp. 607-614, 2010.
- [193] Raetzke S., Kindersberger J., The effect of interphase structures in nanodielectrics, *IEEJ* Nanocomposite Special Issue, vol. 26, no. 11, pp. 1044-1049, 2006.
- [194] Rahman T., Amin S., Shaukat H., et al., Effect of nano filler concentration on leakage current and partial discharge properties of epoxy nano composites, *SN Applied Sciences*, vol. 1, 1218, 2019.
- [195] Rajkonwar L., Prasath R.T.A.R., Jasper D., Roy N.K., Studies on epoxy based TiO₂ nano-filler for high voltage application, *Int. Conf. on Power, Energy, Control and Transmission Systems* (*ICPECTS*), pp. 128-132, 2018.
- [196] Raju G.G., Dielectrics in electric fields, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [197] Reed C.W., Polymer Nanodielectrics-Basic Concepts, IEEE Electr. Insul. Mag., vol. 29, no. 6, pp. 12-15, 2013.
- [198] Ren L., Qiao J., Wang C., Zheng W., et al., Role of bandgap and permittivity of nanofiller in the energy storage performance of PEI-based nanocomposites, *Materials Today Energy*, vol. 30, 101161, 2022.
- [199] Roehrich J., Analiza mechanizmów procesów degradacji w polimerowych układach izolacyjnych wysokich napięć, Praca doktorska, Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Kraków, 2013.
- [200] Rogti F., Ferhat M., Maxwell-Wagner polarization and interfacial charge at the multilayers of thermoplastic polymers, *Journal of Electrostatics*, vol. 72, no. 1, pp. 91-97, 2014.
- [201] Rudden M.N., Wilson J., Elementy fizyki ciała stałego, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1975.
- [202] Rutkowski J., Podstawy inżynierii materiałowej. Laboratorium, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2005.
- [203] Saeedi I.A., Vaughan A.S., Andritsch T., Virtanen S., The effect of curing conditions on the electrical properties of an epoxy resin, *IEEE Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, pp. 461-464, 2016.

- [204] Sahoo L., Patnaik D., Bhuyan S., Das S.N., Structural, dielectric, and impedance spectroscopy investigation of titanium dioxide electronic system, *Materials Today: Proceedings*, vol. 67, pp. 1159-1163, 2022.
- [205] Salmi M.S., Zoukrami F., Haddaoui N., Structure-properties relation in thermoplastic polymer/silica nanocomposites in presence of stearic acid as modifier agent, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 26, no. 7, pp. 604-617, 2021.
- [206] Samet M., Kallel A., Serghei A., Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of composite materials: Scaling laws and applications, *Journal of Composite Materials*, vol. 56, no. 20, pp.3197-3217, 2022.
- [207] Sarkar P., Datta S., Nicholson P.S., Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition, *Composites Part B: Engineering*, vol. 28, issues 1-2, pp. 48-56, 1997.
- [208] Schadler L., Nelson J.K., Calebrese C., et al., High temperature breakdown strength and voltage endurance characterization of nanofilled polyamideimide, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 6, pp. 2090-2101, 2012.
- [209] Schadler L.S., Nelson J.K., Polymer nanodielectrics Short history and future perspective, *Journal of Applied Physics*, vol. 128, 120902, 2020.
- [210] Senturia S.D., Sheppard Jr. N.F., Dielectric analysis of thermoset cure, *Epoxy Resins and Composites IV, Advances in Polymer Science*, vol. 80, Springer, Berlin, 1986.
- [211] Shamala K.S., Murthy L.C.S., Rao K.N., Studies on optical and dielectric properties of Al₂O₃ thin films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis method, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 106, no. 3, pp. 269-274, 2004.
- [212] Shapagina N.A., Dushik V.V., Application of electrophoretic deposition as an advanced technique of inhibited polymer films formation on metals from environmentally safe aqueous solutions of inhibited formulations, *Materials*, vol. 16(1), 19, 2023.
- [213] Sharma A., Basu S., Gupta N., Investigation of the interface in nanodielectrics using electrostatic force microscopy, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 27, no. 2, pp. 433-441, 2020.
- [214] Sharma A., Gupta N., The Effect of filler material on the interface around a nanoparticle in a nanocomposite, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 30, no. 3, pp. 1362-1364, 2023.
- [215] Shehayeb S., Electrophoretic deposition of nanoparticles for controlled optical properties, Doctoral Dissertation, Laboratoire de catalyse organométallique et chimie de coordination, Université Montpellier, Liban, 2017.
- [216] Shen Z., Wang X., Zhang T., Jia Z., In situ electric field driven assembly to construct adaptive graded permittivity BaTiO₃/epoxy resin composites for improved insulation performance, *Applied Materials Today*, vol. 20, pp. 1-1, 2020.
- [217] Shi H., Gao N., Jin H., Zhang G., Peng Z., Investigation of the effects of nano-filler on dielectric properties of epoxy based composites, *IEEE 9th Int.Conf. on the Properties and Applications of Dielectric Materials*, pp. 804-807, 2009.
- [218] Shinohara Y., Functionally Graded Material, in: Handbook of advanced ceramics. Materials, applications, processing, and properties, Chapter 11.2.4, Elsevier, Second Edition, 2013.
- [219] Shundo A., Yamamoto S., Tanaka K., Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications, *JACS Au*, vol. 2, no. 7, pp. 1522-1542, 2022.
- [220] Singh S.K., Kumar A., Singh S., et al., Investigation of thermo-mechanical properties of surface treated SiO₂/epoxy nanocomposite, *Materials Today: Proceedings*, vol. 38, part 5, pp. 2861-2865, 2021.
- [221] Singha S., Thomas M.J., Dielectric properties of epoxy nanocomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 15, no. 1, pp. 12-23, 2008.

- [222] Singha S., Thomas M.J., Dielectric properties of epoxy-Al₂O₃ nanocomposite system for packaging applications, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 373-385, 2010.
- [223] Singha S., Thomas M.J., Permittivity and tan delta characteristics of epoxy nanocomposites in the frequency range of 1 MHz - 1 GHz, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 15, no. 1, pp. 2-11, 2008.
- [224] Słota R., Dyrda G., Galbas M., Mele G., Fotokatalizatory hybrydowe z matrycą TiO₂ aktywowaną ftalocyjaninami lantanowców, *Chemik*, vol. 68, no. 4, pp. 385-387, 2014.
- [225] Słota R., Dyrda G., Szczegot K., et al., Photocatalytic activity of nano and microcrystalline TiO₂ hybrid systems involving phthalocyanine or porphyrin sensitizers, *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 10, pp. 361-366, 2011.
- [226] Słowik G., Podstawy mikroskopii elektronowej i jej wybrane zastosowania w charakterystyce katalizatorów nośnikowych, w: Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko pod redakcją Janusza Ryczkowskiego, Rozdział 12, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów, 2012.
- [227] Suchanicz J., Ferroelektryczność tytanianów, Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków, 2008.
- [228] Suematsu N.H., Sarathi R., Investigation on space charge dynamics and mechanical properties of Epoxy Alumina nanocomposites, *Materials Research Express*, vol. 7, 025037, 2020.
- [229] Suleiman A.A., Bashir N., Muhamad N.A., et al., Polarization & depolarization current (PDC) measurement in cellulose insulating materials, *Annual Report Conference on Electrical Insulation* and Dielectric Phenomena, 2013.
- [230] Sun J., Zhang P., Study on the effect of interface bonding strength on the dielectric properties of epoxy nanocomposites, *IEEE Int. Conf. on Dielectrics (ICD)*, 2016.
- [231] Swatsitang E., Niyompan A., Putjuso T., Giant dielectric, low dielectric loss, and non-ohmic properties of nanocrystalline CaCu₃Ti₄O₁₂, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, pp. 3514-3520, 2013.
- [232] Sykulski R., Zjawiska dyspersyjne i przewodnictwo elektryczne w relaksorach, multiferroikach i strukturach wielowarstwowych, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2017.
- [233] Sze S. M., Ng K. K., Physics of semiconductor devices, John Wiley & Sons, 3rd Edition, 2007.
- [234] Tajima Y.A., Crozier D., Thermokinetic modeling of an epoxy resin I. Chemoviscosity, *Polymer Engineering and Science*, vol. 24, no. 4, pp. 186-190, 1983.
- [235] Tanaka T., Interpretation of several key phenomena peculiar to nano dielectrics in terms of a multi-core model, *IEEE Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 298-301, 2006.
- [236] Tanaka T., Kozako M., Fuse N., Ohki Y., Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 12, no. 4, pp. 669-681, 2005.
- [237] Tanaka T., Bulinski A., Castellon J., et al., Dielectric properties of XLPE/SiO₂ nanocomposites based on CIGRE WG D1.24 cooperative test results, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 5, pp. 1482-1517, 2011.
- [238] Thakor S.G., Rana V.A., Vankar H.P., Pandit T.R., Dielectric spectroscopy and structural characterization of nano-filler-loaded epoxy resin, *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 11, no. 2, 2021.
- [239] Urban S., Spektroskopia dielektryczna, Zakład Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2006.

- [240] Uyor U.O., Popoola A.P.I., Popoola O.M., Aigbodion V.S., Thermal, mechanical and dielectric properties of functionalized sandwich BN-BaTiO₃-BN/polypropylene nanocomposites, *Journal* of Alloys and Compounds, vol. 894, 162405, 2022.
- [241] Wang Q., Zhu, L., Polymer nanocomposites for electrical energy storage. J. Polym. Sci. B Polym. Phys., vol. 49, pp. 1421-1429, 2011.
- [242] Wang R., Xie C., Gou B., et al., Epoxy nanocomposites with high thermal conductivity and low loss factor: Realize 3D thermal conductivity network at low content through core-shell structure and micro-nano technology, *Polymer Testing*, vol. 89, 106574, 2020.
- [243] Wang S.-J., Zha J.-W., Wu Y.-H., et al., Preparation, microstructure and properties of polyethylene/alumina nanocomposites for HVDC insulation, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 22. no. 6, pp. 3350-3356, 2015.
- [244] Wang W., Yang Y., The synergistic effects of the micro and nano particles in micro-nano composites on enhancing the resistance to electrical tree degradation, *Scientific Reports*, vol. 7(1), p. 8672, 2017.
- [245] Wang W., Li S., Correlation between trap parameters and breakdown strength of polyethylene/alumina nanocomposites, Proc. of 2014 Int. Symp. on Electrical Insulating Materials, pp. 73-76, 2014.
- [246] Wang W., Li S., Improvement of dielectric breakdown performance by surface modification in polyethylene/TiO₂ nanocomposites, Materials, vol. 12(20), 3346, 2019.
- [247] Wang Y., Li Z., Yin Y., Huang X., Dielectric characteristics of SiO₂/LDPE micro- and nanocomposites, *Int. Symp. on Electrical Insulating Materials (ISEIM 2008)*, pp. 79-82, 2008.
- [248] Wang Y., Wang L., Yuan Q., et al., Ultrahigh electric displacement and energy density in gradient layer-structured BaTiO₃/PVDF nanocomposites with an interfacial barrier effect, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, pp. 10849-10855, 2017.
- [249] Wang Y., Wu J., Yin Y., Han T., Effect of micro and nano-size boron nitride and silicon carbide on thermal properties and partial discharge resistance of silicone elastomer composite, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 27, no. 2, pp. 377-385, 2020.
- [250] Wen H., Cheng L., Jiang Y., et al., Comparative study on thermal and electrical properties of EP/SrTiO₃ and EP/BaTiO₃ nanocomposites, *IEEE Int.Conf. on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, 2020.
- [251] Weron K., Chrzan K.L., Uniwersalne prawo relaksacji dielektrycznej. Anomalna dynamika układów Złożonych, Maszyny Elektryczne Zeszyty Problemowe, nr 4, tom 116, 2017.
- [252] Wetzel B., Rosso P., Haupert F., Friedrich K., Epoxy nanocomposites fracture and toughening mechanisms, *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 37, no. 16, pp. 2375-2398, 2006.
- [253] Woodward W.H.H., Broadband dielectric spectroscopy A practical guide, in: Broadband dielectric spectroscopy: A modern analytical technique, Chapter 1, ASC Symposium Series, vol. 1375, ASC Publications, 2021.
- [254] Wu D., Wu L., Wang J., Sun Y., Zhang M., Effect of epoxy resin on the thermal behaviors and viscoelastic properties of poly(phenylene sulfide), *Materials Chemistry and Physics*, vol. 128, no. 1-2, pp. 274-282, 2011.
- [255] Wypych A., Bobowska I., Tracz M., et al., Dielectric properties and characterisation of titanium dioxide obtained by different chemistry methods, Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, pp. 1-9, 2014.
- [256] Xiang J., Zhang C., Wang S., et al., Surface corona aging of epoxy/SiO₂ nanocomposites, 2nd Int. Conf. on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE), pp. 317-320, 2019.

- [257] Xie Z., Li H., Zhang S., et al., Research on electrical properties of surface-modified nano-SiO₂/epoxy composites, *IEEE Int. Conf. on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, 2020
- [258] Xu J., Bhattacharya S., Pramanik P., Wong C.P., High dielectric constant polymer-ceramic (Epoxy varnish-barium titanate) nanocomposites at moderate filler loadings for embedded capacitors, *Journal of Electronic Materials*, vol. 35, no. 11, pp. 2009-2015, 2006.
- [259] Xu X., Chen J., Zhou J., Li B., Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites, *Advanced Materials*, vol. 30, no. 17, 1705544, 2018.
- [260] Yamano Y., Control of electrical tree at initiation stage in LDPE by mixed addition of Al₂O₃ nano-particle and azobenzoic compound, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 21, no. 1, pp. 209-214, 2014.
- [261] Yan X., Chen X., Titanium dioxide nanomaterials, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, John Wiley & Sons, 2015.
- [262] Yanashima R., Hirai N., Ohki Y., Effects of addition of MgO fillers with various sizes and coaddition of nano-sized SiO₂ fillers on the dielectric properties of epoxy resin, *Int. Symp. on Electrical Insulating Materials (ISEIM)*, pp. 650-653, 2017.
- [263] Yang D., Huang S., Ruan M., et al., Mussel inspired modification for aluminum oxide/silicone elastomer composites with largely improved thermal conductivity and low dielectric constant, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 9, pp. 3255-3262, 2018.
- [264] Yang X., Zhao X., Hu J., He J., Grading electric field in high voltage insulation using composite materials, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 34, no. 1, pp. 15-25, 2018.
- [265] Yao H.Y., Lin Y.W., Chang T.S., Dielectric Properties of BaTiO₃–epoxy nanocomposites in the microwave regime, *Polymers*, vol.13(9), 1391, 2021.
- [266] Yu S., Yu X., Lian Z., et al., Effect of nano-Al₂O₃ and micro-Al(OH)₃ co-doping on epoxy resin properties, *IEEE Int. Conf. on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, 2020.
- [267] Yuan Y., Lin J., Wang X., et al., Achieving excellent dielectric and energy storage performance in core-double-shell-structured polyetherimide nanocomposites, *Polymers*, 15(14), 3088, 2023.
- [268] Zaengl W.S., Dielectric spectroscopy in time and frequency domain for HV power equipment. I. Theoretical considerations, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 19, no. 5, pp. 5-19, 2003.
- [269] Zha X., Xing Z., Guo S., et al., Enhancement of electrical tree resistance of epoxy insulation under bipolar square wave voltage by micro-SiO₂ doping, *IEEE 4th Int. Conf. on Dielectrics* (*ICD*), pp. 638-642, 2022.
- [270] Zhang C., Mason R., Stevens G.C., Preparation, characterization and dielectric properties of epoxy and polyethylene nanocomposites, *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, vol. 126, no. 11 pp. 1105-1111, 2006.
- [271] Zhang H., Duan Y., Xie M., et al., The effects of TiO₂ nanoparticles on the temperaturedependent electrical and dielectric properties of polypropylene, *Frontiers in Energy Research*, vol. 10, 999438, 2022.
- [272] Zhang J., Ma J., Zhang L., et al., Enhanced breakdown strength and suppressed dielectric loss of polymer nanocomposites with BaTiO₃ fillers modified by fluoropolymer, *RSC Advances*, vol. 10(12), pp. 7065-7072, 2020.
- [273] Zhang J.W., Li Q.Q., Ren A., et al., Effects of atmospheric pressure on tracking failure of Epoxy/SiO₂ nanocomposite, *IEEE Int. Conf. on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices (ASEMD)*, pp. 324-325, 2015.
- [274] Zhang X., Sun X., Lv T., et al., Preparation of PI porous fiber membrane for recovering oil-paper insulation structure, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, pp. 13344-13351, 2020.

- [275] Zhang Y., Wang J., Fabrication of functionally graded porous polymer structures using thermal bonding lamination techniques, *Procedia Manufacturing*, vol. 10, pp. 866-875, 2017.
- [276] Zhao H., Li X., Zhang Y., et al., Perspective: NanoMine: A material genome approach for polymer nanocomposites analysis and design, *APL Materials*, vol. 4, no. 5, 053204, 2016.
- [277] Zheng Y.P., Zhang J.X., Li Q., et al., The influence of high content nano-Al₂O₃ on the properties of epoxy resin composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 48, pp. 384-388, 2009.
- [278] Zhong S.-L., Dang Z.-M., Zhou W.-Y., Cai H.-W., Past and future on nanodielectrics, *IET Nanodielectrics*, vol. 1, no. 1, pp. 41-47, 2018.
- [279] Zhou Y., Zhang J., Zhang R., et al., Effect of nano-Al₂O₃/epoxy resin composite on the shear strength recovery of fractured rock masses with various crack widths and SCA interfacial treatments, *Case Studies in Construction Materials*, vol. 18, e01715, 2023.
- [280] Zhou Y., Hu J., Dang B., He J., Effect of different nanoparticles on tuning electrical properties of polypropylene nanocomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 24, no. 3, pp. 1380-1389, 2017.
- [281] Zydroń P., Bonk M., Fuśnik Ł., Spektroskopia impedancyjna w badaniach właściwości ograniczników przepięć niskiego napięcia poddanych działaniu impulsowych narażeń energetycznych, Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej, nr 46, pp. 115-118, 2015.
- [282] Zydroń P., Bonk M., Roehrich J., et al., Application of the extended phase-resolved PD patterns for analysis of PD activity in epoxy resin insulation, *Progress in Applied Electrical Engineering* (*PAEE*), 2018.
- [283] Zydroń P., Roehrich J., Mikrut P., Bonk M., Wyładowania niezupełne w wybranych układach modelowych oraz analiza numeryczna warunków polowych ich powstawania, Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej, no. 57, pp. 165-170, 2017.

Karty katalogowe

- [284] Acros Organics, Titanium (IV) oxide 98.0-100.5%, Nr kat. 277370010, CAS 13463-67-7.
- [285] Alfa Aesar, Aluminum oxide, NanoArcTM, AL-0405, 99.5%, 40-50 nm APS Powder, S.A. 32-40 m²/g Al₂O₃, Nr kat. 44931, CAS 1344-28-1.
- [286] Elantas Europe, Epoxylite 235SG Trickle Impregnating Resin, Product information, Hamburg, Germany, 2007.
- [287] Keysight Technologies, Measuring insulating material resistivity using the B2985A/87A. Keysight B2985A/B2987A Electrometer/High Resistance Meter, Technical Overview, 2014.
- [288] Nanografi Nano Technology, Barium Titanate (BaTiO₃) nanopowder/nanoparticles, Purity: 99.95%, Size: 45 nm, Cubic, Nr kat. NG04MO0506, CAS 12047-27-7.
- [289] Nanografi Nano Technology, Barium Titanate (BaTiO₃) nanopowder/nanoparticles, Purity: 99.95%, Size: 90 nm, Cubic, Nr kat. NG04MO0505, CAS 12047-27-7.
- [290] Nanografi Nano Technology, Titanium dioxide (TiO₂) nanopowder/nanoparticles, Anatase, Purity: 99.55%, Size: 13 nm, Nr kat. NG04SO3501, CAS 1317-70-0.
- [291] Nanografi Nano Technology, Titanium dioxide (TiO₂) nanopowder/nanoparticles, Anatase, Purity: 99.55%, Size: 38 nm, Nr kat. NG04SO3504, CAS 1317-70-0.
- [292] Pol-Aura, Krzemu (IV) tlenek nanoproszek 99+% APS 10-20 nm, Nr kat. PA-15-1071-N, CAS 7631-86-9.

- [293] Pol-Aura, Krzemu (IV) tlenek nanoproszek 99% APS 80 nm, Nr kat. PA-15-1070-N, CAS 7631-86-9.
- [294] Sigma-Aldrich, Aluminum oxide nanopowder, <50 nm particle size (TEM), Nr kat. 544833, CAS 1344-28-1.
- [295] Sigma-Aldrich, Aluminum oxide nanopowder, 13 nm primary particle size (TEM), 99.8% Trace Metals Basis, Nr kat. 718475, CAS 1344-28-1.
- [296] Solartron Analytical, 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer. Operating Manual, Farnborough, UK, 1996.
- [297] Solartron Analytical, 1296 Dielectric Interface. Operating Manual, Farnborough, UK, 1999.

Normy

- [298] ASTM D148-20, Standard test method for dielectric breakdown voltage and dielectric strength of solid electrical insulating materials at commercial power frequencies, ASTM International, 2020.
- [299] ASTM D150-18, Standard test methods for ac loss characteristics and permittivity (dielectric constant) of solid electrical insulation, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [300] IEC 60243-1:2013, Electric strength of insulating materials Test methods Part 1: Test at power frequencies, International Electrotechnical Commission, 2013.
- [301] IEC 62631-2-1:2018, Dielectric and resistive properties of solid insulating materials-Part 2-1: Relative permittivity and dissipation factor - technical frequencies (0.1 Hz - 10 MHz) - AC methods, International Electrotechnical Commission, 2018.
- [302] IEC 62631-3-1, Dielectric and resistive properties of solid insulating materials Part 3-1: Determination of resistive properties (dc methods) - volume resistance and volume resistivity - general method, International Electrotechnical Commission, 2023.
- [303] IEC 62631-3-3, Dielectric and resistive properties of solid insulating materials Part 3-3: Determination of resistive properties (DC methods) - Insulation resistance, International Electrotechnical Commission, 2015.
- [304] PN-EN 60270:2003, Wysokonapięciowa technika probiercza Pomiary wyładowań niezupełnych, 2003.

Z Załącznik

Z.1. Próbki jednolite



Z.1.1 Dwutlenek tytanu TiO2 – prąd skrośny polaryzacji i depolaryzacji

Rys. Z.1.1. Prąd skrośny podczas polaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem TiO₂ 38 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. Z.1.2. Prąd skrośny podczas depolaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem TiO₂ 38 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu		niu Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	$I_{\rm pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{ m pol}$	I_{dep}	$I_{\rm pol}$	<i>I</i> _{dep}	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}
	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]
Czysta żywica	1,41	-0,35	1,60	-0,40	1,46	-0,38	1,49	-0,42
0,5% TiO ₂ 38 nm	1,42	-0,39	1,83	-0,52	1,50	-0,40	1,70	-0,46
1% TiO ₂ 38 nm	2,01	-0,56	2,24	-0,64	1,61	-0,43	1,84	-0,53
3% TiO ₂ 38 nm	3,81	-1,15	2,73	-0,82	1,79	-0,50	2,09	-0,59
5% TiO ₂ 38 nm	8,14	-2,62	3,51	-1,05	2,05	-0,58	2,42	-0,68

Tabela Z.1.1. Wartości prądów polaryzacji I_{pol} i depolaryzacji I_{dep} w 600 s dla próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem TiO₂ 38 nm



Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. Z.1.4. Prąd skrośny podczas depolaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem TiO₂ $< 1 \mu m$ Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

zytówych z zywiey (ерокѕуцо	wej z nano	mapenna		$J_2 < 1 \mu m$	l			
	Po wyty	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	$I_{\rm pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{\rm pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}	
	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	
Czysta żywica	1.41	-0.35	1.60	-0.40	1.46	-0.38	1 / 9	-0.42	

Tabela Z.1.2. Wartości prądów polaryzacji Ipol i depolaryzacji Idep w 600 s dla próbek kompozutowych z żywicy epoksydowej z nanonanetniaczem TiO 1

	Po wytworzeniu		60°C		130°C		180°C	
	$I_{ m pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{\rm pol}$	I_{dep}	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}	$I_{ m pol}$	$I_{\rm dep}$
	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]
Czysta żywica	1,41	-0,35	1,60	-0,40	1,46	-0,38	1,49	-0,42
0,5% TiO ₂ < 1 μm	1,62	-0,48	1,78	-0,52	1,63	-0,47	1,73	-0,47
1% TiO ₂ < 1 μ m	1,72	-0,50	1,99	-0,53	1,78	-0,48	1,80	-0,49
3% TiO ₂ < 1 μm	1,86	-0,52	2,18	-0,55	1,93	-0,49	1,93	-0,49
5% TiO ₂ < 1 μm	1,93	-0,54	2,38	-0,57	2,06	-0,50	2,06	-0,51



Z.1.2 Dwutlenek krzemu SiO₂ – prąd skrośny polaryzacji i depolaryzacji

Rys. Z.1.5. Prąd skrośny podczas polaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem SiO₂ 10-20 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. Z.1.6. Prąd skrośny podczas depolaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem SiO₂ 10-20 nm
Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

Tabela Z.1.3. Wartości prądów polaryzacji I_{pol} i depolaryzacji I_{dep} w 600 s dla prót	ek kompo-
zytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem SiO ₂ 10-20 nm	

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	I _{dep} [pA]	I _{pol} [pA]	I _{dep} [pA]	I _{pol} [pA]	I _{dep} [pA]	I _{pol} [pA]	I _{dep} [pA]	<i>I_{dep}</i> [pA]
Czysta żywica	1,41	-0,35	1,60	-0,40	1,46	-0,38	1,49	-0,42
0,5% SiO ₂ 10-20 nm	3,27	-1,14	2,51	-0,80	1,62	-0,48	1,68	-0,43
1% SiO ₂ 10-20 nm	6,80	-2,28	4,56	-1,65	1,81	-0,57	1,93	-0,51
3% SiO ₂ 10-20 nm	34,09	-7,84	16,73	-5,12	2,46	-0,79	2,42	-0,65
5% SiO ₂ 10-20 nm	147,84	-40,26	82,33	-19,96	3,90	-1,55	3,14	-0,97



Rys. Z.1.7. Prąd skrośny podczas polaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem SiO₂ 80 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. Z.1.8. Prąd skrośny podczas depolaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem SiO₂ 80 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	$I_{\rm pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{\rm pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}
	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]
Czysta żywica	1,41	-0,35	1,60	-0,40	1,46	-0,38	1,49	-0,42
0,5% SiO ₂ 80 nm	2,17	-0,81	1,80	-0,45	1,34	-0,34	1,54	-0,41
1% SiO ₂ 80 nm	3,34	-1,42	2,82	-0,74	1,40	-0,37	1,60	-0,43
3% SiO ₂ 80 nm	7,64	-2,88	6,31	-1,64	1,53	-0,41	1,68	-0,45
5% SiO ₂ 80 nm	18,05	-6,23	14,95	-3,86	1,64	-0,43	1,82	-0,43

Tabela Z.1.4. Wartości prądów polaryzacji I_{pol} i depolaryzacji I_{dep} w 600 s dla próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem SiO₂ 80 nm



Z.1.3 Tritlenek diglinu Al₂O₃ – prąd skrośny polaryzacji i depolaryzacji

Rys. Z.1.9. Prąd skrośny podczas polaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem Al₂O₃ 13 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. Z.1.10. Prąd skrośny podczas depolaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem Al₂O₃ 13 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

Tabela Z.1.5. Wartości prądów polaryzacji I_{pol} i depolaryzacji I_{dep} w 600 s dla próbek kompo-
zytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al ₂ O ₃ 13 nm

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	I _{dep} [pA]	I _{pol} [pA]	I _{dep} [pA]	I _{pol} [pA]	I _{dep} [pA]	I _{pol} [pA]	I _{dep} [pA]	<i>I_{dep}</i> [pA]
Czysta żywica	1,41	-0,35	1,60	-0,40	1,46	-0,38	1,49	-0,42
0,5% Al ₂ O ₃ 13 nm	1,43	-0,35	1,59	-0,38	1,25	-0,32	1,27	-0,31
1% Al ₂ O ₃ 13 nm	1,46	-0,38	1,88	-0,46	1,33	-0,34	1,41	-0,35
3% Al ₂ O ₃ 13 nm	1,77	-0,45	2,23	-0,57	1,41	-0,35	1,57	-0,39
5% Al ₂ O ₃ 13 nm	2,15	-0,54	2,63	-0,70	1,45	-0,36	1,75	-0,44


Rys. Z.1.11. Prąd skrośny podczas polaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem Al₂O₃ < 50 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. Z.1.12. Prąd skrośny podczas depolaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem Al₂O₃ < 50 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

Tabela Z.1.6. Wartości prądów polaryzacji I_{pol} i depolaryzacji I_{dep} w 600 s dla próbek kompo-
zytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem $Al_2O_3 < 50$ nm

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	$I_{ m pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{\rm pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}
	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]
Czysta żywica	1,41	-0,35	1,60	-0,40	1,46	-0,38	1,49	-0,42
$0,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3 < 50 \text{ nm}$	1,24	-0,31	1,54	-0,36	1,31	-0,34	1,40	-0,36
$1\% Al_2O_3 < 50 nm$	1,44	-0,36	1,87	-0,46	1,35	-0,34	1,49	-0,37
$3\% Al_2O_3 < 50 nm$	1,86	-0,46	2,56	-0,67	1,41	-0,35	1,56	-0,38
5% $Al_2O_3 < 50 \text{ nm}$	2,25	-0,61	3,18	-0,92	1,57	-0,37	1,65	-0,39



Rys. Z.1.13. Prąd skrośny podczas polaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem Al₂O₃ 40-50 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C



Rys. Z.1.14. Prąd skrośny podczas depolaryzacji próbek kompozytowych z żywicy epoksydowej, z wypełniaczem Al₂O₃ 40-50 nm Próbki: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C, c) po utwardzaniu w 130°C, d) po starzeniu w 180°C

Tabela Z.1.7. Wartości prądów polaryzacji I_{pol} i depolaryzacji I_{dep} w 600 s dla próbek kompo-
zytowych z żywicy epoksydowej z nanonapełniaczem Al ₂ O ₃ 40-50 nm

	Po wytworzeniu		Po etapie 60°C		Po etapie 130°C		Po etapie 180°C	
	$I_{ m pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{\rm pol}$	$I_{\rm dep}$	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}	$I_{ m pol}$	<i>I</i> _{dep}
	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]	[pA]
Czysta żywica	1,41	-0,35	1,60	-0,40	1,46	-0,38	1,49	-0,42
0,5% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	1,67	-0,42	1,72	-0,50	1,28	-0,32	1,53	-0,38
1% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	2,43	-0,65	2,30	-0,60	1,30	-0,34	1,62	-0,41
3% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	4,73	-1,16	3,29	-0,93	1,35	-0,36	1,77	-0,44
5% Al ₂ O ₃ 40-50 nm	10,51	-2,75	6,32	-1,40	1,40	-0,37	1,88	-0,48

Z.1.4 Procedura numeryczna – oszacowanie wartości ustalonej rezystywności skrośnej

```
% Wczytywanie danych pomiarowych z pliku Excel
Dane = xlsread('Nazwa_pliku');
i = Dane(:,4); % Prąd zarejestrowany
t = Dane(:,5); % Czas
% Parametry układu pomiarowego
d = 0.05; % Średnica elektrody wewnętrznej
g = 0.01; % Szerokość szczeliny między elektrodą pomiarową a ochronną
r = (d + g)/2; % Efektywny promień elektrody wewnetrznej
S = pi*r^2; % Powierzchnia przekroju poprzecznego elektrody
U = 1000; % Napięcie przyłożone do próbki
th = 0.001; % Grubość próbki
R = U./i; % Rezystancja skrośna
Ro = R.*(S/th); % Rezystywność skrośna
% Lokalizacja prądu polaryzacji w całym przebiegu prądu - znalezienie maksymalnej
i minimalnej wartości prądu
IndeksImax = find(i == max(i));
IndeksImin = find(i == min(i));
% Wyodrębnienie przedziału czasowego, w którym następuje proces polaryzacji
dielektryka
t1 = t(IndeksImax:IndeksImin-1); % Czas trwania procesu polaryzacji
t1 = t1 - t1(1); % Normalizacja czasu do zera
i1 = i(IndeksImax:IndeksImin-1); % Prąd skrośny w fazie polaryzacji
Ro1 = Ro(IndeksImax:IndeksImin-1); % Rezystywność skrośna w fazie polaryzacji
% Definicja funkcji modelującej wykładniczą zmianę prądu w czasie
% Model: i(t) = A + B * exp(-t/tau), gdzie:
% A - prąd ustalony (wartość końcowa),
% B - amplituda (różnica między prądem początkowym a prądem ustalonym),
% tau - stała czasowa opisująca tempo spadku prądu w czasie
fun = @(x, xdata) x(1) + x(2).*exp(-(xdata)./x(3));
% Początkowe wartości parametrów dopasowania [A, B, tau]
x0 = [10*1e-12, 20*1e-12, 270];
% Zastosowanie algorytmu Levenberga-Marquardta do procedury dopasowania krzywej
options = optimoptions('lsqcurvefit','Algorithm','levenberg-marquardt');
1b = [];
ub = [];
% Dopasowanie modelu wykładniczego do danych pomiarowych
p_opt = lsqcurvefit(fun, x0, t1, i1, lb, ub, options);
% Wyznaczenie wartości prądu ustalonego oraz odpowiadającej mu rezystywności
i_u = p_opt(1) % Prąd skrośny ustalony
R u = U/i u; % Rezystancja ustalona
Ro_u = R_u*(S/th) % Rezystywność skrośna ustalona
% Zdefiniowanie przedziału czasowego dla oszacowania długoterminowej wartości
rezystywności
t2 = t1(end):6e-5:3000; % Przedział czasowy od końca punktów pomiarowych do 3000 s
t3 = [t1; t2(2:end)']; % Połączenie przedziałów czasowych
```

```
% Obliczenie wartości prądu i rezystywności dla wydłużonego przedziału czasowego
i_lsqcurvefit = fun(p_opt, t3); % Prąd oszacowany metodą dopasowania krzywej
R_lsqcurvefit = U./i_lsqcurvefit; % Rezystancja oszacowana
Ro_lsqcurvefit = R_lsqcurvefit.*(S/th); % Rezystywność oszacowana
% Wizualizacja wyników
% Wykres prądu skrośnego w funkcji czasu dla rzeczywistych danych i modelu
dopasowanego
figure;
semilogy(t1, i1); % Wykres rzeczywistych danych pomiarowych prądu skrośnego
hold on;
semilogy(t3, i_lsqcurvefit, '-k'); % Wykres oszacowanego prądu metodą Levenberga-
Marquardta
xlabel('Czas [s]')
ylabel('Prąd skrośny [A]')
hold off;
% Wykres rezystywności skrośnej w funkcji czasu dla rzeczywistych danych i modelu
dopasowanego
figure;
plot(t1, Ro1) % Wykres rzeczywistych danych pomiarowych rezystywności skośnej
hold on
plot(t3, Ro_lsqcurvefit, '-k'); % Wykres oszacowanej rezystywności metodą
Levenberga-Marquardta
xlabel('Czas [s]')
ylabel('Rezystywność skrośna \rho v [\Omegam]')
hold off;
```

Z.2. Próbki gradientowe



Z.2.1 Dwutlenek krzemu SiO₂ – układ elektrod *płaska-płaska*





Rys. Z.2.2 Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 10-20 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

E _{śr} , V/mm	V/mm 500		250		125	0		
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	4,69/23,6%	0,0196	4,46/17,6%	0,0172	4,20/10,6%	0,0156		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	3,82/0,7%	0,0136	3,83/1,1%	0,0136	3,84/1,2%	0,0136	3,79	0,0135
Obszar: ③, ⑥, ⑨	3,56/-6,2%	0,0117	3,66/-3,6%	0,0121	3,74/-1,3%	0,0126		

Tabela Z.2.1. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 10-20 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*



Rys. Z.2.3. Charakterystyki stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 80 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*. Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm



Rys. Z.2.4. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 80 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

E _{śr} , V/mm	E _{śr} , V/mm 500		250	250		125		
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	3,98/15,1%	0,0102	3,79/9,7%	0,0088	3,61/4,4%	0,0076		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	3,47/0,4%	0,0069	3,46/0,3%	0,0070	3,45/0,0%	0,0068	3,45	0,0067
Obszar: ③, ⑥, ⑨	3,35/-2,9%	0,0061	3,38/-2,1%	0,0064	3,41/-1,3%	0,0066		

Tabela Z.2.2. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tgó przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 80 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*



Z.2.2 Dwutlenek krzemu SiO₂ – układ elektrod ostrze-płaska





Rys. Z.2.6. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 10-20 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*. Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

Eśr, V/mm	500		250	250		125		
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	٤r	tgδ
Obszar: ①, ⑦	4,25/11,6%	0,0164	4,12/8,2%	0,0155	3,99/4,8%	0,0150		
Obszar: ②, ⑧	3,79/-0,5%	0,0134	3,78/-0,7%	0,0135	3,81/0,1%	0,0136		
Obszar: ③, ⑨	3,66/-3,9%	0,0124	3,70/-2,8%	0,0128	3,77/-1,0%	0,0130	3.81	0.0135
Obszar: ④	4,83/26,8%	0,0213	4,55/19,5%	0,0188	4,29/12,7%	0,0171	5,01	0,0155
Obszar: ⑤	3,82/0,3%	0,0139	3,81/0,1%	0,0138	3,82/0,3%	0,0138	-	
Obszar: ©	3,58/-6,0%	0,0120	3,66/-3,9%	0,0123	3,74/-1,7%	0,0123	-	

Tabela Z.2.3. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 10-20 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*



Rys. Z.2.7. Charakterystyki stałej dielektrycznej ε_r(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 80 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm



Rys. Z.2.8. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 80 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

Eśr, V/mm	500		250	250		125		
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	٤r	tgδ
Obszar: ①, ⑦	3,74/8,3%	0,0087	3,65/5,7%	0,0080	3,56/2,9%	0,0074		
Obszar: ②, ⑧	3,46/0,3%	0,0067	3,46/0,2%	0,0067	3,45/0,0%	0,0067		
Obszar: ③, ⑨	3,42/-0,9%	0,0063	3,43/-0,7%	0,0064	3,44/-0,3%	0,0065	3 45	0.0067
Obszar: ④	4,03/16,8%	0,0111	3,83/10,9%	0,0096	3,66/5,8%	0,0081	- 3,43	0,0007
Obszar: ⑤	3,50/1,2%	0,0071	3,48/0,9%	0,0070	3,47/0,4%	0,0069	-	
Obszar: ©	3,40/-1,7%	0,0061	3,41/-1,3%	0,0063	3,44/-0,5%	0,0064	-	

Tabela Z.2.4. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tgó przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 5 wt% SiO₂ 80 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*



Z.2.3 Tritlenek diglinu Al₂O₃ – układ elektrod *płaska-płaska*





Rys. Z.2.10. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% Al₂O₃ 13 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

Esr, V/mm	<i>E</i> _{śr} , V/mm 500		250		125	0		
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	4,67/17,9%	0,0082	4,39/10,8%	0,0076	4,14/4,5%	0,0071		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	3,97/0,2%	0,0067	3,97/0,1%	0,0066	3,96/0,0%	0,0068	3,96	0,0067
Obszar: 3, 6, 9	3,83/-3,4%	0,0064	3,87/-2,2%	0,0063	3,92/-1,0%	0,0065		

Tabela Z.2.5. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% Al₂O₃ 13 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*







Rys. Z.2.12. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% Al₂O₃ < 50 nm nm w układzie elektrod *płaska-płaska*. Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

Eśr, V/mm	mm 500		250	250		125		
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	εr /Δε	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	4,45/15,5%	0,0082	4,25/10,3%	0,0074	4,01/4,2%	0,0065		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	3,85/-0,1%	0,0061	3,85/0,1%	0,0061	3,86/0,1%	0,0061	3,85	0,0061
Obszar: 3, 6, 9	3,75/-2,5%	0,0057	3,78/-1,9%	0,0059	3,82/-0,7%	0,0059		

Tabela Z.2.6. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% Al₂O₃ < 50 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*



Z.2.4 Tritlenek diglinu Al₂O₃ – układ elektrod ostrze-płaska





Rys. Z.2.14. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% Al₂O₃ 13 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

<i>E</i> _{śr} , V/mm 500			250		125	0		
Parametr	εr /Δε	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	Er	tgδ
Obszar: ①, ⑦	4,33/9,4%	0,0076	4,22/6,5%	0,0075	4,08/3,0%	0,0072		
Obszar: ②, ⑧	3,96/0,1%	0,0067	3,96/-0,1%	0,0067	3,96/0,0%	0,0068		
Obszar: ③, ⑨	3,90/-1,6%	0,0064	3,92/-1,1%	0,0065	3,94/-0,5%	0,0066	3.96	0.0067
Obszar: ④	4,75/19,9%	0,0086	4,45/12,4%	0,0081	4,19/5,8%	0,0075	5,90	0,0007
Obszar: ⑤	4,01/1,2%	0,0070	3,98/0,5%	0,0070	3,98/0,5%	0,0069		
Obszar: ©	3,86/-2,5%	0,0062	3,89/-1,8%	0,0064	3,93/-0,9%	0,0065	_	

Tabela Z.2.7. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tgó przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% Al₂O₃ 13 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*







Rys. Z.2.16. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% Al₂O₃ < 50 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

E _{śr} , V/mm			250		125	0		
Parametr	εr /Δε	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	Er	tgδ
Obszar: ①, ⑦	4,17/8,3%	0,0072	4,07/5,7%	0,0069	3,97/3,0%	0,0067		
Obszar: ②, ⑧	3,85/0,1%	0,0061	3,85/0,1%	0,0061	3,85/0,1%	0,0063		
Obszar: ③, ⑨	3,81/-1,0%	0,0058	3,82/-0,7%	0,0059	3,84/-0,3%	0,0060	2.85	0.0061
Obszar: ④	4,52/17,4%	0,0087	4,29/11,5%	0,0079	4,09/6,3%	0,0072	5,65	0,0001
Obszar: ⑤	3,90/1,2%	0,0064	3,87/0,5%	0,0063	3,88/0,7%	0,0063		
Obszar: ©	3,77/-2,0%	0,0056	3,80/-1,4%	0,0058	3,83/-0,6%	0,0059		

Tabela Z.2.8. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz $tg\delta$ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% Al₂O₃ < 50 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*



Z.2.5 Tytanian baru BaTiO₃ – układ elektrod płaska-płaska





Rys. Z.2.18. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% BaTiO₃ 45 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

E _{śr} , V/mm	500		250		125		0	
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	5,42/15,0%	0,0096	5,17/9,8%	0,0082	4,90/3,9%	0,0072		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	4,73/0,3%	0,0063	4,71/-0,1%	0,0062	4,72/0,1%	0,0062	4,71	0,0062
Obszar: 3, 6, 9	4,60/-2,5%	0,0057	4,63/-1,7%	0,0058	4,68/-0,8%	0,0059	-	

Tabela Z.2.9. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tgó przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% BaTiO₃ 45 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*







Rys. Z.2.20. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% BaTiO₃ 90 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

Eśr, V/mm	500		250		125		0	
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ④, ⑦	4,90/10,5%	0,0092	4,71/6,1%	0,0079	4,53/2,1%	0,0068		
Obszar: ②, ⑤, ⑧	4,44/0,2%	0,0061	4,44/0,0%	0,0061	4,44/0,1%	0,0061	4,44	0,0061
Obszar: 3, 6, 9	4,33/-2,3%	0,0056	4,37/-1,4%	0,0057	4,41/-0,7%	0,0058		

Tabela Z.2.10. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tgó przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% BaTiO₃ 90 nm w układzie elektrod *płaska-płaska*



Z.2.6 Tytanian baru BaTiO₃ – układ elektrod ostrze-płaska





Rys. Z.2.22. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych tgδ(*f*) dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% BaTiO₃ 45 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*.
Natężenie średnie pola *E* w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

<i>E</i> _{śr} , V/mm 500		250		125		0		
Parametr	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	8r	tgδ
Obszar: ①, ⑦	5,11/8,3%	0,0082	5,00/6,1%	0,0075	4,86/3,1%	0,0070		
Obszar: ②, ⑧	4,72/0,2%	0,0062	4,72/0,2%	0,0062	4,72/0,1%	0,0062		
Obszar: ③, ⑨	4,67/-1,0%	0,0059	4,68/-0,6%	0,0060	4,70/-0,3%	0,0061	4,71	0,0062
Obszar: ④	5,54/17,4%	0,0106	5,25/11,4%	0,0090	5,00/6,2%	0,0079		
Obszar: ⑤	4,76/1,0%	0,0064	4,76/1,0%	0,0062	4,74/0,5%	0,0064		
Obszar: ©	4,63/-1,7%	0,0057	4,66/-1,2%	0,0058	4,68/-0,6%	0,0059		

Tabela Z.2.11. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% BaTiO₃ 45 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*









Eśr, V/mm	500		250		125		0	
Parametr	εr /Δε	tgδ	εr /Δε	tgδ	$\epsilon_r / \Delta \epsilon$	tgδ	Er	tgδ
Obszar: ①, ⑦	4,69/5,8%	0,0077	4,59/3,5%	0,0072	4,52/1,9%	0,0068		
Obszar: ②, ⑧	4,44/0,1%	0,0062	4,44/0,2%	0,0061	4,44/0,0%	0,0061		
Obszar: ③, ⑨	4,39/-1,0%	0,0058	4,41/-0,6%	0,0058	4,43/-0,2%	0,0059	- 4,44	0,0061
Obszar: ④	5,01/13,0%	0,0099	4,79/8,0%	0,0086	4,61/4,0%	0,0075		
Obszar: ⑤	4,47/0,7%	0,0064	4,46/0,6%	0,0063	4,45/0,4%	0,0062		
Obszar: ©	4,37/-1,6%	0,0055	4,39/-1,1%	0,0057	4,41/-0,5%	0,0059		

Tabela Z.2.12. Średnie wartości $\varepsilon_r /\Delta \varepsilon_r$ oraz tg δ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% BaTiO₃ 90 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*