

Ewa Kolasińska, Aleksandra Szmaja, Grzegorz Napolski, Tymoteusz Świeboda, Igor Tazbir
Instytut Elektrotechniki, Wrocław

MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNYCH POLIMERÓW I TWORZYW SZTUCZNYCH

MODIFICATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMERS AND PLASTICS

Streszczenie: Tworzywa sztuczne i polimery są materiałami często wykorzystywanymi w przemyśle elektrycznym i elektrotechnicznym. Materiały te cechuje duża uniwersalność i szeroki zakres możliwości aplikacyjnych. Popularność zyskały m.in. dzięki niskiej gęstości, co znacząco wpływa na obniżenie masy wyrobów oraz niskiej energochłonności procesów wytwarzania, przetwórstwa i formowania oraz możliwości recyklingu. Zazwyczaj jednak wymagana jest poprawa lub zmiana wybranej właściwości tworzywa, by spełniało wymogi stawiane materiałom w konkretnym zastosowaniu. Modyfikację taką można prowadzić na dwa główne sposoby – fizycznie lub chemicznie. Modyfikacja poprzez działanie chemiczne może być związana z wprowadzeniem dodatkowego składnika, powiązaniem z reakcją chemiczną, kopolimeryzacją lub funkcjonalizacją. Modyfikacja fizyczna jest pozbawiona cech reakcji chemicznej i może być przeprowadzona jako zmiana struktury na drodze ściskania, rozciągania, obróbki termicznej lub tworzenie blend i kompozytów z niereaktywnymi dodatkami. W niniejszej pracy opisano wybrane polimery i tworzywa sztuczne do zastosowań elektrotechnicznych i metody ich modyfikacji. Autorzy szczególną uwagę zwrócili na wpływ wprowadzanych dodatków na właściwości elektryczne i mechaniczne otrzymywanych kompozytów.

Abstract: Plastics and polymers are widely used in the electrical and electrotechnical industries. These materials are characterized by high versatility and a wide range of possible application. They gained popularity thanks to the low density, which significantly reduces the weight of products and low energy consumption of manufacturing, processing and forming processes as well as the possibility of recycling. However, it is usually required to improve or change the selected properties of the material to reach the requirements for materials in a specified application. The modification may be carried out in two main ways - physically or chemically. Modification through chemical action may be associated with the introduction of an additional component, related to chemical reaction, copolymerization or functionalization. Physical modification is devoid of chemical reaction, and can be carried out as a change in the structure of polymer by compression, stretching, thermal treatment or blend and composites compounding with non-reactive additives. This paper describes selected polymers and plastics for electrotechnical applications and methods of their modification. The authors paid particular attention to the influence of the additives on the electrical and mechanical properties of the obtained composites.

Słowa kluczowe: polimery, tworzywa sztuczne, modyfikacja, wypełniacze

Keywords: polymers, plastics, modification, fillers

1. Wstęp

Metody modyfikacji służące do wytworzenia materiału o pożądanym cechach można podzielić na chemiczne, czyli takie, którym towarzyszy reakcja chemiczna oraz fizyczne, ograniczone do oddziaływań elektrostatycznych lub mechanicznych [1]. Metodę modyfikacji dobiera się w taki sposób, by zmieniając wybraną cechę materiału polimerowego, ograniczyć negatywny wpływ na pozostałe cechy. W elektrotechnice, w technice wysokich napięć, żywicę epoksydową często stosuje się na wyroby: izolatory średnich i wysokich napięć, elementy konstrukcyjno-izolacyjne wyłączników wysokiego napięcia. Wszystkie te elementy narażone

są na długotrwałe działanie prądu elektrycznego, sił rozciągających, gnących i udarowych oraz naprężenia mechaniczne. Aby podnieść walory użytkowe i wytrzymałość tych wyrobów, stosuje się tworzywa wzmacniane, kompozyty, w których wypełniacz może oddziaływać fizycznie z matrycą lub – za pośrednictwem ugrupowań reaktywnych na powierzchni – zmieniać właściwości matrycy metodą chemiczną. Ciągłe poszukuje się nowych rozwiązań podnoszących wytrzymałość i walory użytkowe wyrobów. Nanokompozyty, cieszące się coraz większym zainteresowaniem w ostatnich latach zdają się spełniać wymagania [2, 3, 4].

Nanowypełniacz dodany do matrycy epoksydowej już w ilości rzędu kilku procent drastycznie zmienia właściwości całego kompozytu. Dzieje się tak, ze względu na wielkość i kształt ziarna nanododatku, stopień jego zdyspergowania oraz wzrost znaczenia interfejsy matryca-wypełniacz. Interfejsa odznaczająca się znacznie niższą lepkością od pozostałych składników kompozycji, obniża ciężar nanokompozytów nawet o 30 % w stosunku do kompozytów z mikronowymi wypełniaczami, w których udział interfejsy jest pomijalnie mały. Zgodnie z literaturą poprawie ulegają przede wszystkim właściwości mechaniczne i cieplne (udarność, wytrzymałość na zginanie, temperatura rozkładu), zmieniać mogą się także właściwości elektryczne (zanik ładunku elektrycznego, stratność i przenikalność dielektryczna, odporność na podwyższone napięcie) [5, 6]. Dodatkowo wzrost powierzchni interfejsy matryca-wypełniacz może spowodować wzrost gęstości wiązań kompozytu oraz wzrost jego lepkości, przez co wpłynąć na transport ładunku elektrycznego, a nanometryczne ziarno wypełniacza w matrycy żywicznej wpłynie na rozkład ładunku w kompozycie. Do spełnienia tych założeń konieczna jest doskonała dyspersja nanowypełniacza, uwarunkowana odpowiednim składem kompozytu, ale też dopracowaną technologią wytwarzania. W pracy opisano modyfikację ciekłych żywic epoksydowych proszkowymi wypełniaczami o różnej przewodności elektrycznej i geometrii.

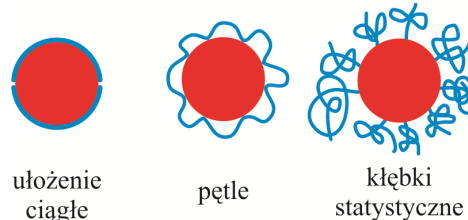
2. Modyfikatory nieprzewodzące

Materiały kompozytowe na bazie żywic epoksydowych rozwinęły się w zakresie materiałów elektroizolacyjnych. Tradycyjnie stosuje się mączkę kwarcową jako wypełniacz mikronowy, której ziarno o nieregularnym kształcie może być wprowadzane w postaci niemodyfikowanej, bądź po organofilizacji kompatybilizatorem silanowym. W produkcji izolatorów, dąży się do zastąpienia ciężkich mikrokompozytów materiałami lżejszymi.

2.1. Sferyczna nanokrzemionka

Najlepiej rozpoznany nanowypełniaczem i najwcześniej stosowanym w kompozytach epoksydowych są nanokrzemionki o ziarnie sferycznym i gładkiej powierzchni. Kompozyty z nanokrzemionką tworzy się, podobnie jak w przypadku mączki kwarcowej, poprzez fizyczne zmieszanie składników. Ziarno krzemionki łączy się z matrycą poprzez wiązania wodo-

rowe z powierzchni nanowypełniacza. Istnieją trzy główne modele takiego połączenia. Sposób połączenia z matrycą uzależnia siłę wiązania wypełniacza z matrycą (globalnie) oraz z pojedynczą cząsteczką. Wpływa to istotnie na końcowe właściwości kompozycji (rys. 1).

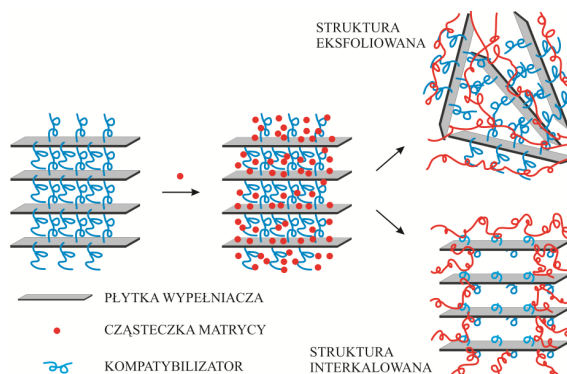


Rys. 1. Trzy modele łączenia powierzchni ziarna krzemionki z polimerem [7]

Tlenek krzemu SiO_2 jest hydrofilowy, ale może być poddany chemicznej modyfikacji nadającej charakter hydrofobowy. Wówczas stosuje się silany, surfaktanty niejonowe posiadające grupy reaktywne wiążące powierzchnię wypełniacza mineralnego z matrycą epoksydową.

2.2. Nanowypełniacze warstwowe

Nanowypełniacze warstwowe zbudowane są z pakietów płytek o wymiarach rzędu $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 1\ \text{nm}$, a te z warstw mineralnych w różnych układach krystalograficznych. Ładunek na ich powierzchni, równoważony jest przez jony międzywarstwowe. Efekt wzmocnienia matrycy polimerowej uzyskuje się pod warunkiem osiągnięcia dobrej dyspersji, czyli eksfoliacji pakietów i rozprzodzenia płytek w osnowie.



Rys. 2. Teoretyczne struktury nanokompozytów polimerowych zawierających wypełniacze warstwowe [8]

Nieorganiczny wypełniacz modyfikuje się związkami o charakterze dualnym. Część hydrofilowa łączy się elektrostycznie lub wiązaniami wodorowymi z powierzchnią wypełniacza, zastępując obecne tam jony międzywarstwowe. Część organiczna zawiera grupy che-

micznie powinowate do polimeru. Powoduje to interkalację kompatybilizatorem i częściowe rozsuniecie płytek, co ułatwia wnikanie cząsteczek matrycy i eksfoliację, a w efekcie wzmocnienie izotropowe. Geometria wypełniaczy warstwowych zapewnia poprawę właściwości mechanicznych, dielektrycznych, cieplnych i barierowych, podnosi odporność na rozpuszczalniki, czy przebicie. Ułożenie płytek w matrycy stanowi fizyczną barierę dla wilgoci, płomienia, jak i naprężeń mechanicznych lub impulsu elektrycznego [5, 6]. Popularnym wypełniaczem warstwowym są glinokrzemiany – bentonit, montmorylonit i hektorit. Ich płytki zbudowane są z przemiennie ułożonych warstw oktaedrycznych tlenku glinu i tetraedrycznych tlenku krzemu, przy czym niektóre atomy metali zostają podstawione innymi, np. Mg, Fe. Powierzchnie płytek w pakietach wykazują wówczas ładunek ujemny, ale w przestrzeniach międzywarstwowych jony równoważą nadmiar ładunku płytek. Są to najczęściej kationy metali alkalicznych: Na, K, Ca. Hydrofilowe płytki adsorbują na powierzchni cząsteczki wody. Aby umożliwić współpracę glinokrzemianów z organiczną matrycą i ograniczyć wprowadzanie wilgoci, nadaje się im charakter hydrofobowy. Najczęściej używa się soli amoniowych o długich łańcuchach węglowodorowych oddziałujących z osnową. Często stosowanym kompatybilizatorem są też silany. W ostatnim czasie na rynku pojawiły się podwójne warstwowe wodorotlenki (LDH), które być może zastąpią glinokrzemiany, a zbudowane są z warstw okta- i tetraedrycznych ułożonych przemiennie, składających się z wodorotlenków magnezu i glinu. Dodatni ładunek powierzchni powstaje przez częściowe podstawienie jonów magnezu jonami glinu, a równoważą go aniony wodorotlenowe, węglanowe, siarczanowe lub chlorowców. Również na powierzchni płytek LDH znajdują się zaadsorbowane cząsteczki wody. Podwójne wodorotlenki modyfikowane są anionami kwasów karboksylowych i ich pochodnych. Kilku-procentowy dodatek tego napełniacza daje porównywalne efekty z działaniem glinokrzemianu, dodatkowo obniża palność kompozytu. Obniżenie palności jest związane z wydzieleniem się z LDH w czasie rozkładu wody i CO₂. W wyniku rozkładu na powierzchni materiału powstaje ognioodporny tlenek magnezu lub glinu. Produkty rozkładu rozcieńczają palne gazy, a endotermiczny charakter reakcji zmniejsza ilość wydzielonego ciepła, co w efekcie

opóźnia punkt zapłonu [9]. Wprowadzenie kilku procent LDH do polimeru może obniżyć palność żywicy epoksydowej bardziej niż kilkudziesięcioprocentowy dodatek uwodnionego tlenku glinu (ATH) czy wodorotlenku magnezu [9]. Dodatkowo w ich składzie brak szkodliwych halogenków [10].

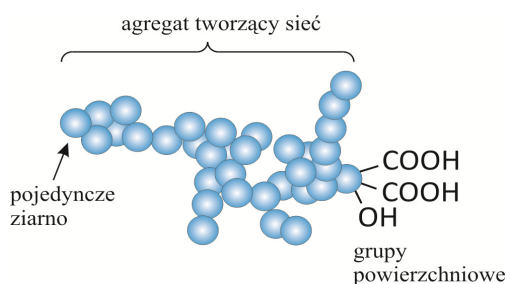
3. Modyfikatory przewodzące

W ostatnich latach zaobserwowano wzrost zainteresowania dodatkami węglowymi jako wypełniaczami zwiększającymi przewodność elektryczną i cieplną. Kompozyty polimerowe stosowane są w miejsce metali, gdy wymagany jest obniżony ciężar, czy odporność na korozję. Używane są, gdy wymagane jest rozproszenie ładunku statycznego, ekranowanie pola elektromagnetycznego, w bateriach, kablach elektroenergetycznych, membranach ogniwo paliwowych, inteligentnych samoregulujących się przewodach grzejnych. Stosowane są także w wyłącznikach nadmiarowo napięciowych w miejsce ceramiki pozystorowej. Kompozyty wypełnione sadzą wykazują zależnie od temperatury dodatni lub ujemny współczynnik temperaturowy przewodności elektrycznej. Umożliwia to stosowanie w samozałączających się zabezpieczeniach nadprądowych [11, 12].

W półprzewodzących i przewodzących kompozytach wykorzystywane są nie tylko wypełniacze węglowe, ale i metaliczne: Ag, Cu, Ni oraz stal w postaci proszków, płatków i włókien. Duża gęstość wpływa jednak na wzrost masy i utrudnienia technologiczne spowodowane sedymentacją w matrycy o średniej i małej lepkości. Udział obj. metali, konieczny do obniżenia rezystywności kompozytu, jest na ogół większy niż wypełniaczy węglowych, pomimo wyższej konduktywności, z powodu stosunkowo małej powierzchni właściwej ziaren metali oraz trudniejszego formowania sieci przewodzącej. Sadza tworzy agregaty łańcuchowe, co znacznie obniża próg perkolacji w porównaniu do srebra. Dla srebra próg perkolacji wynosi 20 % obj., dla sadzy 1 % obj. Ag jest na ogół wykorzystywane w pastach i klejach stosowanych w elektronice jako warstwa pośrednia (pomiędzy płytką druku a podzespołem elektronicznym), zwiększająca przewodność elektryczną i cieplną interfejsu. Jego udział objętościowy w tym przypadku wynosi około 40% [13]. Cienkie, mikronowe włókna stalowe stosowane są w kompozytach antystatycznych i dla zwiększenia sztywności.

3.1. Sadza przewodząca

Sadza ma skomplikowaną strukturę tworzoną ze sferycznych cząstek o rozmiarach 15-300 nm. Cząstki te łączą się w agregaty w kształcie łańcucha (dendryty) o rozmiarach 85-500 nm. Znaczne siły wiążą agregaty w aglomeraty o wymiarach 1-100 μm . Podstawowe parametry sadzy to rozmiar ziaren pierwotnych, struktura agregatów i powierzchniowe grupy funkcyjne. Pod pojęciem grup powierzchniowych rozumie się rodzaj i ilość grupowań hydroksylowych i karboksylowych [14].



Rys. 3. Teoretyczny kształt aglomeratów łańcuchowych sadzy z oznaczeniem ziaren pierwotnych i grup powierzchniowych

3.2. Nanorurki węglowe

Nanorurki to cylindryczne makromolekuły zbudowane z heksagonalnej sieci przestrzennej atomów węgla (jak w graficie) o hybrydyzacji sp^2 (silniejsze wiązanie niż w diamencie). Struktury bardzo wytrzymałe mechanicznie, elastyczne. Są półprzewodnikami lub przewodnikami elektrycznymi i dobrymi przewodnikami ciepła (wzdłuż struktury). Nanorurki jednowarstwowe to pojedyncze warstwy grafenowe zwinięte w cylindry o średnicy rzędu nm, wysokiej dokładności struktury i doskonałych właściwościach elektrycznych. Nanorurki wielowarstwowe są to przynajmniej dwie współosiowo zwinięte płaszczyzny grafenowe. Chemicznie bardziej odporne niż rurki jednowarstwowe. Wykazują dobre właściwości przewodzące prąd i ciepło [15, 16]. Wielowarstwowe nanorurki znacząco podwyższają stałą dielektryczną matrycy epoksydowej [17].

3.3. Włókno węglowe

Według [18] włókno węglowe wprowadzone do matrycy polimerowej wpływa na przewodność elektryczną kompozytu w ten sam sposób, co sadza i nanorurki węglowe. Włókna węglowe o średnicy nanometrycznej i długości rzędu mikronów są przywoływane jako znacznie tańsza alternatywa nanorurek węglowych. Włókna

mogą wzmocnić mechanicznie matrycę, jednak by wpływać na właściwości elektryczne, konieczne jest wprowadzenie znacznej ilości wypełniacza ze względu na dużą skłonność do tworzenia agregatów [19]. Przy dużej koncentracji (10–20 %wag.), włókna tworzą ciągłą sieć przewodzącą w polimerze, zmieniając jego przewodność elektryczną [20].

3.4. Metale

Metale, jako materiały o dużej przewodności elektrycznej, powinny znacząco wpływać na rezystywność polimerów. Metale stosowane do żywic epoksydowych, to m.in. Ag, Au, Cu, Al [21, 22 - 25]. Ilość dodatku do przekroczenia progu perkolacji można obniżyć stosując formę nano, a tym samym ograniczyć niekorzystny wpływ obecności metalu na zwiększenie masy tworzywa [18]. W [26] zawartość Al 0,5 %obj. wystarczy do podwyższenia przenikalności elektrycznej żywicy epoksydowej. Często stosowanym kompatybilizatorem są silany, łącząc się z grupami hydroksylowymi z powierzchni metalu [26, 21].

3.5. Wypełniacze synergiczne

Wybrane modyfikatory po połączeniu mogą potęgować wpływ na właściwości matrycy polimerowej. Korzystne może też być łączenie wypełniaczy z tej samej grupy materiałowej, np. grafitu bądź nanorurek węglowych z włóknem węglowym [18]. W [27] opisano materiał zawierający wypełniacze o różnym charakterze elektrycznym (srebro i tlenek krzemu) i ich wpływ na parametry elektryczne osnowy polimerowej. W [17] Ag i Cu są opisane jako odpowiednie do współpracy z nanorurkami węglowymi. Również glin może dobrze działać synergicznie z wypełniaczem węglowym – sadzą, poprawiając przenikalność elektryczną polimeru [28].

4. Wytwarzanie kompozytów

Kompozyty epoksydowe wytwarzano metodą mieszania mechanicznego. Do żywicy o temperaturze 70°C wprowadzano utwardzacz i wypełniacz. Całość mieszano w czasie 1,5 h z prędkością 300 obr/min. Następnie kompozycje odgazowywano w próżni w 70 °C w czasie 60 min i utwardzano stosując parametry: 80 °C / 24 h – 100 °C / 4h – 130 °C / 2h. Wypełniacze o różnym charakterze elektrycznym i ich zawartość w matrycy epoksydowej dobrano na podstawie przytoczonego przeglądu literatury.

Stosowano wagowe proporcje kompozycji epoksydowej żywica: utwardzacz 1:0,9. Materiały do wytwarzania kompozycji przed użyciem wygrzewano 24 h w 100 °C, a utwardzacz w 70 °C. Stosowane materiały: Żywica epoksydowa Epikote LVEL 828 Lorken-Tech, utwardzacz ARADUR HY905 i przyspieszacz DMP-30 HUNTSMAN Adv Mat, mączka kwarcowa MK-1p MagKwarc, nanokrzemionka Aerosil 200 EVONIC GmbH, warstwowe podwójne wodorotlenki Perkalite LD AkzoNobel. Warstwowy glinokrzemian Nanobent ZW1 PWr, sadza Printex XE-2 EVONIC GmbH, nanorurki węglowe MWCNT Sigma-Aldrich. Aluminium Dark B&G, włókno węgl. 20 μ m Harper Int.

5. Właściwości elektryczne kompozytów

Tab 1. Wyniki badań rezystywności skrośnej ρ_v , przenikalności dielektrycznej ϵ , współczynnika strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ kompozytów z wypełniaczami nieprzewodzącymi

| | ρ_v | ϵ | $\text{tg}\delta$ | Skład |
|-----|----------------------------|------------|-------------------|--------------------------|
| | 23°C | 23°C | 23°C | |
| | [$\Omega\cdot\text{cm}$] | 50Hz | 50Hz | |
| 0 | $7,9\cdot 10^{16}$ | 4,0 | 0,0050 | Kompozycja niewypełniona |
| K60 | $4,0\cdot 10^{16}$ | 3,8 | 0,0130 | 60 %wag. mączki kwarc. |
| L6 | $2,0\cdot 10^{16}$ | 3,8 | 0,0170 | 6 %wag. LDH |
| M6 | $3,2\cdot 10^{16}$ | 3,4 | 0,0060 | 6 %wag. montmorylonitu |
| A6 | $6,3\cdot 10^{16}$ | 4,2 | 0,0050 | 6 %wag. nanokrzemionki |

Tabela 2. Wyniki badań kompozytów z wypełniaczami przewodzącymi

| | ρ_v | ϵ | $\text{tg}\delta$ | Skład |
|-------|----------------------------|------------|-------------------|--------------------------------|
| | 23°C | 23°C | 23°C | |
| | [$\Omega\cdot\text{cm}$] | 100Hz | 100Hz | |
| F20 | 2,7·104 | 116 | - | 20 %wag. włókna węgl. |
| T1 | 3,2·1011 | 45,5 | 0,1350 | 1 %wag. nanorurek węglowych |
| A130 | 1,4·1014 | 11,0 | 0,0250 | 30 %wag. aluminium |
| CB1,5 | 1,4·1010 | 18,8 | 0,0062 | 1,5 %wag. sadzy |
| F6CB1 | 3,5·108 | 620 | 1,3100 | 6 %wag. wł węgl. 1 %wag. sadzy |

Badania współczynnika strat dielektrycznych, przenikalności dielektrycznej i rezystywności skrośnej, wykonano na próbkach w postaci krążka o średnicy 100mm i grubości 0,3mm

w układzie trójelektrodowym. Na próbki napyłono w próżni srebrne elektrody. W pomiarach rezystywności użyto elektrometr Keithley 6517A. Przenikalność i współczynnik strat dielektrycznych mierzono wysokonapięciowym mostkiem Scheringa typ 2821/ZT firmy Tetex.

6. Wnioski

W artykule omówiono wpływ wypełniaczy o różnej budowie chemicznej i geometrii oraz różnym charakterze elektrycznym i ich wpływ na parametry elektryczne kompozytów polimerowych. W ramach prac laboratoryjnych, wybrane modyfikatory wprowadzono do matrycy epoksydowej i przebadano parametry elektryczne wytworzonych kompozytów. Na tej podstawie wyciągnięto wnioski:

Nanowypełniacze są dużo efektywniejsze niż dodatki o ziarnie mikronowym, co pozwala obniżyć ich zawartość w kompozycie.

Kształt ziarna i układ krystalograficzny mają równie silny wpływ na parametry elektryczne kompozytów, co budowa chemiczna wypełniacza.

Wypełniacze krzemionkowe są grupą materiałów o bardzo zróżnicowanej geometrii.

Wypełniacze węglowe przewodzące mogą stanowić samodzielne modyfikatory przewodności, ale też być z powodzeniem stosowane jako wypełniacze synergiczne w połączeniu z innymi dodatkami.

Szczególnie interesujące są wypełniacze węglowe, ze względu na różnorodność geometrii i wymiarów ziaren.

Różnorodność badanych wypełniaczy i różny ich wpływ na parametry elektryczne kompozycji epoksydowej sprawia, że nie można jednoznacznie uszeregować tych materiałów pod względem wydajności, czy efektywności. Wartości te powinny być określane w zależności od potrzeb i zadanej aplikacji.

7. Literatura

- [1]. E. Kolańska, B. Mazurek „Chemically-modified polyaniline as a new conducting filler for polymer composites”, *Informatyka, Automatyka, Pomiar w Gospodarce i Ochronie Środowiska*, nr 4, str. 94 - 97, 2014.
- [2]. J.J.C. Fothergill, L.A. Dissaado, J.K. Nelson “Nanocomposite Materials for Dielectric Structures” *Conference on Electrical Ins. and Dielectric Phenomena*, Jan. 2002.
- [3]. J.K. Nelson, Y. Hu “Nanocomposite Dielectrics- Properties and Implications” *J.Phys.D: Appl. Phys.* 38 (2005), s.213-222.

- [4]. M. Roy, J.K. Nelson, R.K. MacCrone, L.S. Schandler "Polymer Nanocomposite Dielectrics-The Role of the Interface" *IEEE Trans. on Dielect. and El. Insulation*, Vol.12, Aug 2005, s.629-643.
- [5]. J.K. Nelson, Y. Hu "The Impact of Nanocomposite Formulations on Electrical Voltage Endurance", *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics Vol. 2, Issue , 5-9 July 2004* s.832 – 835.
- [6]. J.K. Nelson, J.J.C. Fothergill "Internal Charge Behavior of Nanocomposites" *Nanotechnology 15 (2004)*, s.586-595.
- [7]. „AEROSIL for Unsaturated Polyester Resins and Vinyl Ester Resins" *Technical Bulletin AEROSIL, Degussa No. 54*.
- [8]. Y. Chan, T. Juang, Y. Liao, S. Dai, J. Lin, „Preparation of clay/epoxy nanocomposites by LDH initiated self-polymerization „*Polymer 49 (2008)* 4796–4801.
- [9]. M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer "Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides" *Polymer*, 46, 2005, s.9314-9328.
- [10]. M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J.W. Gilman, S. Meriani „Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides", *Polymer 46 (2005)* 9314–9328.
- [11]. K. Kalaitzidon, H. Fukushima, L. T. Drzal "A Route for Polymer Nanocomposites with Engineered Electrical Conductivity and Percolation Thresholds" *Materials 2010*, 3, 1089-1103.
- [12]. Ch. Zeng, Z. Fan, T. Wei, G. Luo "Temperature Dependence of the Conductivity Behavior of Graphite Nanoplateled – Filled Epoxy Resin Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, 1515-1519 (2009).
- [13]. M. Inoue, J. Liu "Electrical and Thermal Properties of Electrically Conductive Adhesives Using a Heat Resistant Epoxy Binder" *2nd Electronics System Integration Technology Conference, Greenwich, UK – 2008, IEEE*.
- [14]. J. Yu, L. Q. Zhand et al. "Conductivity of Polyolefines Filled with High-Structure Carbon Black" *Journal of Applied Polymers Science*, Vol. 98, 1799-1805, (2005).
- [15]. A. Huczko, "Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku", *UW 2004*.
- [16]. J. Bernholc, Ch. Roland, B. Yakobson, "Nanotubes", *Current Opinion in Solid State & Materials Science 1997*, 2:706-715.
- [17]. Xiusheng Guo, Demei Yu, Yan Gao, Qin Li, Weitao Wan, Zhan Gao, "Dielectric properties of filled carbon nanotubes/epoxy composites with high dielectric constant", *Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems January 18 - 21, 2006, Zhuhai, China*.
- [18]. M.S. Ha, O.Y. Kwon, H.S. Choi, "Improved Electrical Conductivity of CFRP by Conductive Silver Nano-particles Coating for Lightning Strike Protection".
- [19]. A. Allaoui, S.V. Hoa, M.D. Pugh, "The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofibre/epoxy composites".
- [20]. Z. M. Elimat, M. S. Hamideen, K. I. Schulte, H. Wittich, A. de la Vega, M. Wichmann, "Dielectric properties of epoxy/short carbon fiber composites", *J Mater Sci (2010)* 45:5196–5203.
- [21]. Wenyong Zhou, Demei Yu, "Effect of coupling agents on the dielectric properties of aluminum particles reinforced epoxy resin composites", *Journal of Composite Materials 45(19)*.
- [22]. Sui G, Jana S, Zhong WH, Fuqua MA and Ulven CA., "Dielectric properties and conductivity of carbon nanofiber/semi-crystalline polymer composites", *Acta Mater 2008*; 56: 2381–2388.
- [23]. He F, Fan JT and Lau S., "Thermal, mechanical, and dielectric properties of graphite reinforced poly(vinylidene fluoride) composites" *Polym Test 2008*; 27: 964–970.
- [24]. Li Q, Xue QZ, Hao LZ, Gao X, Zheng Q., "Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites", *Compos Sci Technol 2008*; 68: 2290–2296
- [25] Yang SY, Benitez R, Fuentes A, Lozano K., "Dielectric analysis of VGCNF reinforced polyethylene composites", *Compos Sci Technol 2007*; 67: 1159–1166.
- [26]. Muneaki Kurimoto, Hitoshi Okubo, Permittivity Characteristics of Epoxy/Alumina Nanocomposite with High Particle Dispersibility by Combining Ultrasonic Wave and Centrifugal Force.
- [27]. B.Górnicka, L.Górecki, K.Gryzłó, Właściwości dielektryczne poliestrowej żywicy nasycającej modyfikowanej nanocząsteczkami przewodzącymi, *Przegląd Elektrotechniczny*, 10/2014.
- [28]. Zijun Wang, Wenyong Zhou*, Xuezheng Sui, Lina Dong, and Jing Zuo, Enhanced Dielectric Properties of Al/Carbon Black/Epoxy Composites, *Journal of Advanced Physics Vol. 4, pp. 1–5, 2015*.

Informacje dodatkowe

Prace zostały częściowo wykonane w ramach projektu „Szynoprzewód w izolacji stałej o własności kompensacji mocy biernej”, POIR.01.01.01-00-0589/16 finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach działania 1.1 „Projekty B+R przedsiębiorstw”, Poddziałania 1.1.1 „Badania przemysłowe i prace rozwojowe realizowane przez przedsiębiorstwa”, Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020.

