



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

**DYSCYPLINA AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA, ELEKTROTECHNIKA
I TECHNOLOGIE KOSMICZNE**

AUTOREFERAT ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

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

Autorka: mgr inż. Anna Dąda

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Paweł Zydrón

Promotor pomocniczy: 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**

Kraków, 2025

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 określenie 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 TiO_2 , SiO_2 oraz Al_2O_3 o różnych rozmiarach i procentowych zawartościach wagowych (0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% i 5 wt%). Próbki poddano procesom utwardzania i starzenia cieplnego (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 $\tan\delta$ 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 przeciwny.

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 (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , BaTiO_3), o różnych rozmiarach nanocząstek, przy dwóch konfiguracjach elektrod (*plaska-plaska* oraz *ostrze-plaska*) 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 nanokompozytu 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.

Spis treści

1. Kontekst i motywacja badań	4
2. Tezy i cele naukowe rozprawy	5
3. Zakres rozprawy	7
4. Wytwarzanie próbek i procedura badawcza	8
4.1. Nanokompozyty jednorodne	8
4.2. Nanokompozyty gradientowe, modyfikowane elektroforetycznie.....	9
5. Ważniejsze wyniki pracy	13
5.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych	13
5.2. Badania próbek nanokompozytów gradientowych, modyfikowanych elektroforetycznie.....	23
6. Wnioski i podsumowanie	29
6.1. Modyfikacja właściwości nanokompozytów jednorodnych	29
6.2. Nanokompozyty gradientowe, modyfikowane elektroforetycznie.....	33
7. Bibliografia	35

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 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 spełniających 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* [18]. 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.

Interesującym kierunkiem badań jest domieszkowanie bazowej matrycy polimerowej cząstkami o rozmiarach rzędu nanometrów. Prowadzone badania jednoznacznie wskazują, że dla *nanokompozytów* możliwe jest uzyskanie właściwości korzystniejszych niż dla polimerów niemodyfikowanych lub modyfikowanych mikronapełniaczami [15, 22]. 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 jest obszarem granicznym pomiędzy cząstką nanowypełniacza a matrycą polimerową. Może ona powodować zmianę składu chemicznego, zmianę ruchliwości łańcucha polimeru (przede wszystkim łańcuchów bocznych), stopnia utwardzenia lub krystaliczności [23, 24, 32].

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 [22, 24]. Wskazuje się, że technologia nanokompozytów może przynieść wiele korzyści w zakresie właściwości dielektrycznych przyczyniając się m.in. do ograniczania obecności ładunków przestrzennych [36], zwiększania przenikalności elektrycznej dla

zastosowań magazynowania energii [17], poprawy przewodności cieplnej [34], wzrostu odporności na wyładowania niezupełne [25] czy wytrzymałości materiału na przebicie [20].

Szczególnym rodzajem materiałów kompozytowych są *funkcjonalne materiały gradientowe* FGM (ang. *Functionally Graded Materials*) [29]. 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 krzywiznie (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 [13, 35]. 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, przedstawiona rozprawa doktorska 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.

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 kilkustopniowego 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 (TiO_2 , SiO_2 i Al_2O_3) 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 (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 lub BaTiO_3) 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.

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 nanowypełnierzami 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", zawiera analizę wyników 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.

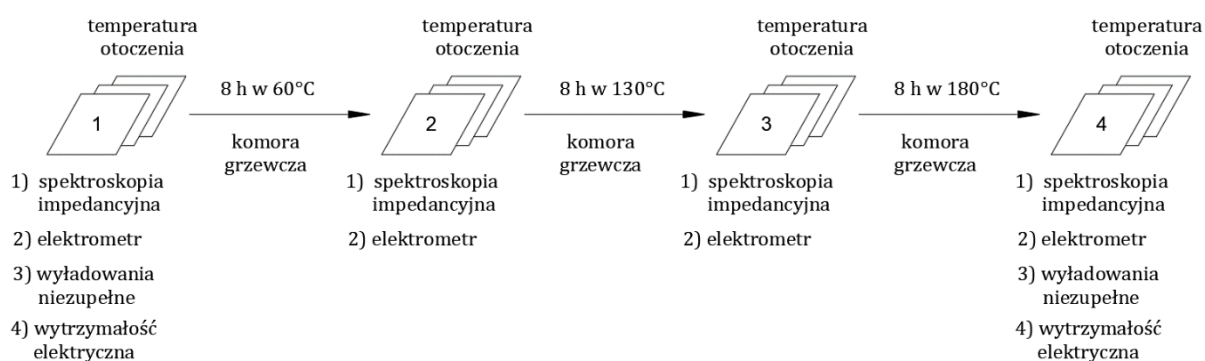
Rozdział 7, "Wnioski końcowe i kierunki dalszych prac", opiera się na uzyskanych wynikach badań, przedstawiając ich znaczenie zarówno w aspekcie teoretycznym, jak i dotyczącym potencjału zastosowań praktycznych. Wskazano w nim również proponowane kierunki dalszych badań, rozwijających zakres tych, które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

4. Wytwarzanie próbek i procedura badawcza

4.1. Nanokompozyty jednorodne

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. Mieszaninę nanokompozytową wytwarzano stosując metodę bezpośredniego mieszania w oparciu o procedury zastosowane w badaniach, których wyniki przedstawiono w publikacjach [4, 16, 21] 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.

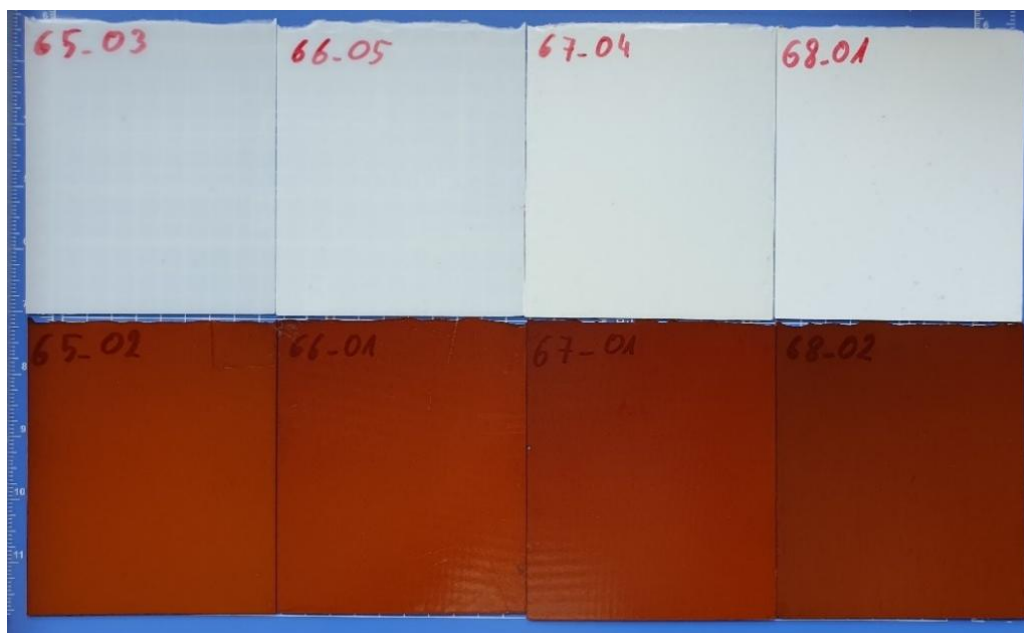
Próbki jednorodne wykonywano dodając do żywicy epoksydowej poszczególne nanoprozski, o określonej procentowo zawartości wagowej: 0,5 wt%, 1 wt%, 3 wt% oraz 5 wt%. Ogółem, dla potrzeb badań, wytworzono 33 zestawy próbek nanokompozytowych o wymiarach 100 mm × 100 mm × 1 mm, przy czym każdy zestaw zawierał przynajmniej 3 próbki tego samego rodzaju. Każdy zestaw próbek poddano 3-etapowemu cyklowi temperaturowemu (rys. 4.1). 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. 4.1. 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-godzinny starzeniu w temperaturze 180°C. Wartości temperatur wybrano zgodnie z arkuszem danych zastosowanej żywicy epoksydowej [14].

Na rysunku 4.2 przedstawiono próbki nanokompozytu jednorodnego, wykonane z żywicy epoksydowej z cząstkami TiO_2 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).



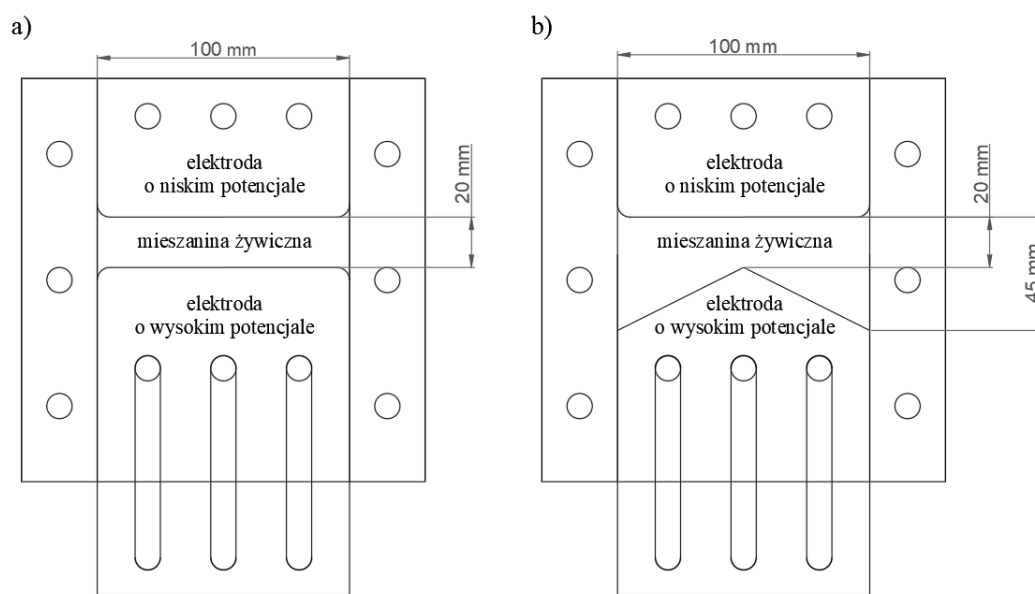
Rys. 4.2. Próbkki nanokompozytu jednorodnego, wykonane żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO_2 38 nm – przed (góra) i po (dół) pełnym cyklem termicznym

4.2. Nanokompozyty gradientowe, modyfikowane elektroforetycznie

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. Metoda ta znajduje liczne zastosowania w wielu obszarach nauki i techniki. Szeroko stosowana jest zwłaszcza w biologii, biochemii, genetyce i innych naukach przyrodniczych. Wykorzystanie elektroforezy do kształtowania rozkładów parametrów dielektrycznych, dla wytwarzania materiałów typu FGM na bazie nanokompozytów polimerowych, stanowi jednak nowy kierunek badań, o dużym potencjale, co do praktycznych zastosowań metody. Dotychczas opublikowano jedynie nieliczne prace, dotyczące tego rodzaju zastosowania, w tym [11, 12, 13, 28]. 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.

Dla przygotowania mieszaniny *żywica-nanowypełniacz*, kształtowanej następnie metodą elektroforezy, zastosowano wieloetapową procedurę opartą na opublikowanych pracach [4, 13, 16, 21] oraz na własnych, praktycznych doświadczeniach laboratoryjnych. Dla przygotowania próbki gradientowej bazową żywicę epoksydową domieszkowano 10 wt% zawartością domieszki TiO_2 , Al_2O_3 lub BaTiO_3 albo 5 wt% domieszki SiO_2 . Na potrzeby kształtowania próbek pod wpływem pola elektrycznego, wciąż płynną mieszaninę kompozytową przelewano do specjalnie przygotowanych form. Formy były wyposażone w dwa układy elektrod:

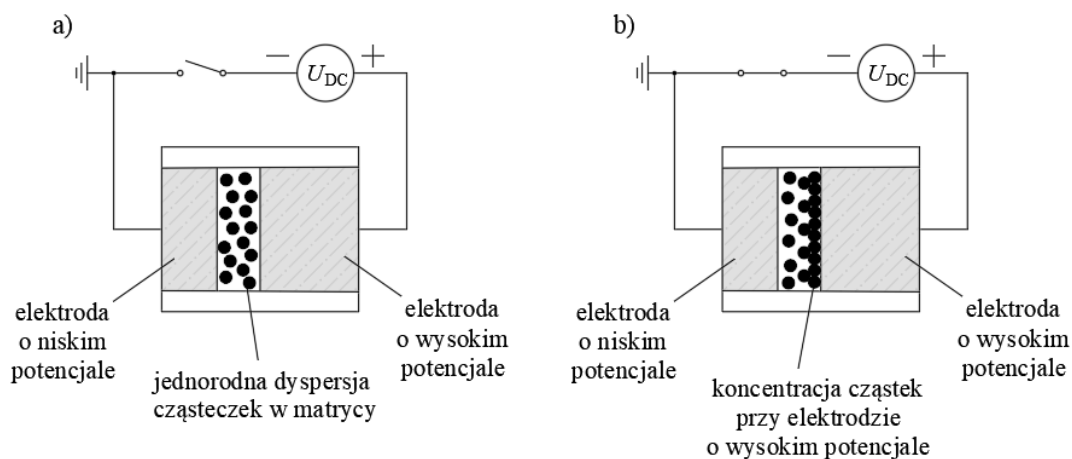
- **układ elektrod płaska - płaska**, tj. dwie płaskie elektrody wykonane ze stali nierdzewnej o szerokości $l = 100$ mm, oddalone od siebie na odległość $d = 20$ mm, przymocowane do płaskiego dna formy wykonanego z teflonu. Narożniki obu elektrod zostały zaokrąglone dla minimalizowania efektów krawędziowych (rys. 4.3a),
- **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. 4.3b).



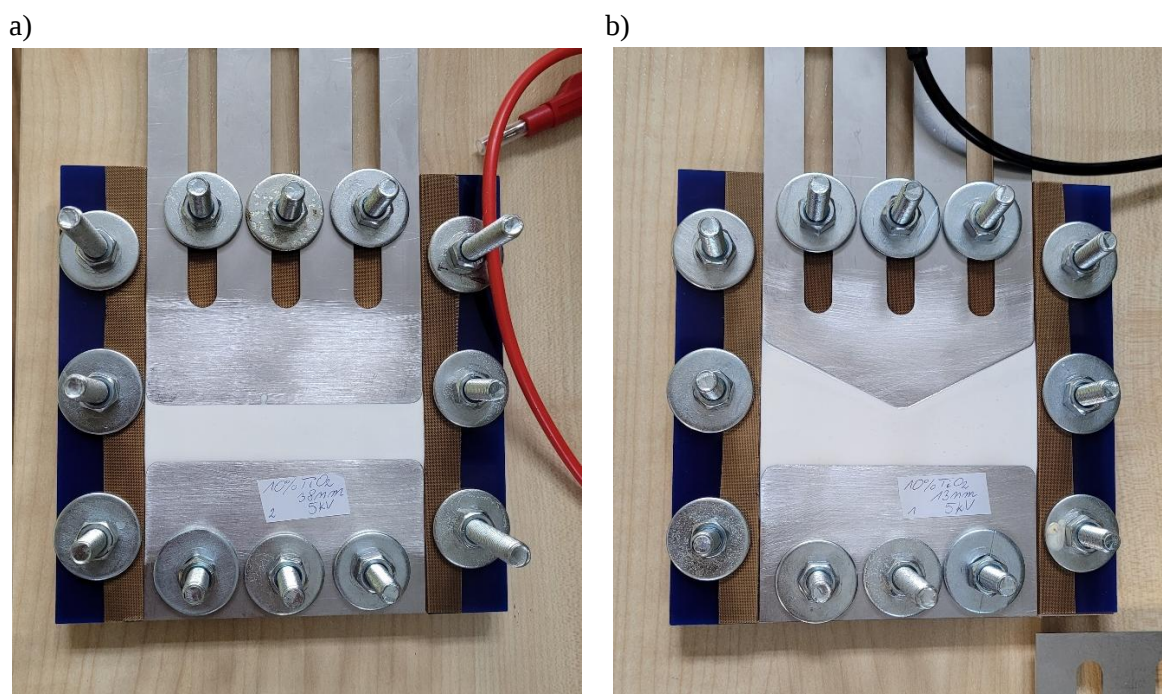
Rys. 4.3. Formy do wytwarzania próbek elektroforetycznych wyposażone w układ elektrod: a) *płaska-płaska*, b) *ostrze-płaska*

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. 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 4.4 przedstawia układ zasilania elektrod napięciem stałym na przykładzie form w układzie elektrod *płaska-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). Próbki poddawano następnie pomiarom wybranych parametrów dielektrycznych, tj. przenikalności elektrycznej względnej ϵ_r oraz współczynnika strat dielektrycznych $\tan\delta$ w szerokim spektrum częstotliwości. Zdjęcia próbek w formach do kształtowania składu mieszaniny żywicznej w procesie elektroforezy pod wpływem przyłożonego silnego pola elektrycznego przedstawiono na rysunku 4.5.



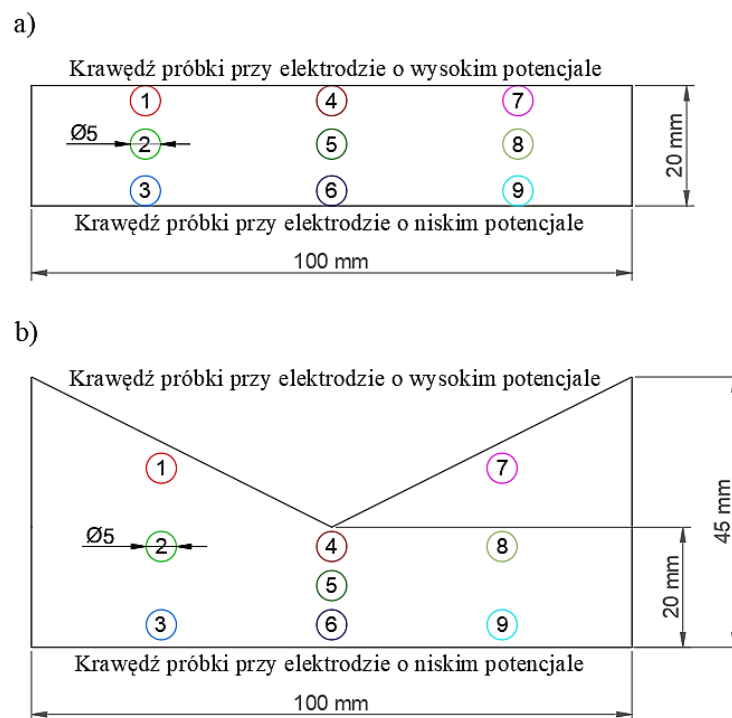
Rys. 4.4. Schemat metody elektroforezy do kształtowania domieszkowanych próbek polimerowych w układzie elektrod *plaska-plaska*: a) stan przed podaniem napięcia stałego do elektrod, b) po podaniu napięcia stałego do elektrod



Rys. 4.5. Próbkę gradientowe kształtowane metodą elektroforezy w układzie elektrod: a) *plaska-plaska*, b) *ostrze-plaska*

Każdą wykonaną próbkę nanokompozytową badano w dziewięciu określonych obszarach („punktach” pomiarowych), o takim samym położeniu geometrycznym dla danego układu elektrod (*plaska-plaska* lub *ostrze-plaska*). Położenie geometryczne obszarów, dla których wykonywano pomiary względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r oraz współczynnika strat dielektrycznych $\tan\delta$ przedstawiono na rysunku 4.6. 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.



Rys. 4.6. Położenie geometryczne obszarów próbek nanokompozytów gradientowych, dla których wykonywano szerokopasmowe pomiary parametrów dielektrycznych. Próbki gradientowe kształtowane w układzie elektrod: a) *plaska-plaska*, b) *ostrze-plaska*

5. Ważniejsze wyniki pracy

W niniejszej części autoreferatu przedstawiono wybrane wyniki badań. Zaprezentowano wyniki badań poszczególnych próbek wykonanych na bazie żywicy epoksydowej domieszkowanych nanometrycznym dwutlenkiem tytanu TiO_2 , tritlenkiem diglinu Al_2O_3 lub dwutlenkiem krzemu SiO_2 .

5.1. Badania próbek nanokompozytów jednorodnych

5.1.1. Stała dielektryczna i współczynnik strat dielektrycznych

Rysunki 5.1 oraz 5.2 przedstawiają charakterystyki $\epsilon_r(f)$ sparametryzowane względem procentowego udziału wagowego dla próbek przed i po kolejnych etapach utwardzania, odpowiednio dla próbek z cząstkami TiO_2 13 nm oraz TiO_2 38 nm.

Wyniki badań pokazują, że obecność nanocząstek w sieciowanej, długołańcuchowej strukturze żywicy epoksydowej powoduje występowanie dwóch różnych procesów, o przeciwnym 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 międzyfazowej Maxwella-Wagnera-Sillarsa (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 [6, 36].

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 splątania 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 [31, 32].

Wraz ze zwiększaniem zawartości domieszki w kompozycie obserwowany jest wzrost przenikalności elektrycznej materiału, co może być przypisywane polaryzacji Maxwella-Wagnera-Sillarsa oraz wyższej wartości przenikalności elektrycznej wypełniacza. Im wyższe

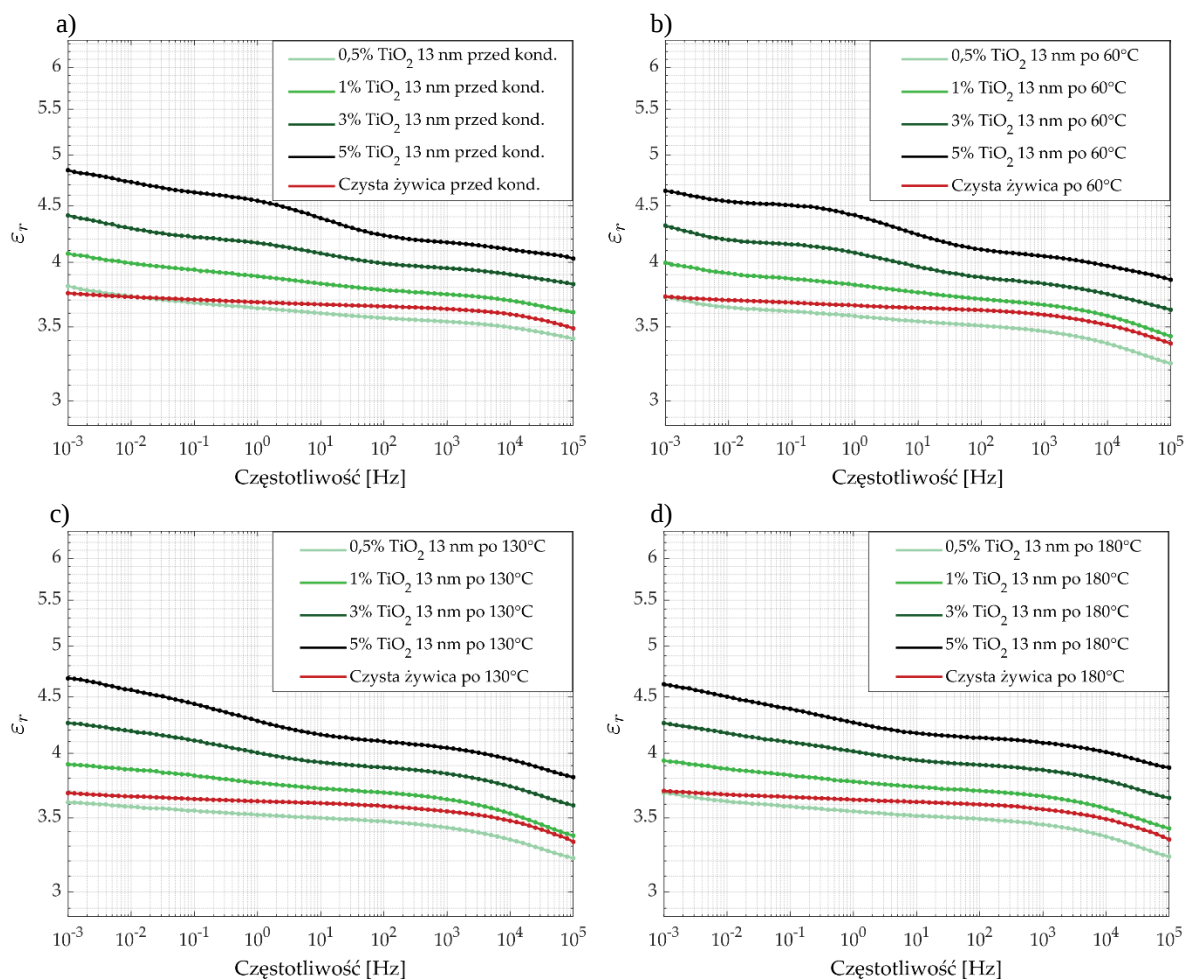
stężenie wypełniacza, tym większa liczba cząstek w materiale bazowym, prowadząca do powstania większej liczby granic faz. Na tych granicach występuje efekt polaryzacji MWS, który wynika z różnic w przewodnictwie i przenikalności cząstek wypełniacza i polimeru bazowego [1]. Kiedy zewnętrzne pole elektryczne oddziałuje na kompozyt, różnice te powodują 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 cząstek 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 prowadzi do zauważalnego, ogólnego wzrostu wartości tego parametru materiałowego [31, 36].

Porównując wyniki badań dla nanokompozytów napełnianych cząstkami TiO_2 o dwóch rozmiarach, wyższymi wartościami przenikalności elektrycznej ϵ_r dla poszczególnych wagowych stężeń procentowych (wt%) charakteryzowały się próbki domieszkowane cząstkami TiO_2 13 nm. Na tej podstawie można stwierdzić, że im mniejszy jest rozmiar cząstek TiO_2 , tym wyższa jest wartość przenikalności ϵ_r kompozytu, przy danej zawartości procentowej. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że mniejszy rozmiar cząsteczeki 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.

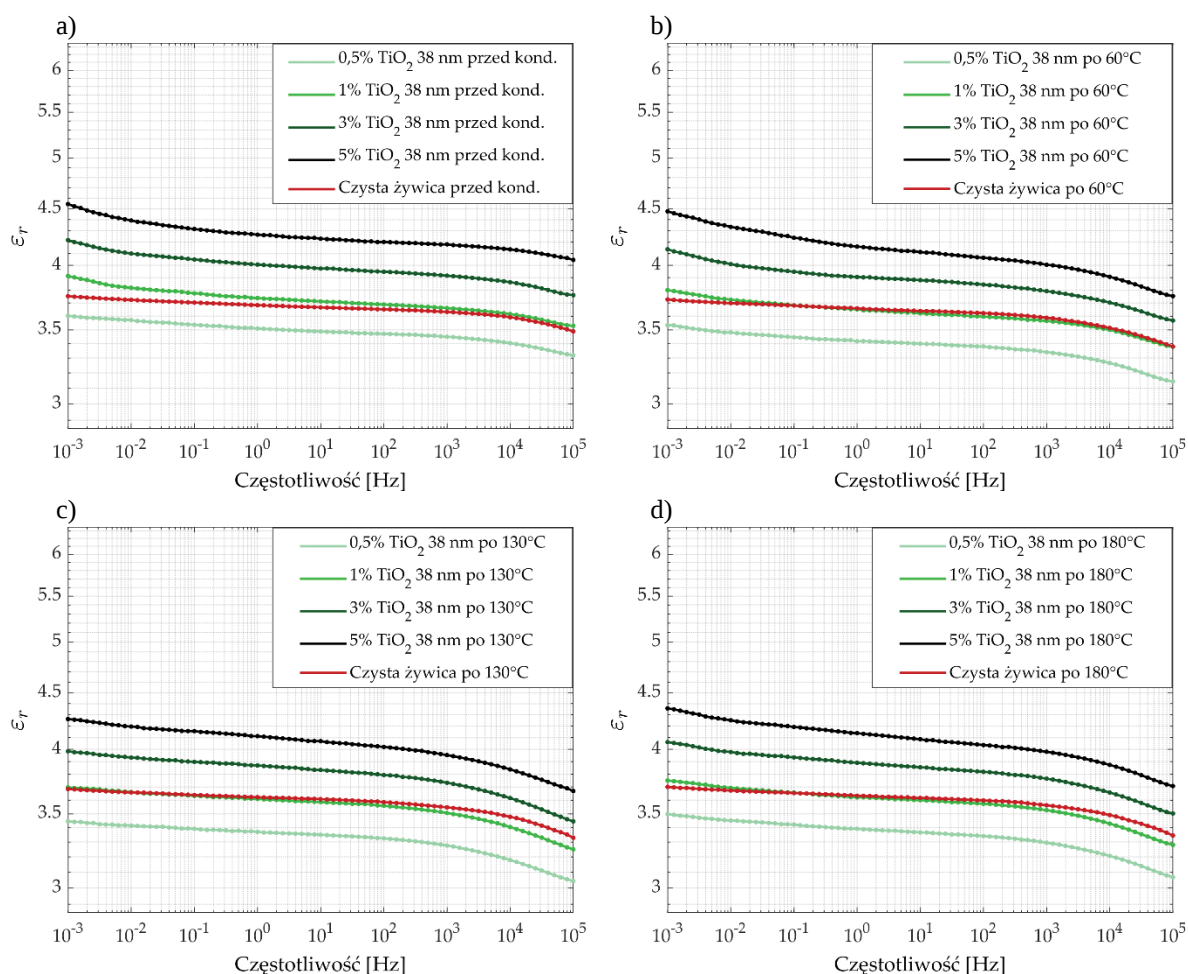
Na przykładzie badanych nanokompozytów domieszkowanych TiO_2 stwierdzono, że wstępne utwardzanie próbek w temperaturze 60°C , a następnie cykle utwardzania w 130°C oraz starzenia w 180°C , obniżają wartość przenikalności elektrycznej względnej ϵ_r w całym zakresie częstotliwości, w porównaniu do próbek bezpośrednio po ich wytworzeniu. Zmiany te są najbardziej znaczące w zakresie częstotliwości powyżej 400 Hz. Po każdym cyklu utwardzania kształt charakterystyk $\epsilon_r(f)$ 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 8-godzinne 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 [1]. Całkowita przenikalność ϵ_r nanokompozytu jest wówczas wynikiem wzajemnych, złożonych interakcji polimerowej struktury bazowej żywicy epoksydowej oraz rozproszonych w niej cząsteczek wypełniacza.



Rys. 5.1. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej $\epsilon_r(f)$ dla próbek kompozytu z żywicy epoksydowej domieszkowanej cząstkami TiO_2 13 nm
 Próbkę: 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. 5.2. Charakterystyka szerokopasmowa stałej dielektrycznej $\epsilon_r(f)$ dla próbek kompozytu z żywicy epoksydowej domieszkowanej cząstkami TiO_2 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

Rysunki 5.3 oraz 5.4 przedstawiają charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(f)$ sparametryzowane względem procentowego udziału wagowego dla próbek przed i po kolejnych etapach utwardzania, odpowiednio dla próbek z cząstkami TiO_2 13 nm oraz TiO_2 38 nm.

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 TiO_2 (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 siecią struktury polimeru, tworzonej przez łańcuchy główne i ich segmenty oraz łańcuchy boczne o różnej budowie, długości i gęstości molekularnej, charakteryzujące się

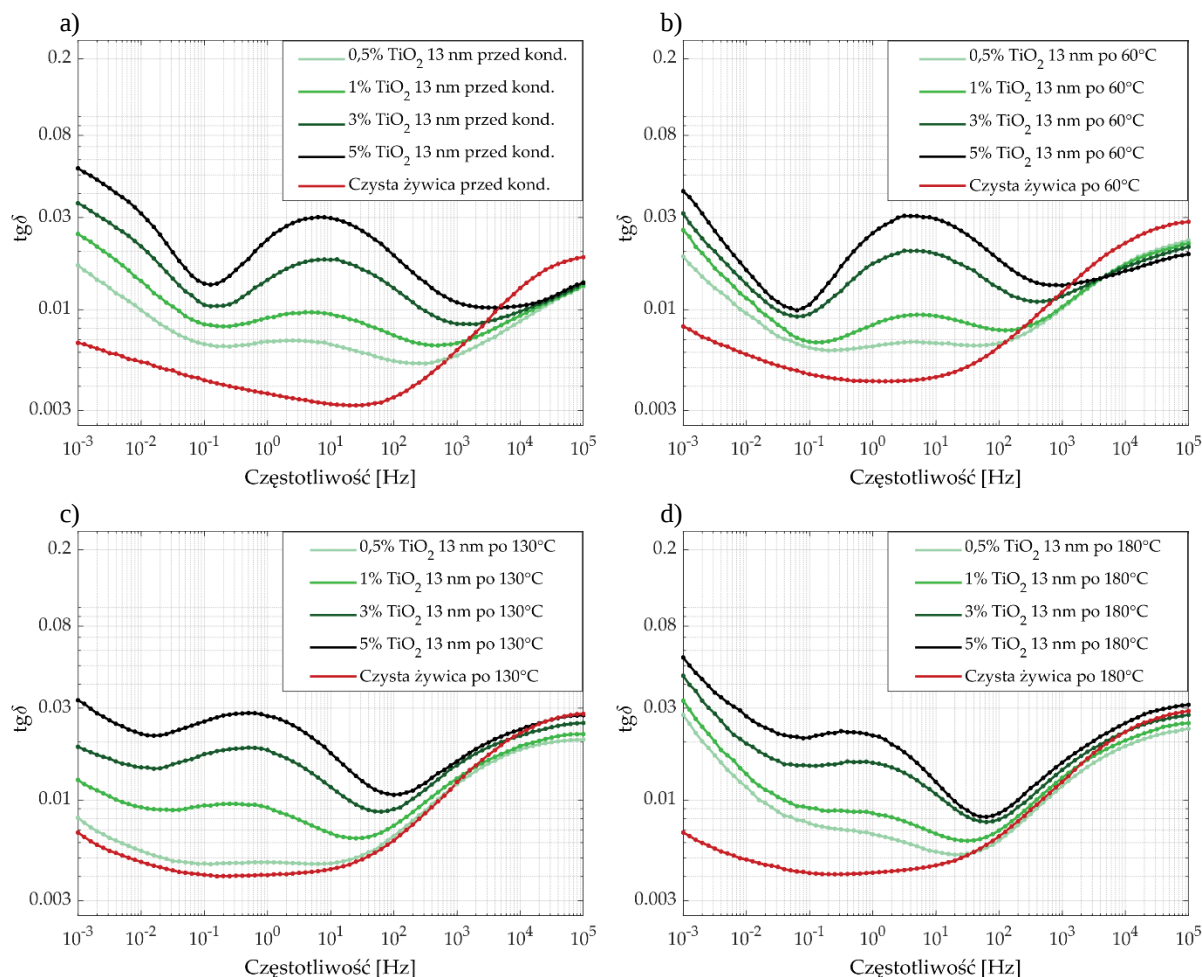
różną dynamiką i lokalną mobilnością) oraz ładunków elektrycznych mających różną wartość i mobilność, w odpowiedzi na zmieniające się pole elektryczne. Współczynnik strat dielektrycznych nanokompozytów jest determinowany ponadto przez złożone interakcje między cząstkami wypełniacza a matrycą polimerową, które inicjują procesy relaksacyjne oraz dodatkowe straty polaryzacyjne związane z obecnością grup polarnych.

Kształt charakterystyk współczynnika strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości $\text{tg}\delta(f)$ dla próbek domieszkowanych TiO_2 13 nm (rys. 5.3) różni się od charakterystyk dla próbek domieszkowanych cząstkami TiO_2 38 nm (5.4). W charakterystykach właściwych dla TiO_2 13 nm widoczne trzy zakresy podwyższonych strat, podczas gdy w próbkach z cząstkami TiO_2 38 nm występują dwa takie zakresy. Dla TiO_2 13 nm są to: zakres niskich częstotliwości (10^{-3} Hz do 10^{-1} Hz), dodatkowe maksimum strat w zakresie pośrednich częstotliwości (10^0 Hz do 10^2 Hz) oraz zakres wysokich częstotliwości (10^3 Hz do 10^5 Hz). 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.

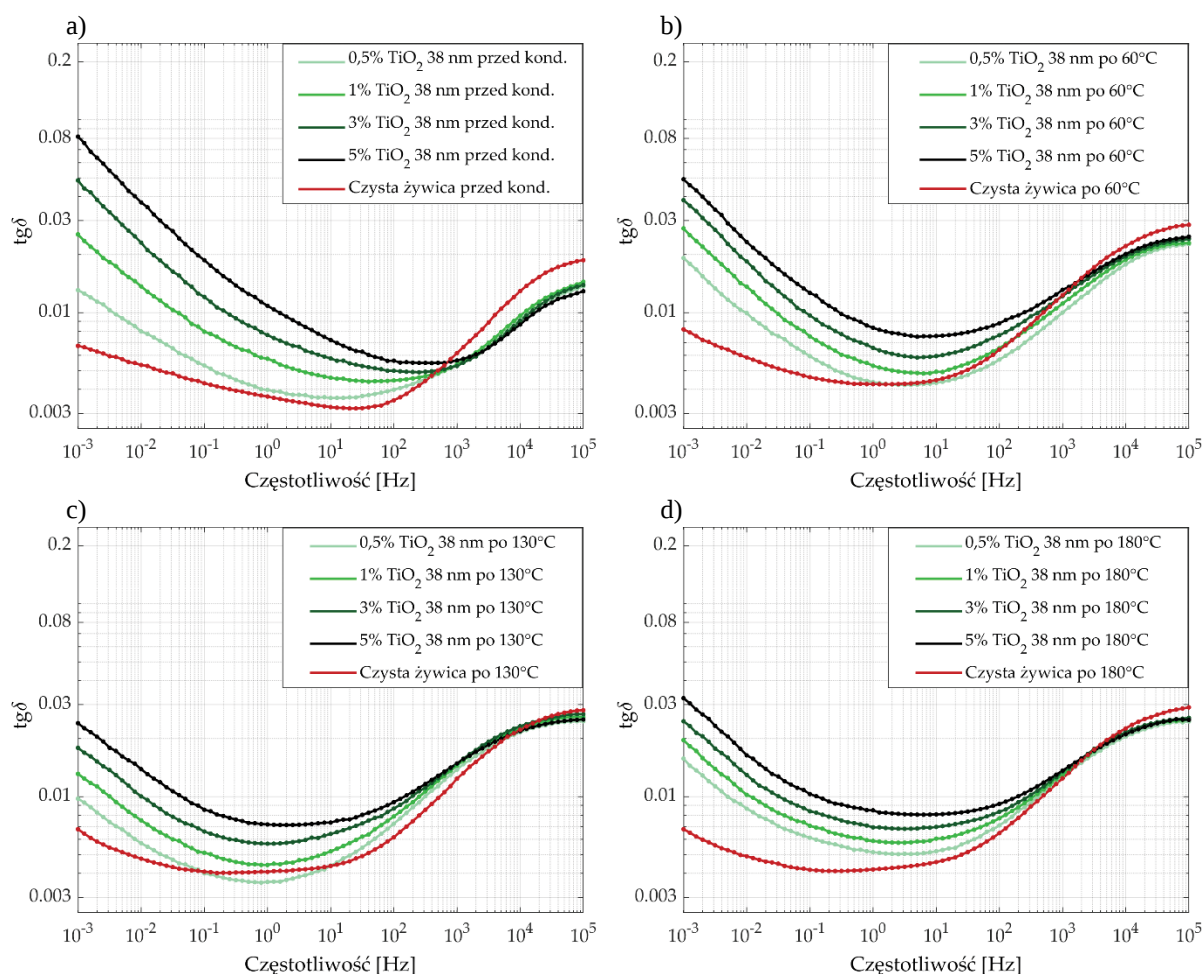
Pofalowany kształt charakterystyk $\text{tg}\delta(f)$ próbek z cząstkami TiO_2 13 nm, szczególnie wyraźny dla próbek o zawartości 5 wt%, jest wynikiem występowania różnych mechanizmów powstawania strat, takich jak polaryzacja relaksacyjna związana z orientacją dipoli, relaksacja wynikająca z polaryzacji MWS 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 $\text{tg}\delta(f)$. 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 częstotliwości może wynikać z lokalnych zjawisk w strefie interfazy *nanocząstka-matryca*, związanych z relaksacją Maxwella-Wagnera-Sillarsa [1]. 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 [5]. Dodatkowo, maksima charakterystyk $\text{tg}\delta(f)$ 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 $\text{tg}\delta(f)$.

Przedstawione wyniki wskazują, że utwardzanie termiczne 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 dielektryczną. Po utwardzaniu segmenty polimerowe mają bardziej ograniczoną zdolność do swobodnych ruchów, co stabilizuje strukturę poprzez redukcję mobilności dłuższych segmentów polimerowych i powoduje przesunięcie procesów relaksacyjnych w kierunku niższych częstotliwości.



Rys. 5.3. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(f)$ dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO_2 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. 5.4. Charakterystyka szerokopasmowa współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(f)$ dla próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej TiO_2 38 nm
 Próbk: a) bezpośrednio po ich wytworzeniu, b) po wstępnym utwardzaniu w 60°C ,
 c) po utwardzaniu w 130°C , d) po starzeniu w 180°C

5.1.2. 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 $t \rightarrow \infty$. 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. W tabelach 5.1 oraz 5.2 zestawiono oszacowane numerycznie wartości rezystywności skrośnej ρ_v , obliczone na podstawie danych pomiarowych, odpowiednio dla próbek z dodatkiem cząstek Al_2O_3 13 nm oraz $\text{Al}_2\text{O}_3 < 50$ nm.

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. Zwię-

kszenie zawartości nanocząstek może również prowadzić do lokalnych zmian w morfologii materiału kompozytowego, sprzyjając tworzeniu w jego strukturze bardziej efektywnych ścieżek przewodzących [30].

Próbki z napelniaczem Al_2O_3 charakteryzują się najwyższymi wartościami rezystywności skrośnej spośród wszystkich badanych próbek. Najwyższe wartości rezystywności odnotowano dla niskich poziomów napełnień oraz po utwardzaniu w 130°C . Wówczas niemal wszystkie badane próbki wykazywały wyższą rezystywność 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 [19, 36].

Analizując wyniki pomiarów zaobserwowano obniżanie wartości rezystywności skrośnej wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza. Częsteczki wypełniacza wprowadzają do matrycy polimerowej dodatkowe nośniki ładunku, tworząc drogi przewodzenia, które obniżają rezystywność skrośną. Gdy zawartość nanonapełniacza w polimerze bazowym wzrasta, wpływ nanocząstek i interfaz na przewodnictwo elektryczne materiału rośnie, a w konsekwencji rezystywność kompozytu obniża się [26, 31]. Sugeruje się również, 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 [2].

Efektom wygrzewania próbek kompozytów epoksydowych z nanocząstkami Al_2O_3 w wyższych temperaturach są wyższe wartości ich rezystywności skrośnej. Wysokie wartości rezystywności skrośnej po utwardzaniu w temperaturze 130°C można przypisać podwyższeniu stopnia usieciowania struktury kompozytu, redukcji wolnych przestrzeni w matrycy polimerowej oraz poprawie kompatybilności między nanocząstkami a polimerem. Efektom 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 niekorzystnych zmian starzeniowych w strukturze materiału przy tak wysokiej temperaturze, które mogą wpływać na rezystywność materiału. Na tej podstawie można domniemywać, że utwardzanie próbek w temperaturze 130°C jest najkorzystniejsze z perspektywy właściwości izolacyjnych materiału, a praca w temperaturach granicznych 180°C będzie powodować stopniowe ich pogarszanie, adekwatnie do prawa Arrheniusa, dotyczącego tempa starzenia termicznego.

Tabela 5.1. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem Al_2O_3 13 nm, oszacowane z zastosowaniem metody Levenberga-Marquardta

	Po wytworzeniu $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$	Po etapie 60°C $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$	Po etapie 130°C $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$	Po etapie 180°C $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$
Czysta żywica	$2,32 \cdot 10^{15}$	$2,13 \cdot 10^{15}$	$2,30 \cdot 10^{15}$	$2,22 \cdot 10^{15}$
0,5% Al_2O_3 13 nm	$2,31 \cdot 10^{15}$	$2,07 \cdot 10^{15}$	$2,76 \cdot 10^{15}$	$2,63 \cdot 10^{15}$
1% Al_2O_3 13 nm	$2,27 \cdot 10^{15}$	$1,85 \cdot 10^{15}$	$2,60 \cdot 10^{15}$	$2,30 \cdot 10^{15}$
3% Al_2O_3 13 nm	$1,93 \cdot 10^{15}$	$1,59 \cdot 10^{15}$	$2,43 \cdot 10^{15}$	$2,14 \cdot 10^{15}$
5% Al_2O_3 13 nm	$1,65 \cdot 10^{15}$	$1,42 \cdot 10^{15}$	$2,40 \cdot 10^{15}$	$1,97 \cdot 10^{15}$

Tabela 5.2. Wartości rezystywności skrośnej ρ_v próbek kompozytowych z nanonapełniaczem $\text{Al}_2\text{O}_3 < 50 \text{ nm}$, oszacowane z zastosowaniem metody Levenberga-Marquardta

	Po wytworzeniu $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$	Po etapie 60°C $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$	Po etapie 130°C $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$	Po etapie 180°C $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$
Czysta żywica	$2,32 \cdot 10^{15}$	$2,13 \cdot 10^{15}$	$2,30 \cdot 10^{15}$	$2,22 \cdot 10^{15}$
0,5% $\text{Al}_2\text{O}_3 < 50 \text{ nm}$	$2,80 \cdot 10^{15}$	$2,28 \cdot 10^{15}$	$2,73 \cdot 10^{15}$	$2,60 \cdot 10^{15}$
1% $\text{Al}_2\text{O}_3 < 50 \text{ nm}$	$2,34 \cdot 10^{15}$	$1,79 \cdot 10^{15}$	$2,45 \cdot 10^{15}$	$2,26 \cdot 10^{15}$
3% $\text{Al}_2\text{O}_3 < 50 \text{ nm}$	$1,89 \cdot 10^{15}$	$1,41 \cdot 10^{15}$	$2,39 \cdot 10^{15}$	$2,14 \cdot 10^{15}$
5% $\text{Al}_2\text{O}_3 < 50 \text{ nm}$	$1,56 \cdot 10^{15}$	$1,11 \cdot 10^{15}$	$2,26 \cdot 10^{15}$	$2,02 \cdot 10^{15}$

5.1.3. Badania wytrzymałości elektrycznej

Wytrzymałość elektryczna dielektryków stałych określa zdolność materiału do wytrzymywania pola elektrycznego bez przebicia, czyli bez utraty jego właściwości izolacyjnych. Przebiecie skutkuje trwałym uszkodzeniem materiału w wyniku powstania przewodzącego kanału pomiędzy elektrodami. Na rysunkach 5.5 oraz 5.6 przedstawiono wartości wytrzymałości elektrycznej badanych kompozytów z nanoproszkami SiO_2 . 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 na wartość wytrzymałości uzyskanych nanokompozytów.

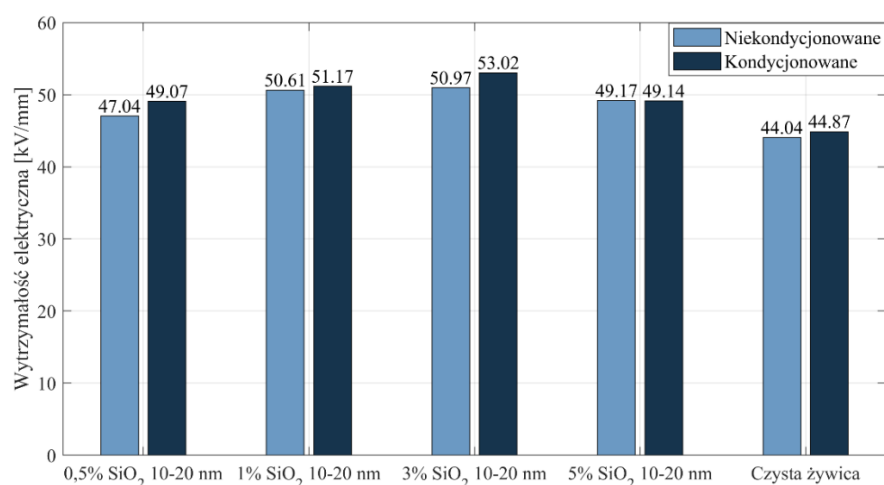
Zastosowanie nanocząstek SiO_2 znacząco poprawia wytrzymałość elektryczną żywicy epoksydowej. Wytrzymałość ta nie wzrasta jednak monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości procentowej wypełniacza. Poprawa właściwości jest widoczna jedynie do pewnej wartości progowej, która dla próbek domieszkowanych SiO_2 10-20 nm oraz SiO_2 80 nm (przed i po pełnym cyklu termicznym) wynosiła 3 wt%. Dodatek 3 wt% SiO_2 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. Powyżej pewnej wartości progowej napełnienia wytrzymałość elektryczna maleje, jednak warto podkreślić, że wciąż są to wartości wyższe niż dla czystej żywicy epoksydowej.

Domieszkowanie cząstkami SiO_2 może skutkować stabilniejszą strukturą głębokich pułapek energetycznych w kompozycie [3]. Wskazuje się, że przy niskich zawartościach nanodomieszki w polimerze mogą powstawać 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. Przechwycenie 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 [33].

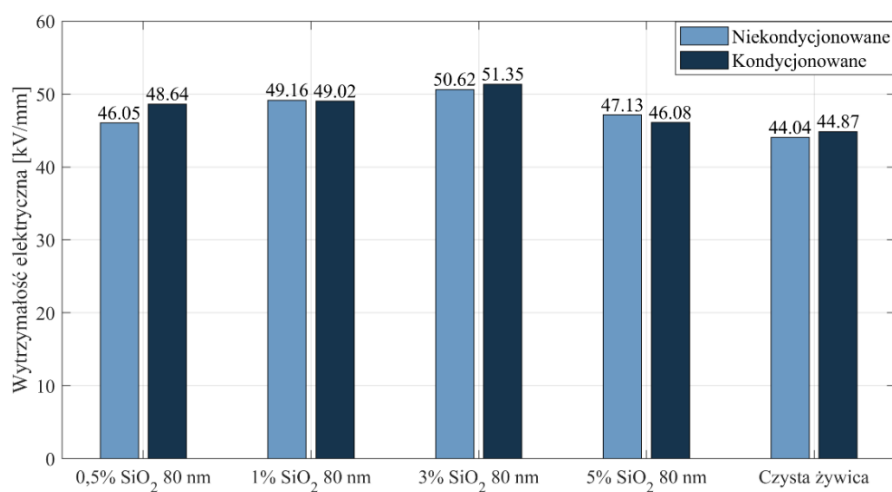
Zwiększona wytrzymałość elektryczna próbek domieszkowanych SiO_2 może być także związana ze zwiększeniem przewodności cieplnej. Wskazuje się, że domieszkowanie SiO_2 poprawia stabilność termiczną polimeru [27]. Dzięki lepszemu odprowadzaniu ciepła nadmiar

energii cieplnej podczas stopniowego zwiększania napięcia jest skuteczniej rozpraszany, co zmniejsza ryzyko lokalnego przegrzewania się i przedwczesnej degradacji materiału. Dodatek SiO_2 do materiału polimerowego poprawia również jego właściwości mechaniczne. 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 [3]. Nadmiar wypełniacza może prowadzić do tworzenia się aglomeracji, które skutkują pogorszeniem właściwości mechanicznych i dielektrycznych.

Najwyższe wartości wytrzymałości elektrycznej odnotowano dla próbek 3wt% SiO_2 po pełnym cyklu utwardzania, dla obu badanych rozmiarów domieszki. 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 SiO_2 .



Rys. 5.5. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO_2 10-20 nm, przed i po cyklu utwardzania termicznego



Rys. 5.6. Wytrzymałość elektryczna próbek z żywicy epoksydowej domieszkowanej SiO_2 80 nm, przed i po cyklu utwardzania termicznego

5.2. Badania próbek nanokompozytów gradientowych, modyfikowanych elektroforetycznie

5.2.1. Próbkki z dwutlenkiem tytanu TiO_2 – układ elektrod *plaska-plaska*

Na rysunkach 5.7 oraz 5.8 przedstawiono zarejestrowane szerokopasmowe charakterystyki przenikalności elektrycznej względnej $\epsilon_r(f)$ oraz współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(f)$ próbek kompozytowych z dodatkiem TiO_2 o średnim rozmiarze cząstki 13 nm, wytworzonych metodą elektroforezy w układzie elektrod *plaska-plaska*. Dla dokonania analizy wyników otrzymanych dla częstotliwości 50 Hz przygotowano tabelaryczne zestawienie uśrednionych wartości badanych parametrów w poszczególnych punktach pomiarowych (tabela 5.3). 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. Lokalizacje trzech badanych, charakterystycznych obszarów, tj.: 1) przy anodzie, 2) w połowie szerokości próbki, 3) przy katodzie, przedstawiono na rysunku 4.6.

Dla wszystkich badanych próbek, domieszkowanych TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 lub BaTiO_3 , zaobserwowano analogiczne zależności. W każdym z badanych przypadków mniejszy rozmiar cząstek skutkowało uzyskaniem większego gradientu przenikalności elektrycznej. Gradient był również tym większy, im wyższa była wartość napięcia przyłożonego do elektrod, a więc natężenia pola w materiale. Spośród badanych próbek największy gradient oraz najistotniejszą procentową zmianę wartości przenikalności elektrycznej zaobserwowano dla próbek zawierających 13 nm TiO_2 . Z tego względu wyniki dotyczące tych próbek zostały zaprezentowane w niniejszym rozdziale autoreferatu, jako najbardziej reprezentatywne dla efektu modyfikacji właściwości dielektrycznych z zastosowaniem procesu elektroforezy.

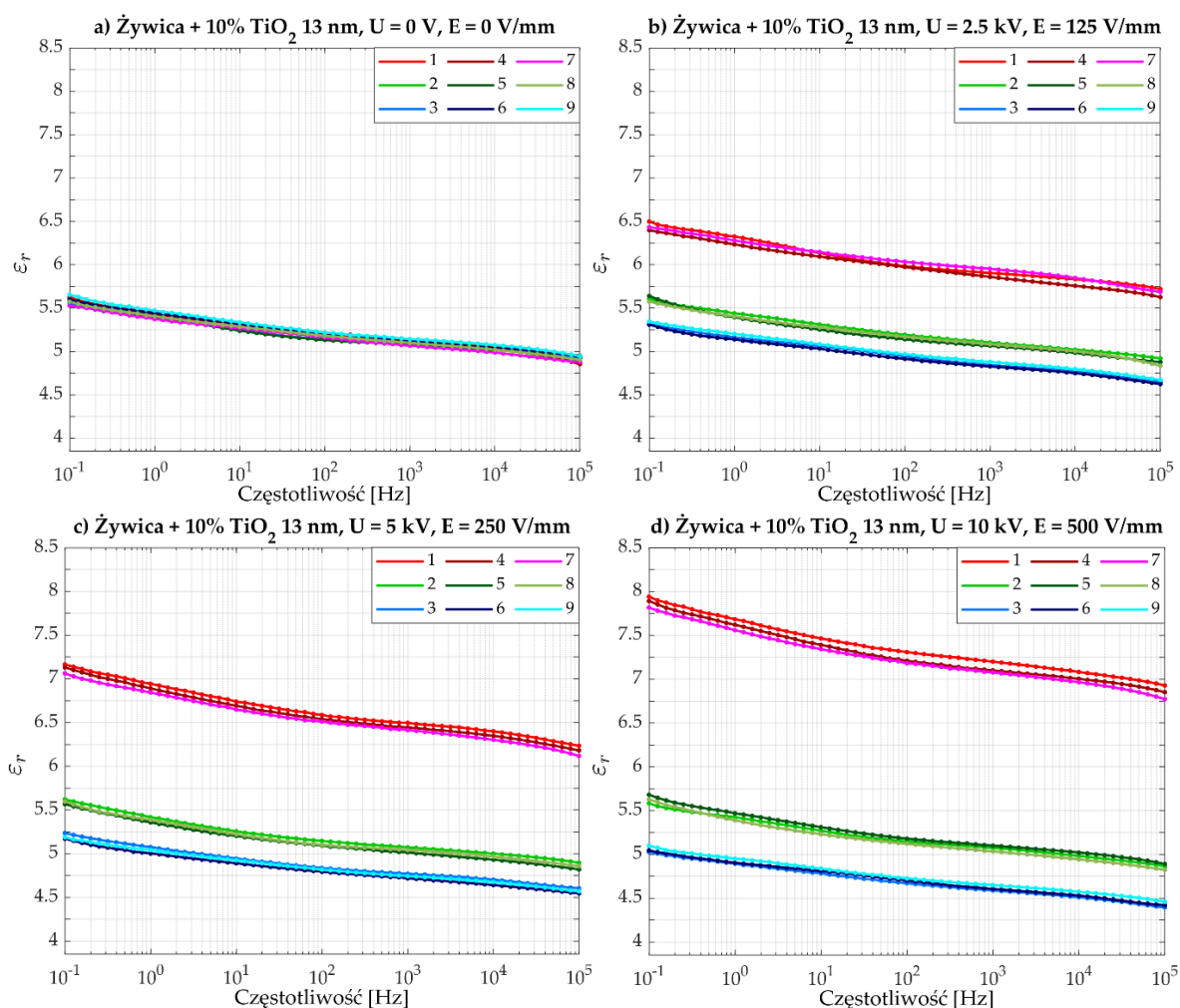
Obecność cząstek TiO_2 w ilości 10 wt% w bazowej żywicy epoksydowej spowodowała wzrost wartości przenikalności elektrycznej względnej kompozytu w całym analizowanym zakresie częstotliwości. Jak wynika z wcześniej przeprowadzonych badań, obecność cząstek wypełniacza powoduje dwa przeciwstawne efekty w strukturze polimerowej materiału bazowego. Z jednej strony zmniejszają 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 napelniacza, rozproszonych w objętości polimeru. Dla zawartości napelniacza zastosowanej w przedstawionym eksperymencie, wynoszącej 10 wt%, dominuje drugi efekt, co sprawia, że przenikalność elektryczna kompozytu jest wyraźnie wyższa niż czystej żywicy [6, 31].

Analiza zmian wartości ϵ_r wskazuje, że we wszystkich próbkach poddanych działaniu pola E zachodzi proces *anforezy*. Oznacza to, że po mechanicznym wymieszaniu składników kompozytu, cząstki napelniacza 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.

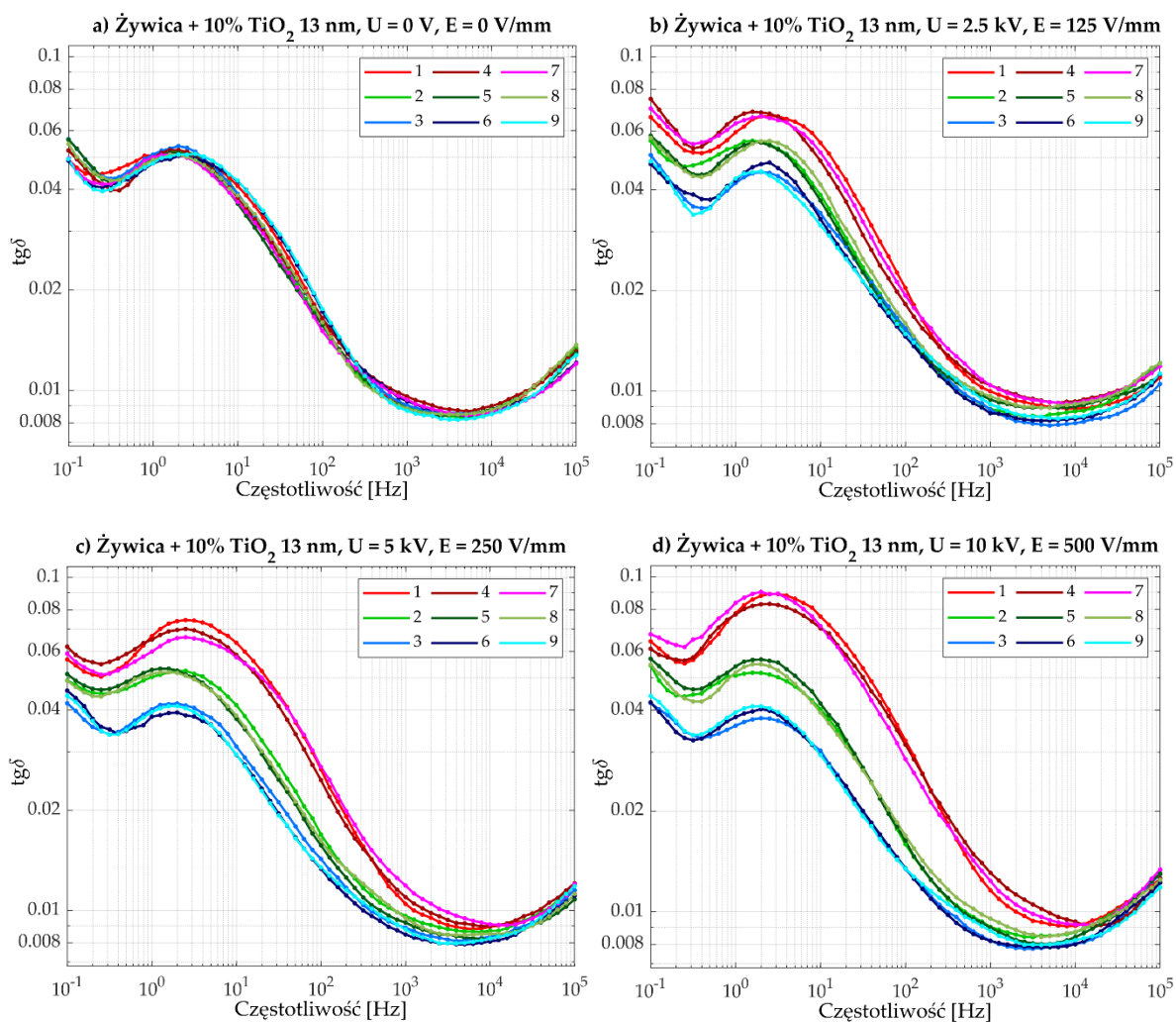
Efektom procesu elektroforezy w żywicy bazowej, sieciowanej w szerokim odstępie pomiędzy elektrodami (20 mm), jest uzyskanie próbek z gradientowo modyfikowaną przenikalnością elektryczną. Elektroforetyczny transport cząstek TiO_2 skutkowało wzrostem wartości ϵ_r w zależności od wielkości cząstek wypełniacza i zastosowanego napięcia U_{DC} . Najwyższe wartości ϵ_r oraz największe różnice względne $\Delta\epsilon_r$ między regionami anodowym i katodowym

zarejestrowano dla kompozytu z cząstkami TiO_2 o średnicy 13 nm, poddany elektroforezie przy napięciu 10 kV.

Dla cząstek o średnicy 13 nm ujawnił swoją obecność dodatkowy proces polaryzacji dielektrycznej przy niskich częstotliwościach, co spowodowało znaczny wzrost współczynnika strat $\text{tg}\delta$ w zakresie częstotliwości między 1 Hz a 10 Hz, dla każdego z analizowanych przypadków (rys. 5.8). Napełniacz z cząstkami o średnicy 13 nm charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą, więc efekty związane z oddziaływaniami interfazowymi pomiędzy cząstkami TiO_2 a polimerem bazowym są dla niego najbardziej wyraźne. Dzięki temu w strukturze nanokompozytu powstają warunki sprzyjające procesowi polaryzacyjnemu MWS, charakterystycznemu dla systemów warstwowych lub wielofazowych. Dla wszystkich badanych próbek z cząstkami TiO_2 odnotowano wzrost wartości $\text{tg}\delta$ przy zmniejszających się częstotliwościach, poniżej 100 Hz. Wskazuje to na rosnący wpływ strat przewodnościowych na wartość $\text{tg}\delta$. Wartości tego współczynnika są w każdym przypadku większe dla obszarów przyanodowych, o wyższej koncentracji cząstek napełniacza.



Rys. 5.7. Charakterystyki stałej dielektrycznej $\epsilon_r(f)$ dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO_2 13 nm w układzie elektrod *plaska-plaska*.
Natężenie średnie pola E w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm



Rys. 5.8. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(f)$ dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO_2 13 nm w układzie elektrod *plaska-plaska*. Natężenie średnie pola E w próbce: a) 0 V/mm, b) 125 V/mm, c) 250 V/mm, d) 500 V/mm

Tabela 5.3. Średnie wartości $\epsilon_r / \Delta\epsilon_r$ oraz $\text{tg}\delta$ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO_2 13 nm w układzie elektrod *plaska-plaska*

$E_{\text{sr}}, \text{V/mm}$	500		250		125		0	
Parametr	$\epsilon_r / \Delta\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon_r / \Delta\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon_r / \Delta\epsilon$	$\text{tg}\delta$	ϵ_r	$\text{tg}\delta$
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		

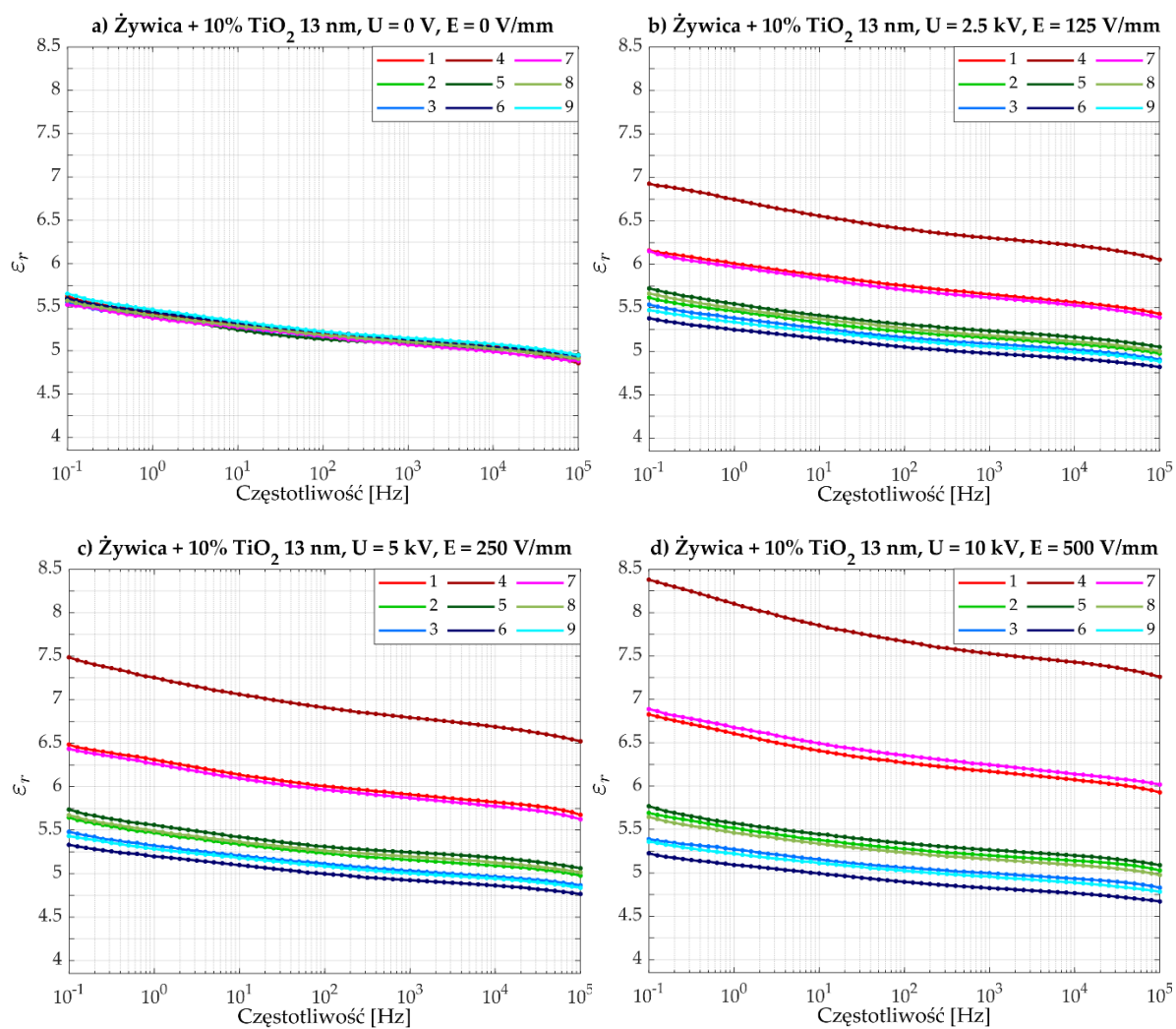
5.2.2. Próbkę z dwutlenkiem tytanu TiO_2 – układ elektrod *ostrze-płaska*

Na rysunkach 5.9 i 5.10 przedstawiono charakterystyki przenikalności elektrycznej względnej $\epsilon_r(f)$ oraz współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(f)$ dla próbek z cząstkami TiO_2 o średnim rozmiarze cząstki 13 nm, wytwarzanych metodą elektroforezy w układzie elektrod *ostrze-płaska*. Dla dokonania analizy wyników otrzymanych dla częstotliwości 50 Hz przygotowano tabelaryczne zestawienie uśrednionych wartości badanych parametrów w poszczególnych punktach pomiarowych (tabela 5.4). Dla przenikalności elektrycznej względnej określono zmiany jej średniej wartości po procesie elektroforezy, w odniesieniu do wartości ϵ_r dla próbek z grup referencyjnych. 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 4.6.

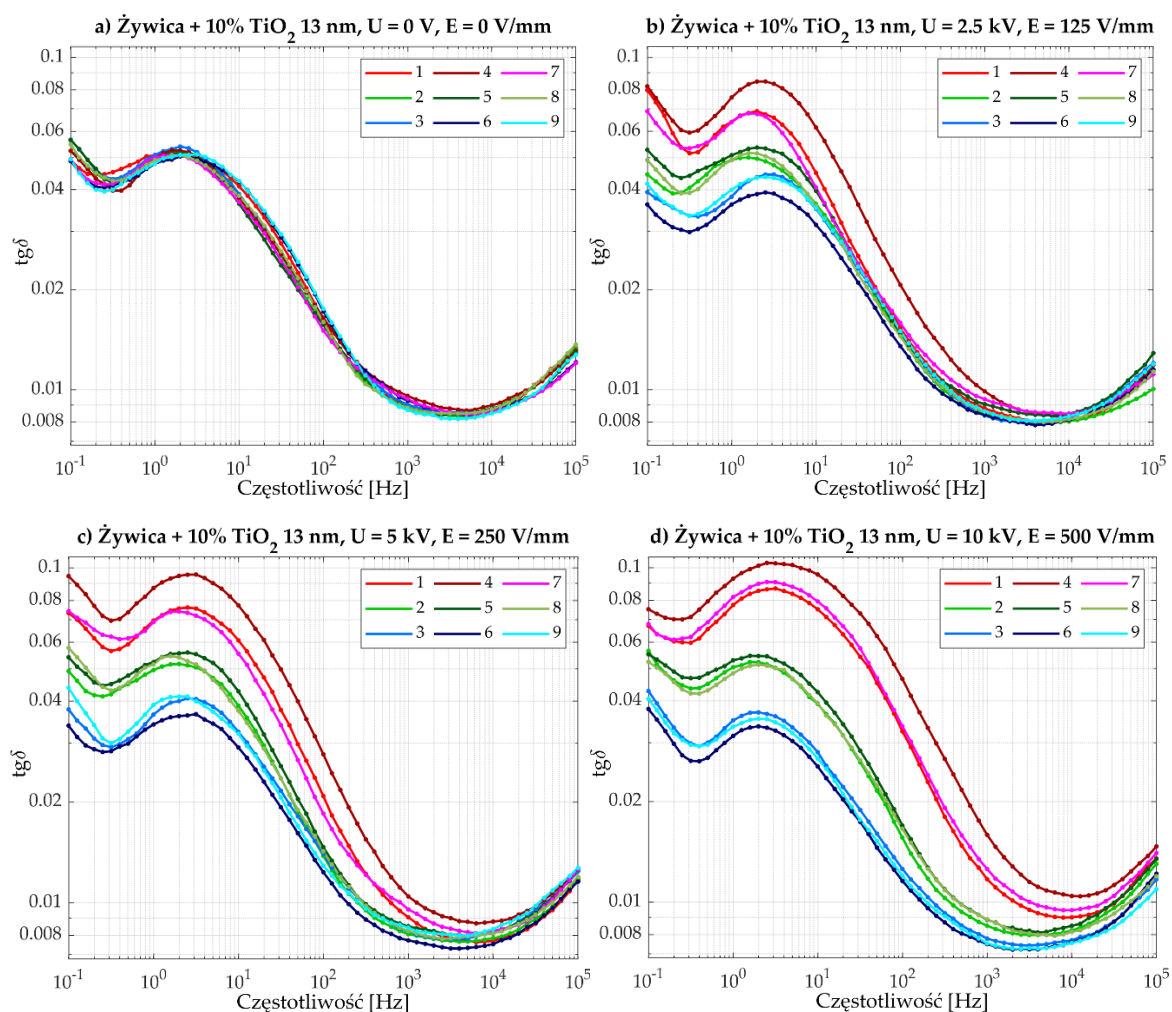
Podobnie jak w przypadku próbek kształtowanych w układzie elektrod *płaska-płaska*, dodatek 10 wt% cząstek TiO_2 do bazowej żywicy epoksydowej spowodował wzrost wartości przenikalności elektrycznej uzyskanych kompozytów w całym zakresie częstotliwości.

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 $\text{tg}\delta$ 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 napęlnicza TiO_2 w obszar wokół niego. Wartości ϵ_r i $\text{tg}\delta$ 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 $\text{tg}\delta$ 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. 5.9. Charakterystyki stałej dielektrycznej $\epsilon_r(f)$ dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO_2 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



Rys. 5.10. Charakterystyki współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta(f)$ dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO_2 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

Tabela 5.4. Średnie wartości $\epsilon_r / \Delta\epsilon_r$ oraz $\text{tg}\delta$ przy częstotliwości 50 Hz dla próbek z żywicy epoksydowej z dodatkiem 10 wt% TiO_2 13 nm w układzie elektrod *ostrze-płaska*

E_{sr} , V/mm	500		250		125		0	
Parametr	$\epsilon_r / \Delta\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon_r / \Delta\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon_r / \Delta\epsilon$	$\text{tg}\delta$	ϵ_r	$\text{tg}\delta$
Obszar: ①, ⑦	6,35/21,8%	0,0460	6,02/15,5%	0,0282	5,76/10,5%	0,0203	5,21	0,0218
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		
Obszar: ④	7,72/48,1%	0,0624	6,95/33,4%	0,0400	6,45/23,8%	0,0284		
Obszar: ⑤	5,37/3,0%	0,0234	5,34/2,5%	0,0204	5,34/2,5%	0,0197		
Obszar: ⑥	4,92/-5,6%	0,0145	5,03/-3,5%	0,0161	5,08/-2,5%	0,0177		

6. Wnioski i podsumowanie

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 czasopiśmie naukowych oraz materiałach konferencyjnych [6, 7, 8, 9, 10]. W niniejszym rozdziale zawarto wnioski końcowe oraz podsumowanie dotyczące efektów prac w kontekście obu sformułowanych na wstępie rozprawy tez badawczych.

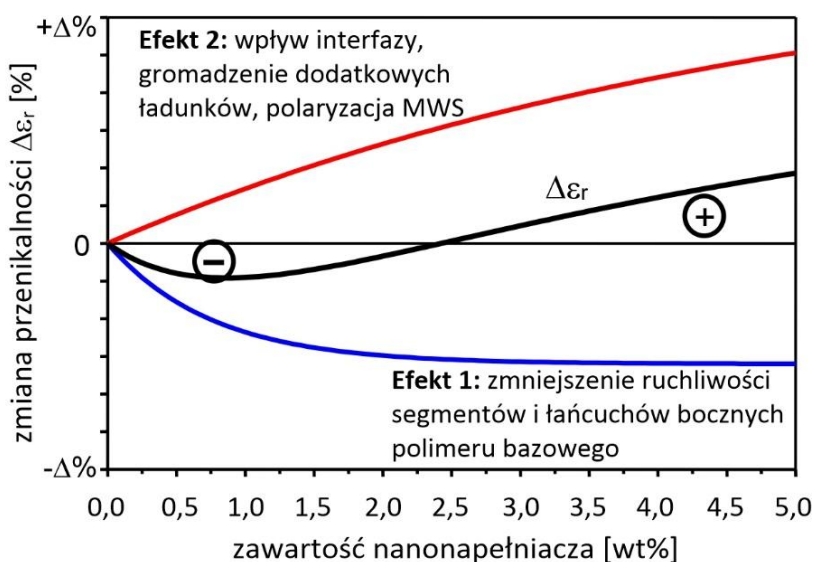
6.1. Modyfikacja właściwości nanokompozytów jednorodnych

Realizując zaplanowany program badawczy opisany w rozprawie, wykonano pomiary i dokonano analizy wybranych właściwości dielektrycznych samodzielnie przygotowanych próbek kompozytowych wykonanych na bazie żywicy epoksydowej z nanonapełniaczami tlenkowymi TiO_2 , SiO_2 i Al_2O_3 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 $\text{tg}\delta$ 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 próbkach kompozytowych oraz określenie ich wytrzymałości elektrycznej.

Analizy wyników pokazały, że charakterystyki $\epsilon_r(f)$ i $\text{tg}\delta(f)$ 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 przeciwny wpływ na gromadzenie ładunków elektrycznych w kompozycie. Pierwszy efekt, wynikający z interakcji pomiędzy nanocząstkami a matrycą polimerową, 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 interfejsu i występowania związanej z nią polaryzacji Maxwella-Wagnera-Sillarsa, 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 6.1. Dla pewnej zawartości wt% nanonapełniacza oba te efekty wzajemnie się kompensują i przenikalność elektryczna kompozytu jest wówczas taka sama jak czystej żywicy.



Rys. 6.1. Interpretacja niemonotonicznej zależności między zawartością wt% nanonapełniacza a zmianą przenikalności elektrycznej $\Delta\epsilon_r$ nanokompozytu

Dla każdego z 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 Al_2O_3 13 nm. Z kolei najwyższe wartości ϵ_r przy 50 Hz, mierzone już po utwardzaniu żywicy odnotowano dla próbek o zawartości 5 wt% cząstek TiO_2 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 $\text{tg}\delta$ 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 Al_2O_3 13 nm oraz 0,5 wt% cząstek Al_2O_3 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 Al_2O_3 13 nm, a więc o najmniejszym rozmiarze.

Analiza wyników wykazała, że wpływ procesu utwardzania na badane parametry dielektryczne jest bardziej znaczący dla próbek z nanowypełnierzami 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 $\text{tg}\delta$.

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 TiO_2 oraz Al_2O_3 wynosiła 1 wt%, natomiast w przypadku próbek z dodatkiem SiO_2 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% SiO_2 10-20 nm oraz 1 wt% TiO_2 38 nm. Wśród materiałów kompozytowych, najniższą wytrzymałością na przebicie charakteryzowały się próbki z nanocząstkami Al_2O_3 .

Zastosowanie detekcji wylądowań 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 wyladowania 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 wyladowań. Istotnym czynnikiem zwiększającym prawdopodobieństwo tworzenia się inkluzji gazowych wydaje się być również gęstość zastosowanych wypełniaczy nieorganicznych. Spośród przebadanych próbek, jedynie próbki zawierające nanocząstki TiO_2 , czyli wypełniacza o najwyższej gęstości, były całkowicie wolne od wyladowań, niezależnie od zawartości procentowej wypełniacza.

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 TiO_2 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 TiO_2 skutkowało mniejszym prawdopodobieństwem pojawienia się w kompozycie pęcherzyków gazowych (czyli potencjalnych źródeł wyladowań 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 nanowypełniaczami TiO_2 , SiO_2 i Al_2O_3 możliwe jest uzyskanie materiałów o parametrach w pewnym stopniu kontrolowanych i przez to optymalizowanych dla danego projektu układu izolacyjnego. Zastosowanie różnych wypełniaczy 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.

Sformułowane wyżej wnioski końcowe, w zakresie dotyczącym próbek nanokompozytów 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 nanowypełniacza. Z tych powodów opracowanie nowego materiału nanokompozytowego wymaga każdorazowo ścisłej kontroli parametrów jego komponentów, tj. żywicy epoksydowej i cząstek nanowypełniacza (rodzaj, kształt i rozmiar cząstek, stopień napełnienia wt%) oraz procedury i parametrów procesu technologicznego wytwarzania nanokompozytu, a następnie weryfikacji pomiarowej jego parametrów.

6.2. Nanokompozyty gradientowe, modyfikowane elektroforetycznie

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 TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 lub BaTiO_3 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_{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 kilku różnych związków nieorganicznych o różnych rozmiarach;
- **czynnik geometryczny**, wynikający z zastosowania dwóch różnych układów elektrod, tj. układu elektrod *plaska-plaska* oraz *ostrze-plaska*;
- **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 napełniacza, 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 TiO_2 , więc wyniki dla tego rodzaju napełniacza omówiono i przeanalizowano dokładniej w rozprawie.

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 TiO_2 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 krzywiznie. W badanym układzie elektrod *ostrze-płaska* 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 napelniacza w sieciowanej strukturze polimeru bazowego. Przeprowadzone badania wykazały, że nanocząstki TiO_2 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 przemianym. 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 przebicowych 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.

7. Bibliografia

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] **Dąda A.**, Błaut P., Kuniewski M., Zydróż P., Analysis of selected dielectric properties of epoxy-alumina nanocomposites cured at stepwise increasing temperatures, *Energies*, vol. 16(5), 2091, 2023.
- [7] **Dąda A.**, Błaut P., Kuniewski M., Zydróż 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.
- [8] **Dąda A.**, Błaut P., Mikrut P., Kuniewski M., Zydróż P., Control of dielectric parameters of micro- and nanomodified epoxy resin using electrophoresis, *Energies*, vol. 17(5), 1095, 2024.
- [9] **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.
- [10] **Dąda A.**, Błaut P., Zastosowanie nanodomieszek w materiałach izolacyjnych, *Przegląd Elektrotechniczny*, R. 99, nr 1, str. 185-189, 2023.
- [11] Diahm 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.
- [12] Diahm 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.
- [13] Diahm 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.
- [14] Elantas Europe, Epoxylite 235SG Trickle Impregnating Resin, Product information, Hamburg, Germany, 2007.
- [15] Fréchette M. F., Vijn 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Huang X., Tanaka T., Polymer composites for electrical engineering, Wiley - IEEE Press, Hoboken, NJ, Chichester, 2022.

- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Lau K.Y., Vaughan A. S., Chen G., Nanodielectrics: opportunities and challenges, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 31, no. 4, pp. 45-5, 2015.
- [23] 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.
- [24] Nelson J.K. (ed.), Dielectric polymer nanocomposites, Springer, New York Dordrecht Heidelberg London, 2010.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Shinohara Y., Functionally Graded Material, in: Handbook of advanced ceramics. Materials, applications, processing, and properties, Chapter 11.2.4, Elsevier, Second Edition, 2013.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Wang W., Li S., Improvement of dielectric breakdown performance by surface modification in polyethylene/TiO₂ nanocomposites, *Materials*, vol. 12(20), 3346, 2019.
- [34] Xu X., Chen J., Zhou J., Li B., Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites, *Advanced Materials*, vol. 30, no. 17, 1705544, 2018.
- [35] 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.
- [36] 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.