

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**

**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**Nové materiály pro kabelovou techniku**

**PLZEŇ 2017**

**Ing. Ondřej Veselý**

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta elektrotechnická

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

k získání akademického titulu doktor

v oboru

Elektrotechnika

**Ing. Ondřej Veselý**

**Nové materiály pro kabelovou techniku**

Školitel: prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.

Datum státní doktorské zkoušky: 10. 1. 2014

Datum odevzdání práce: 30. 3. 2017

V Plzni, 2017

## **Prohlášení o duševním vlastnictví**

Tímto předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci na téma „Nové materiály pro kabelovou techniku“ zpracovanou během doktorského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni pod vedením prof. Ing. Václava Mentlíka, CSc.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně s použitím literatury a zdrojů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

V Plzni, 30. 3. 2017

.....

Ondřej Veselý

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli prof. Ing. Václavu Mentlíkovi, CSc. za podporu, vedení a cenné rady během zpracování disertační práce.

Dále bych rád poděkoval kolegům z Katedry technologií a měření FEL ZČU v Plzni, kteří svou nezištnou pomocí přispěli ke vzniku této práce. Zároveň také děkuji kolegům z Kabelovny Kabex a.s., Holýšov, kteří mě v době mého působení na jejich pracovišti podporovali a přinášeli rovněž cenné rady a připomínky. Za vstřícnou spolupráci děkuji pracovníkům oddělení Zpracování materiálů ÚMCH AV ČR, v. v. i., Praha a pracovníkům oddělení Materiály a technologie NTC – CENTEM při ZČU v Plzni.

V neposlední řadě bych chtěl vyjádřit díky své rodině a svým nejbližším za podporu a motivaci po celou dobu mého studia.



# Anotace

## **Nové materiály pro kabelovou techniku**

Tato práce nejprve shrnuje poznatky o používaných plášťových materiálech v kabelové technice. Poté rozebírá vzrůstající požadavky na technické parametry kabelů z hlediska evropské legislativy a možnosti použití nanodielektrik. Následně je pozornost soustředěna na užší oblast silikátových jíílů a jejich použití jako polymerních nanoplňiv v kabelových plášťových směsích. To je také hlavním tématem předkládané práce.

V praktické části práce je stanoven diagnostický systém, jsou představeny úvahy ohledně výběru vhodných materiálů, stanoveny receptury a navržen vhodný výrobní postup směsí určených k testování dle diagnostického systému. Samotné řešení této práce sestává ze dvou fází. V první fázi jsou testovány směsi s různými druhy nanoplňiv a je rozhodnuto o optimálním nanoplňivu. Druhá fáze je věnována výběru nejvhodnější míry plnění nanoplňivem zvoleným v první fázi a jsou tedy testovány směsi s různou mírou plnění.

Výstupem předkládané práce je nová kabelová plášťová směs pro použití v náročných aplikacích kabelového průmyslu, jejíž receptura je legislativně ochráněna pomocí užitého vzoru. Tento nový materiál má vzhledem k uvedenému vývoji legislativy perspektivu skutečného uplatnění, a to zejména díky možnosti přímé aplikace získaných poznatků.

111 stran

41 obrázků

30 tabulek

4 přílohy

FEL ZČU v Plzni, 2017

# Annotation

## **New materials for cable industry**

At first in this thesis the current knowledge about the used cable sheath materials is summarised. Next the increasing requirements for technical parameters of cables from the perspective of the European legislation and the possibility of using nanodielectrics are analysed. Consecutively the attention is focused on the narrower field of silicate clays and their usage as polymeric nanofillers in cable sheath materials. This is also the main topic of the submitted thesis.

In the practical part the diagnostic system is assessed, the considerations about the eligible materials' selection are introduced, the prescriptions of the compounds for testing according to the diagnostic system are assigned and their manufacturing process is proposed. The solution of this thesis consists of two phases. In the first phase the compounds with different types of nanofillers are tested and the optimal one is selected. The second phase is dedicated to the estimation of the optimal filling degree.

The outcome of the thesis is a new cable sheath compound to be used in challenging applications in the cable industry. The prescription of this compound was legislatively protected by the utility model. This new material has perspective of usage in the industry thanks to possible direct application of the findings gained.

111 pages

41 pictures

30 tables

4 appendices

FEE UWB in Pilsen, 2017

# Obsah

<b>Použité symboly a zkratky .....</b>	<b>9</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>14</b>
<b>1 Současný stav problematiky .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Izolační materiály používané v kabelové technice .....</b>	<b>15</b>
1.1.1 Charakteristika .....	15
1.1.2 Výběr vhodného plášťového izolačního materiálu .....	16
<b>1.2 Vývoj požadavků na kabely z hlediska evropské legislativy .....</b>	<b>22</b>
1.2.1 Zkušební norma EN 50399 .....	23
1.2.2 Klasifikační norma EN 13501 .....	25
<b>1.3 Nanodielektrika.....</b>	<b>28</b>
1.3.1 Představení a základní principy .....	28
1.3.2 Funkcionalizace.....	30
1.3.3 Kritický charakter disperze .....	31
1.3.4 Vlastnosti nanodielektrik .....	33
<b>1.4 Polymerní nanokompozity .....</b>	<b>36</b>
1.4.1 Nanokompozity na bázi vrstvených silikátových jílu .....	37
<b>1.5 Zpracování polymerních nanokompozitů .....</b>	<b>47</b>
<b>1.6 Využití silikátových plniv jako retardérů hoření v kabelových izolacích .....</b>	<b>48</b>
<b>2 Cíle disertační práce .....</b>	<b>51</b>
<b>3 Experimentální část .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Diagnostický systém.....</b>	<b>53</b>
3.1.1 Strukturální diagnostické metody .....	54
3.1.2 Fenomenologické diagnostické metody .....	56
<b>3.2 Výběr vhodných materiálů .....</b>	<b>58</b>
3.2.1 Nanoplňiva .....	58
3.2.2 Matrice .....	61
3.2.3 Kompatibilizátor .....	62
<b>3.3 Návrh experimentu.....</b>	<b>63</b>
<b>3.4 Analýza plniv v dodaném stavu.....</b>	<b>64</b>
3.4.1 Infračervená spektroskopie (FTIR).....	64
3.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	67
<b>3.5 První fáze experimentu .....</b>	<b>68</b>
3.5.1 Stanovení receptur.....	68
3.5.2 Test zpracovatelnosti směsí.....	69
3.5.3 Postup přípravy vzorků pro první fázi experimentu .....	70
3.5.4 Posouzení vzorků dle diagnostického systému v první fázi experimentu.....	75
3.5.5 Zhodnocení první fáze experimentu.....	81
<b>3.6 Druhá fáze experimentu.....</b>	<b>82</b>
3.6.1 Stanovení receptur.....	82
3.6.2 Postup přípravy vzorků pro druhou fázi experimentu.....	83
3.6.3 Posouzení vzorků dle diagnostického systému ve druhé fázi experimentu .....	84
3.6.4 Zhodnocení druhé fáze experimentu .....	97
<b>3.7 Vliv nanoplňiva na vlastnosti LLDPE .....</b>	<b>98</b>
<b>3.8 Optimální stupeň plnění.....</b>	<b>100</b>
<b>4 Přínosy disertační práce a výstupy pro praxi.....</b>	<b>102</b>

<b>Závěr .....</b>	<b>104</b>
<b>Použitá literatura a internetové zdroje .....</b>	<b>106</b>
<b>Odborné publikace autora .....</b>	<b>110</b>
<b>Seznam příloh.....</b>	<b>112</b>

## Použité symboly a zkratky

$2\theta$	Difrakční úhel, [°]
$A$	Absorbance, [-]
a1	Třída kyselosti dle EN 50267-2-3
a2	Třída kyselosti dle EN 50267-2-3
a3	Třída kyselosti dle EN 50267-2-3
$A_{ca}$	Třída reakce na oheň dle EN 13501
AEAPS	N-(2-aminoethyl) 3-aminopropyl-trimethoxysilan
AFM	Mikroskopie atomových sil
ANSI	American National Standards Institute (Americký národní standardizační institut)
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATH	Alluminium Hydroxide (Hydroxid hlinitý)
B	Jednomocný kationt
$B1_{ca}$	Třída reakce na oheň dle EN 13501
$B2_{ca}$	Třída reakce na oheň dle EN 13501
BSE	Back-Scattered Electron detector (Detektor zpětně odražených elektronů)
$C_{ca}$	Třída reakce na oheň dle EN 13501
CE	Conformité Européenne (označení osvědčující shodu výrobku s harmonizačními právními předpisy Evropské unie)
CEC	Cation Exchange Capacity (Kationtově výměnná kapacita)
CEMAC	CE Marking of Cables (CE značení kabelů)
CENELEC	Comité Européen de Normalisation Électrotechnique (Evropský výbor pro normalizaci v elektrotechnice)
CENTEM	Centrum nových materiálů a technologií při NTC
CLC	CENELEC v referencích dokumentů
$C_N$	Známa kapacita vektorového můstku, [F]
CNT	Carbon Nano Tubes (Uhlíkové nanotrubičky)
CPD	Construction Product Directive (Směrnice o stavebních výrobcích)
CPR	Construction Product Regulation (Nařízení o stavebních výrobcích)
$C_X$	Neznáma kapacita vektorového můstku, [F]

ČSN	Česká technická norma
$D$	Velikost krystalitů, [nm]
d0	Třída odkapávání hořících částí dle EN 503999
d1	Třída odkapávání hořících částí dle EN 503999
d2	Třída odkapávání hořících částí dle EN 503999
$D_{ca}$	Třída reakce na oheň dle EN 13501
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Diferenční skenovací kalorimetrie)
$E_{ca}$	Třída reakce na oheň dle EN 13501
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiově disperzní rentgenová spektroskopie)
EEA	European Economic Area (Evropský ekonomický prostor)
EFTA	European Free Trade Association (Evropské sdružení volného obchodu)
EN	European Norm (Evropská norma)
$E_p$	Elektrická pevnost, [kV/mm]
EPR	Ethylene propylene rubber (Etylen-propylenový kaučuk)
EU	European Union (Evropská unie)
$F$	Přítlačná síla, [kN]
$F_{ca}$	Třída reakce na oheň dle EN 13501
FIB	Focused Ion Beam (Technika zaostřeného iontového paprsku)
FIGRA	Index rychlosti růstu ohně používaný pro klasifikační účely [W/s]
FIPEC	Fire Performance of Electric Cables (Studie o reakci kabelů na oheň)
FS	Vertikální rozšíření plamenů odpovídající poškozené délce dle EN 50399, [m]
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)
$H$	Entalpie, [J]
$H_a$	Vertikální rozšíření plamenů definované dle EN 60332-1-2, [mm]
HDPE	High Density Polyethylen (Vysokohustotní polyetylen)
HFFR	Označení materiálů bezhalogenních a oheň nešířících (Halogen Free Flame Retardant)
HMDS	Hexamethyl-di-silazan
HRR	Heat Release Rate (Rychlost uvolňování tepla), [W]

ICEA	Insulated Cable Engineers Association (Asociace inženýrů v oblasti izolovaných kabelů)
IEC	International Electrotechnical Commission (Mezinárodní komise pro elektrotechniku)
ISO	International Standards Organization (Organizace pro mezinárodní standardizaci)
LDPE	Low Density Polyethylene (Nízkohustotní polyetylen)
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen (Lineární nízkohustotní polyetylen)
LOI	Limiting Oxygen Index (Mezní index kyslíku)
LS	Layered Silicate (Vrstvený silikát)
LSOH	Označení materiálů bezhalogenních a s omezeným vývinem kouře při hoření (Low Smoke Zero Halogen)
M	Mikrokompozit
MA	Maleinanhydrid
MA-g-LLDPE	Maleinanhydridem grafted lineární nízkohustotní polyetylen
MDH	Magnesium Hydroxide (Hydroxid hořečnatý)
MDPE	Medium Density Polyethylene (Středně hustotní polyetylen)
MFR	Melt Flow Rate (Hmotnostní index toku taveniny), [g/10 min]
MMT	Montmorillonit
MVR	Melt Volume Rate (Objemový index toku taveniny), [cm <sup>3</sup> /10 min]
N	Nanokompozit
NTC	Nové technologie – výzkumné centrum při Západočeské univerzitě v Plzni
OMLS	Organically Modified Layered Silicate (Organicky modifikovaný vrstvený silikát)
PCS	Celkové spalné teplo [MJ/kg]
PDF2	Databáze difrakčních záznamů
PEAK HRR	Maximální rychlost uvolňování tepla během testu, [kW]
PEO	Polyetylen oxid
pH	Potential of Hydrogen (vodíkový exponent)
$p_{i1}$	Jednominutový polarizační index, [-]
$p_{i10}$	Desetiminutový polarizační index, [-]
PLS	Polymer Layered Silicate (Označení struktury polymer – vrstvený silikát)

PVA	Polyvinyl alkohol
PVC	Polyvinylchlorid
$R_i$	Izolační odpor, [ $\Omega$ ]
$R_m$	Mez pevnosti v tahu, [MPa]
$s$	Směrodatná odchylka
s1	Třída produkce kouře dle EN 13501
s1a	Třída produkce kouře dle EN 13501
s1b	Třída produkce kouře dle EN 13501
s2	Třída produkce kouře dle EN 13501
s3	Třída produkce kouře dle EN 13501
SEM	Scanning Electrone Microscopy (Skenovací elektronová mikroskopie)
STM	Rastrovací tunelovací mikroskopie
$t$	čas, [s]
$t_{3\%}$	Teplota úbytku hmotnosti o 3 %, [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$t_d$	Teplota vzorku, [ $^{\circ}\text{C}$ ]
TEM	Transmission Electrone Microscopy (Transmisní elektronová mikroskopie)
TES	Triethoxyvinylsilan
$tg \delta$	Ztrátový činitel, [-]
TGA	Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrická analýza)
THR <sub>1200s</sub>	Celková rychlost uvolňování tepla od začátku do konce testu hoření dle EN 13501, [MJ]
TR-XLPE	Tree Retardant XLPE (Síťovaný polyetylen potlačující tvorbu elektrických stromečků)
TS	Technická specifikace
TSP <sub>1200s</sub>	Total Smoke Production (Celková produkce kouře), [ $\text{m}^2$ ]
$t_t$	Teplota tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]
ÚMCH	Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky v.v.i.
$U_p$	Průrazné napětí, [kV]
x	Stupeň izomorfní substituce
XLPE	Cross-linked Polyethylene (Síťovatelný polyetylen)
XRD	X-Ray Diffraction (Difrakce rentgenového záření)
$A_t$	Tažnost, [%]



$\theta$	Označení geometrie difraktometru
$\varepsilon$	Mikrodeformace, [-]
$\lambda_{K\alpha 1}$	Vlnová délka RTG lampy difraktometru, [nm]
$\rho$	Vnitřní rezistivita [ $\Omega \cdot m$ ]
$\nu$	Vlnočet [ $cm^{-1}$ ]

## Úvod

Richard Phillips Feynman, laureát Nobelovy ceny za fyziku, již před několika desítkami let předpověděl, že pokud bude člověk schopen řídit strukturu hmoty až do extrémně malých rozměrů, bude objevovat materiály vykazující nečekané vlastnosti. Tento jeho předpoklad se v současnosti naplňuje. Lze totiž nalézt řadu postupů, kterými je možné takto jemně strukturované materiály připravit. Celá skupina uvedených materiálů je nazývána nanomateriály. Tedy materiály, jejichž nejmenší strukturní části mají rozměry nanometrů. Rozměr nano lze považovat za konečný, protože se jedná o rozměr samotných atomů a molekul (průměr nejmenšího atomu – vodíku – je přibližně 0,05 nm). Současně s pokrokem nanotechnologií došlo i k rozvoji rastrovací tunelovací mikroskopie (STM) a mikroskopie atomových sil (AFM), jejichž rozlišovací schopnost umožňuje nanomateriály přímo pozorovat. Tato fakta umožňují zabývat se i touto prací, která si dává za úkol popsat oblast polymerních nanokompozitních materiálů a jejich aplikační možnosti v kabelové technice. [1]

Vznik této práce je spojen se stále se zvyšujícími požadavky na bezpečnost, a tedy i kvalitu a technickou vyspělost kabelových výrobků. Největším nebezpečím pro člověka spjatým s kabelovou technikou jsou požáry. Kabel ve své původní podobě je totiž jeho ideálním přenašečem, který oheň šíří i do míst, kam by se jinak nedostal. Proto již před nějakým časem započala éra oheň nešířících kabelů vyrobených z materiálů, jež plameny nešíří a samy uhasínají. Aktuálně ovšem vrcholí snaha bezpečnost budov ještě dále zvýšit, což se promítá v nově vznikajících legislativních nařízeních stanovujících nové a náročnější požadavky na použité izolační materiály.

Zde je tedy prostor pro materiálovou vědu a elektrotechnologii, aby spojily své síly s pokročilými poznatky z fyziky a chemie a vytvořily novum v podobě materiálu jedenadvacátého století, který dokáže vyhovět požadavkům na elektrickou i požární bezpečnost. Tato práce se zabývá hledáním optimálního bezhalogenního plášťového oheň retardujícího materiálu, který by zároveň splnil požadavky na mechanické a elektrické vlastnosti. Správnou cestou se jeví použití nanokompozitních materiálů na bázi silikátových jííl.

# 1 Současný stav problematiky

## 1.1 Izolační materiály používané v kabelové technice

### 1.1.1 Charakteristika

Izolační materiály zásadním způsobem ovlivňují elektrické vlastnosti, přenosové charakteristiky, životnost a bezpečnost provozu kabelů. Při výběru vhodného izolačního materiálu je nutné posoudit celou řadu parametrů, které umožňují rozhodnout o jeho použití pro konkrétní aplikaci. Kromě elektrických vlastností se pozornost zaměřuje zejména na odolnost zvýšeným teplotám, dlouhodobou životnost a chování materiálu při požáru. [2]

Pokud izolační materiál dlouhodobě odolává zvýšené teplotě, aniž by se zhoršily jeho elektrické parametry, je možné zvýšit elektrickou zatížitelnost elektrovodného jádra. Z této skutečnosti pak vyplývá, že pro stejnou aplikaci je možné použít menší průřez jádra a tím snížit potřebné množství surovin pro výrobu takového kabelu. Zachování funkčních vlastností v průběhu času určuje životnost kabelu nebo vodiče a potažmo i zařízení, jehož je takový kabel součástí. Oba tyto aspekty mají tedy značný ekonomický dopad. V současnosti je kladen důraz také na chování izolačního materiálu při styku s ohněm. Charakteristika tohoto typu určuje bezpečnostní rizika spojená s hořením izolačních materiálů v případě požáru. Do popředí z tohoto pohledu vystupuje problematika ochrany zdraví člověka a izolační materiály zde sehrávají klíčovou roli. [2]

Uvedená hlediska se uplatňují při vývoji, posuzování a výběru izolačních materiálů pro kabelovou techniku a pro různé aplikace je jim přisuzována různá důležitost. Vzhledem k oblastem použití kabelů a vodičů a zejména vzhledem k různorodým provozním podmínkám se používá celé spektrum izolačních materiálů.

V minulosti měly v použitých izolacích převahu materiály přírodního původu. Jako příklad lze uvést kabelový papír vyráběný z technicky čistých, zplstnatělých a dloužených vláken celulózy. Dále byly používány různé textilní materiály vyráběné z přírodních vláken organického i anorganického původu. Jako příklad organických vláken se uvádí hedvábí, bavlna nebo juta. Z oblasti anorganických materiálů pak např. azbestová vlákna. [2]

V současnosti převládá použití materiálů syntetických, přestože v některých aplikacích se člověk stále může setkat i s použitím přírodních materiálů. Používané syntetické materiály se dělí na syntetická vlákna (např. polyamidová či polyesterová), termoplastické izolační materiály (např. polyvinylchlorid, polyetylen či etylenvinylacetát) a syntetické kaučuky (např. silikonové kaučuky či etylenpropylenové kaučuky). [2]

### **1.1.2 Výběr vhodného plášťového izolačního materiálu**

Plášť kabelu je první ochrannou vrstvou kabelu při transportu, instalaci a během celé doby jeho životnosti. Jako takový je plášť nedílnou součástí kabelu a výběr vhodného materiálu je klíčový k zajištění ochrany kabelu po celou dobu jeho užívání. Uživatelé kabelů, zejména pro průmyslové použití, kladou velký důraz na kvalitu kabelů, protože při jeho selhání dochází k nákladným výpadkům ve výrobě či v elektrické distribuční soustavě. Postupné vylepšování kvality izolačních materiálů a výrobních postupů vede v důsledku ke kýženému neustálému zlepšování spolehlivosti a funkční životnosti kabelu. Tento trend je nastolen technicko-ekonomickými vlivy z pohledu výrobních podniků. Zároveň je usměrňován vývojem v oblasti legislativy a normotvorby příslušnými národními i mezinárodními orgány, a to zejména z pohledu bezpečnosti a tím se ke slovu dostávají oheň retardující plášťové materiály. Výběr správného materiálu v této oblasti může přispět k bezpečnosti lidí v případě požáru a zároveň ochránit majetek díky zamezení jeho šíření nebo alespoň omezením jeho ničivých účinků. [3, 4]

Různé požadavky jsou na plášťový materiál kladeny také z hlediska způsobu jeho instalace. Např. kabely vtahované do trubek nebo jiným způsobem vymezených kabelových tras jsou vystaveny ohýbání a odírání, kterému musí v určité míře odolat. Naproti tomu přímo instalované kabely mohou využívat tužší neohebné konstrukce. [3]

V současnosti je hojně používána instalace kabelů do různých potrubí, tunelů či podzemních rozvodů. V takovýchto uzavřených prostředích představují velké nebezpečí kouř a zplodiny vznikající jako vedlejší produkty dekompozice polymerních izolačních materiálů. V minulosti bylo zdokumentováno, že až 80 % úmrtí při požáru může být přičteno vzniklému kouři a zplodinám. Tento údaj pochází dle [3] z roku 1989. Od té doby lze sledovat globální tendenci, kdy se ustupuje od halogenových oheň retardujících

materiálů k bezhalogením. Z tohoto pohledu mohou mít moderní materiály dle [3] pozitivní dopady při vzniku požáru v těchto oblastech:

- dýmivost,
- korozivita,
- toxicita,
- ekologie.

Nízká dýmivost zlepšuje viditelnost v případě požáru, eliminuje zranění způsobená vdechováním kouře a prodlužuje dobu, kdy je možné uniknout z postiženého prostoru. Kyselé plyny vznikající při rozkladu halogenových materiálů způsobují korozi a poškozují ostatní zařízení při a po požáru. Méně toxické emise při požáru eliminují zranění a prodlužují dobu, kdy je možné uniknout z postiženého prostoru. A konečně eliminace halogenových prvků odpovídá požadavkům péče o životní prostředí. [3]

Mnoho let byl používán jako oheň retardující plášťový materiál polyvinylchlorid (PVC). Bylo tomu tak zejména proto, že má lepší vlastní oheň retardující schopnost než polyetylenové polymery a kopolymery (např. LLDPE nebo HDPE). Nicméně PVC má mnoho významných nedostatků. Mezi ně patří nízká mechanická odolnost a značně kyselé výpary při hoření, které jednak poškozují zdraví, ale zároveň poškozují i další zařízení, jak bylo zmíněno výše. Moderní bezhalogení oheň retardující materiály (označované typicky zkratkami HFFR či LSOH) jsou alternativou k PVC. Tyto materiály vykazují lepší mechanické vlastnosti důležité k ochraně kabelu během jeho životnosti, a navíc v případě požáru vykazují pozitivní vlastnosti uvedené výše. Nicméně i měkčené PVC se stále používá, protože vykazuje dobrou odolnost ozónu, olejům, kyselinám, zásaditým látkám, alkoholům, voskům a mazivům; zároveň je také oheň retardující, přičemž se jedná o poměrně levný materiál. [3]

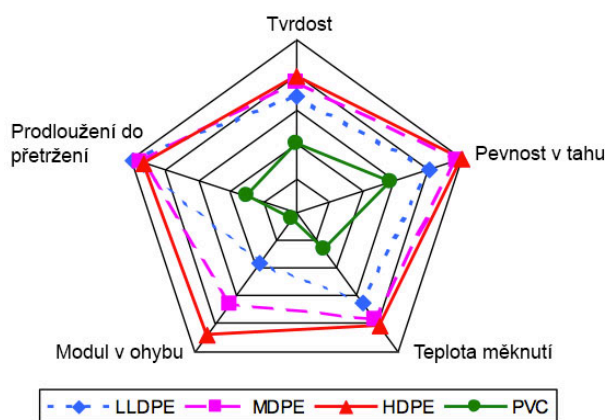
Polyetylen má některé výhody oproti PVC. Obvykle je klasifikován podle hustoty na nízkohustotní (LDPE), lineární nízkohustotní (LLDPE), středněhustotní (MDPE) a vysokohustotní (HDPE) takto:

- LDPE a LLDPE: hustota od 0,91 do 0,925 g/cm<sup>3</sup>,
- MDPE: hustota od 0,925 do 0,94 g/cm<sup>3</sup>,
- HDPE: hustota nad 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

Pláště z LDPE byly obecně nahrazeny LLDPE u kabelů používaných v energetice, ale jsou stále používány pro telekomunikační kabely. V závislosti na požadavcích lze ale obecně říci, že se v kabelovém průmyslu používají všechny tři uvedené druhy polyetylenů. HFFR směsi jsou často založeny na polyolefinových kopolymerech a obsahují velké množství minerálních retardérů hoření (asi 50–70 % objemu). Ačkoli se jedná o efektivní řešení, vysoký podíl retardérů hoření činí takový materiál obtížně zpracovatelný a zhoršuje jeho mechanické a elektrické vlastnosti. [3]

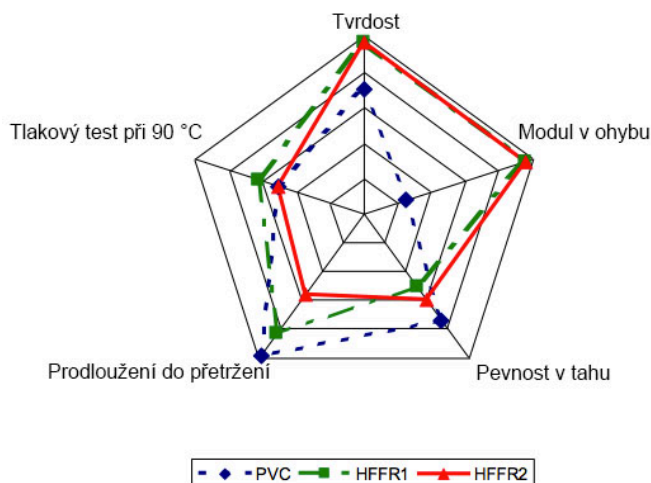
Vlastnosti kabelového pláště by měly odpovídat způsobu instalace a podmínkám při provozu. Některé vlastnosti jako např. pevnost v tahu jsou obecně důležité a jsou definovány ve standardech pro kabely (např. IEC 60502 nebo ANSI/ICEA S-93-639). Specifičtější požadavky, mezi něž patří bezpečnost při požáru, také musí vyhovovat příslušným národním a mezinárodním standardům (např. IEC 60332 či ASTM D2863 pro hořlavost, IEC 60754 pro emisi kyselých plynů a IEC 61034-2 či ASTM E662 pro dýmivost). Další vlastnosti mohou být důležité pouze pro určitou specifickou geografickou oblast jako např. odolnost termitům a hlodavcům pro tropická území. [3]

**Mechanická pevnost** pláště je často definována tahovými vlastnostmi. Na Obr. 1 lze vidět obecné porovnání mechanických vlastností PVC a různých polyetylenů. HDPE má největší pevnost v tahu, při čemž zachovává vysoké prodloužení do přetržení. PVC oproti tomu nabízí skvělou flexibilitu, ale v ostatních vlastnostech je horší než polyetyleny. [3]



**Obr. 1** Rozložení mechanických vlastností kabelových pláštů z PVC a PE [3]

Na Obr. 2 je možné vidět porovnání vlastností PVC a dvou běžných HFFR směsí. Opět PVC vykazuje vysokou flexibilitu, tvrdost a pevnost v tahu jsou podobné, ale HFFR směsi poskytují lepší tuhost a odolnost oděru. [3]



**Obr. 2** Rozložení mechanických vlastností kabelových plášťů z PVC a z HFFR směsí [3]

**Flexibilita** je často vyjadřována pomocí modulu pružnosti a ovlivňuje sílu potřebnou k ohnutí kabelu. Měkčené PVC je velmi flexibilní. Z polyetylenů má dobrou flexibilitu LLDPE (Obr. 1) a z tohoto důvodu je často preferován před HDPE v chladných oblastech. Polyetyleny s vyšší hustotou jsou obecně tužší. Flexibilita HFFR směsí (Obr. 2) je ovlivněna základním materiálem směsi a u nových materiálů je dosahováno podobné flexibility jako u PVC při čemž je zachována dobrá teplotní odolnost. [3]

**Tvrdost** plášťového materiálu je často vyjadřována pomocí stupnic Shore A nebo Shore D a je určující pro odolnost abrazi a například i pro odolnost různým škůdcům vyskytujícím se v přírodě. Na Obr. 1 lze vidět, že PE materiály vykazují vyšší tvrdost než PVC, a tak jsou odolnější abrazi. Moderní HFFR směsi vykazují vyšší odolnost abrazi než PVC (Obr. 2). Tento parametr je důležitý z hlediska instalace kabelů a také na například pro horizontálně uložené kabely v tunelech či žlabech, kde se může projevit termomechanický pohyb. [3]

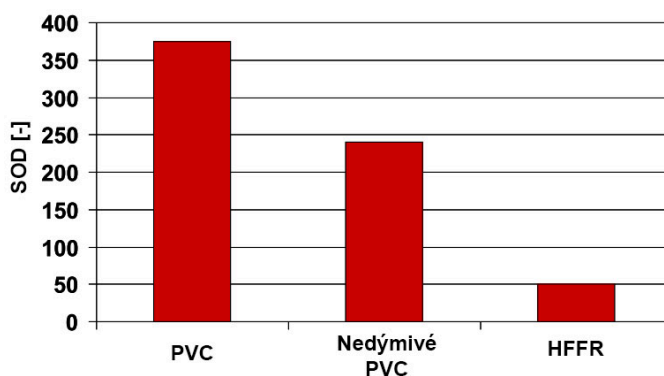
**Tepelnou odolnost** lze určovat pomocí odolnosti vpichům měřené při zvyšující se teplotě. Tento test simuluje odolnost pláště ostrým předmětům, které se mohou vyskytnout při pokládce, při čemž zvyšující se teplota simuluje zahřívání kabelu při provozu. Odolnost

HDPE je nejnižší ze všech PE. Odolnost polyetylenových pláště se obvykle měří při 110 °C nebo při 115 °C, zatímco PVC či HFFR pláště se obvykle měří při teplotě 80 nebo 90 °C, což odráží různé požadavky na teplotní odolnost těchto různých materiálů. [3]

**Koeficient tření** plášťového materiálu určuje sílu nutnou k zatahování kabelu do různých průchodů či kabelových žlabů. Tato charakteristika polyetylenových pláště je svázána s jejich hustotou. HDPE pláště mají nejnižší koeficient tření z polyetylenů a jeho hodnota je nižší než u PVC. [3]

**Bariérové vlastnosti** jsou důležité z hlediska ochrany vnitřní kovové části kabelu proti korozi. V případech kde není přítomna další vodoodpudivá bariéra, je plášť také limitujícím prvkem průniku vody dovnitř kabelu. Izolace ze zesíťného polyetylenu (XLPE) a z EPR vytvářejí vodní stromečky za přítomnosti střídavého elektrického pole. Tomu lze zabránit použitím vhodného materiálu, který zabraňuje průniku vlhkosti. V případě XLPE se používají retardanty vodních stromečků, výsledný materiál se pak označuje jako TR-XLPE. PVC vykazuje v tomto ohledu řádově horší vlastnosti než PE. [3]

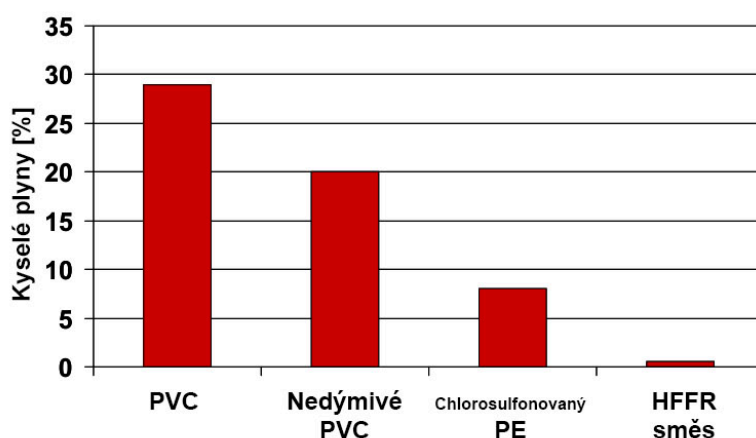
**Hořlavost** materiálu se klasifikuje pomocí mezního indexu kyslíku (LOI). Oheň retardující PVC dosahuje hodnoty 21–25 %, zatímco HFFR materiály dosahují vyšších hodnot, běžně 25–48 %. Vyšší hodnoty LOI jsou závislé na typu polymeru. Odpovídající oheň retardující vlastnosti se určují testováním šíření plamene. Jak bylo poznamenáno výše, dvě hlavní nevýhody PVC pro použití jako plášťového materiálu jsou tvorba kouře a produkce kyselých plynů při expozici ohni. Obr. 3 srovnává specifickou optickou hustotu kouře (SOD) uvolněného hořením standardního PVC, nedýmivého PVC a HFFR materiálem při zkoušce dýmivosti dle ASTM E662. [3]



**Obr. 3** Srovnání optické hustoty kouře vytvořeného při hoření různých druhů plastů [3]



Vyšší optická hustota dýmu způsobuje lidem postiženým požárem potíže při hledání únikových cest z uzavřených prostor. Materiály produkující menší množství kouře při hoření jsou preferovány, protože mohou zachraňovat životy. Navíc kromě kouře je také důležité zjišťovat charakter vznikajících plynů s ohledem na ochranu zdraví a poškození zařízení v budovách. Když hoří PVC, probíhá dehydrochlorinace polymerního řetězce a je uvolňován chlorovodík (HCl). V kombinaci s vlhkostí ve vzduchu a v lidském těle se vytváří kyselá substance, která negativně působí nejen na zdraví, ale poškozuje i další bezpečnostní systémy instalované v budovách extrémní korozi, která způsobuje poruchy těchto zařízení. Bezhalogenní oheň retardující materiály (HFFR) neuvolňují kyselé korozivní plyny na rozdíl od halogeny obsahujících polymerů jako je PVC. Porovnání procentuálního zastoupení kyselých plynů uvolněných z různých směsí je možné vidět na Obr. 4. [3]



**Obr. 4** Porovnání zastoupení kyselých plynů uvolněných z různých směsí [3]

**Vliv zvětrávání** na oheň retardující vlastnosti polymerů je posuzován z pohledu kónické kalorimetrie před a po simulaci zvětrávání. Degradaci povrchu lze monitorovat za použití různých technik (např. FTIR, mikroskopie, měření barev). [3]

Je zde vidět mnoho různých aspektů, které se uplatňují při rozhodování o správném plášťovém materiálu. Některé z požadavků mohou být protichůdné, a proto se mnohdy musí počítat s určitým kompromisem. V současné době do tohoto rozhodovacího procesu významným způsobem vstupuje evropská legislativa zaváděním nových povinností z hlediska klasifikace kabelů, které jsou součástí staveb. Tento druh kabelových výrobků

tvoří významnou součást portfolia českých i zahraničních kabeloven a o této problematice bude proto podrobněji pojednáno v následující kapitole.

## 1.2 Vývoj požadavků na kabely z hlediska evropské legislativy

Směrnice o stavebních výrobcích známá jako CPD (Construction Product Directive) [5] vstoupila v platnost v roce 1988 a měla za úkol vytvořit společný trh pro stavební výrobky. Toho bylo dosahováno tvorbou harmonizované legislativy na evropské úrovni, jíž je možno použít obecně k prokázání vlastností vybraných produktů. Dokladem o tom, že výrobek splňuje požadované vlastnosti, je označení CE. Označení je platné v 31 zemích tzv. Evropského ekonomického prostoru (EEA), který zahrnuje 28 členských zemí EU a navíc ještě 3 členy Evropského sdružení volného obchodu (EFTA) – Island, Lichtenštejnsko a Norsko, a je tak základním předpokladem pro vstup vybraných druhů výrobků na evropský trh a umožňuje jejich volný pohyb. [6–9]

K 1. červnu 2013 byla Směrnice o stavebních výrobcích (CPD) nahrazena Nařízením o stavebních výrobcích CPR (Construction Product Regulation). [10] CPR má za úkol zprůhlednit koncept a použití označení CE, některé procedury související s udělením označení jsou zde zjednodušeny zejména s ohledem na náklady malých a středních podniků. Toto nařízení také zvyšuje důvěryhodnost a spolehlivost systému označování CE zavedením striktnějších kritérií pro posuzování shody výrobku s příslušnými požadavky. Důležitou změnou je fakt, že označení CE je nyní povinné, díky čemuž se očekává urychlení používání tohoto označení. Důsledkem může být to, že dobrovolné národní systémy značení výrobků mohou ztratit na důležitosti. [6]

Kabelů se tato legislativa týká z toho důvodu, že kabel je považován za stavební výrobek, pokud je trvalou součástí stavby (budovy, tunelu apod.) a tím ovlivňuje vlastnosti související s její požární odolností. [11] Z pohledu normotvorby se této problematice týká harmonizovaná norma EN 50399 [12], která specifikuje zkušební zařízení a postup zkoušky pro stanovení reakce kabelů na oheň tak, aby je bylo možné klasifikovat do tzv. eurotříd (euroclasses). Interpretaci výsledků zkoušek a klasifikaci do eurotříd zajišťuje norma EN 13501 [13]. Povinnost označování výrobků pomocí symbolu CE a tím

nutnost zařazení do eurotřídy je stanovena produktovou normou, kterou je pro kabely EN 50575 (Silové, řídicí a komunikační kabely – Kabely pro obecné použití ve stavebních ve vztahu k požadavkům reakce na oheň) [14]. Vzhledem k množství kabelů popsáných v produktové normě, jejichž samostatné testování by představovalo značné náklady, vznikl projekt CEMAC [15]. V rámci tohoto projektu bylo provedeno rozsáhlé testování kabelů dostupných na trhu a takto vzniklá data o jejich chování slouží jako základ pro připravovanou technickou specifikaci CLC/TS 50576 [16], která umožňuje rozšíření výsledků zkoušek dle EN 50399 [12] na celé skupiny kabelů podobných typů, aniž by se musel zkoušet každý jednotlivý z nich. [6]

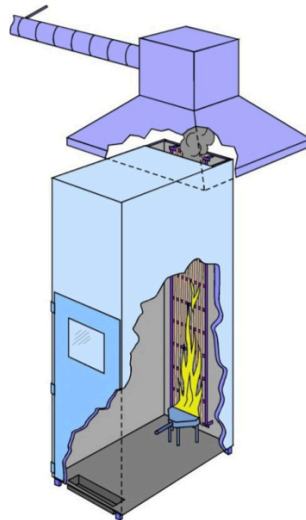
V současnosti je proces normotvorby na evropské úrovni již dokončen a probíhá zavádění harmonizovaných norem v jednotlivých členských zemích. Produktová norma EN 50575 byla harmonizována v České republice k 10. 6. 2016 a bylo stanoveno přechodné období, po které je dodržování specifických požadavků této normy dobrovolné. Toto období trvá až do 1. 7. 2017 a od tohoto data již bude platit povinnost označování kabelových výrobků, které jsou součástí staveb, symbolem CE a tím i nutnost jejich klasifikace do eurotříd, jak bylo popsáno výše. Znamená to podstatně náročnější testování kabelových výrobků, protože původní norma zkoumala pouze šíření ohně. Naproti tomu pro klasifikaci do eurotříd je nutné vyhodnotit navíc i množství odkapávajícího materiálu, dýmivost, kyselost zplodin, uvolněné teplo a energii. [17, 18]

Pro přiblížení nových požadavků na kabely bude v následující podkapitole podrobněji popsána zkušební norma EN 50399, která přináší do praxe aktuální poznatky z oblasti požární a kabelové techniky.

### **1.2.1 Zkušební norma EN 50399**

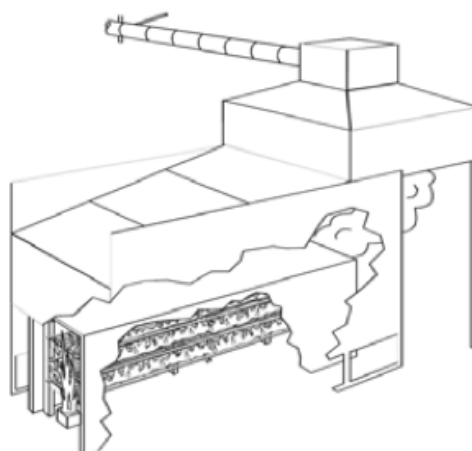
Norma [12] byla iniciována studií financovanou Evropskou unií, zabývající se reakcí kabelů na oheň. Studie je známa pod zkratkou FIPEC (Fire Performance of Electric Cables) [19]. Hlavním záměrem této studie bylo vyvinout testovací metody založené na IEC 60332-3 (Zkoušky elektrických a optických kabelů v podmínkách požáru) a doplnit je moderními měřicími metodami hodnocení požáru, které by byly schopné účinně zhodnotit chování kabelu při reálném požáru. Schéma zkušebního zařízení dle IEC 60332-3-10 (Zkouška vertikálního šíření plamene na vertikálně namontovaných svazcích vodičů

nebo kabelů – Zařízení) lze vidět na Obr. 5. Jak bylo uvedeno výše, toto zkušební zařízení bylo použito jako výchozí pro vývoj nových testovacích metod. [6]

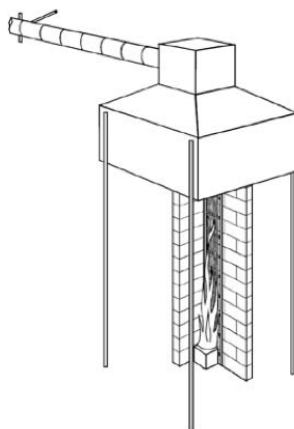


**Obr. 5** Schéma zkušebního zařízení dle IEC 60332-3-10, převzato z [6]

V rámci studie FIPEC byly navrženy dva referenční scénáře, které lze vidět na Obr. 6 a Obr. 7, definující vertikální a horizontální uložení kabelů. K vývoji normy EN 50399 bylo následně provedeno rozsáhlé testování v uvedených zařízeních s instalovaným střešním systémem pro měření rychlosti uvolňování tepla a vznikajících zplodin. Databáze studie FIPEC zahrnuje data z téměř 2000 experimentů. Mezi sledovanými parametry byly např. typ hořáku, výkon hořáku, doba trvání testu a způsob montáže kabelů k žebříku, ke kterému jsou během testu připevněny. [6]



**Obr. 6** Horizontální referenční scénář v projektu FIPEC, převzato z [19]



**Obr. 7** Vertikální referenční scénář v projektu FIPEC, převzato z [19]

Z výsledků studie vyplývá, že pro testování většiny kabelů je vhodných 20 minut doby trvání testu s hořákem o výkonu 20,5 kW. Dalším důležitým zjištěním je nejvhodnější způsob upevnění kabelů, které je závislé na jejich průměru. Pro kabely s průměrem od 20 mm výše je potřeba zachovat 20 mm mezeru mezi jednotlivými kabely na nosném žebříku. Pro kabely s průměrem od 5 mm do 20 mm je nejvhodnější zachovat mezeru o velikosti jednoho průměru kabelu. A konečně pro kabely s průměrem menším než 5 mm je nejvhodnější jednotlivé kabely seskupit do svazků o celkovém průměru 10 mm a mezi jednotlivými takovými svazky zachovat mezeru taktéž 10 mm. [6]

Uvedené závěry studie FIPEC byly základem pro vytvoření nejnovější revize normy EN 50399. Tato norma tedy podrobně definuje požadavky na zkušební zařízení a postup samotných zkoušek v souladu s nejnovějšími poznatky v tomto oboru. Výstupy z těchto zkoušek jsou následně klasifikovány dle normy EN 13501, která je podrobněji popsána v následující podkapitole. [6]

### **1.2.2 Klasifikační norma EN 13501**

Pomocí klasifikační normy EN 13501-6 (Požární klasifikace stavebních výrobků a konstrukcí staveb – Část 6: Klasifikace podle výsledků zkoušek reakce na oheň elektrických kabelů) [13] jsou interpretovány výsledky zkoušek provedené dle výše uvedené zkušební normy EN 50399. Jednotlivé kabely nebo skupiny kabelů jsou následně na základě této interpretace zařazeny do tzv. eurotříd reakce na oheň. Část 6 určená právě

pro zařazení kabelových výrobků se nově objevuje až v nejnovější revizi této normy z května roku 2015 a doplňuje tak existující klasifikaci pro zdiva, podlahové materiály a trubkové izolace. Klasifikace je založena na vyhodnocení rychlosti uvolňování tepla, šíření plamene, produkce kouře, kyselosti a odkapávání hořících částí. [6, 13]

Norma popisuje 7 tříd kabelů na základě rychlosti uvolňování tepla a šíření plamene. Tyto třídy jsou nazývány  $A_{ca}$ ,  $B1_{ca}$ ,  $B2_{ca}$ ,  $C_{ca}$ ,  $D_{ca}$ ,  $E_{ca}$  a  $F_{ca}$ . Chování jednotlivých tříd lze dle [6] popsat přibližně takto:

*Třída  $A_{ca}$ :* Nejvyšší třída zahrnující výrobky, které prakticky nehoří (např. keramické výrobky)

*Třída  $B1_{ca}$ :* Výrobky, které jsou sice hořlavé, ale po vystavení referenčnímu scénáři požáru či testu dle EN 50399 (30 kW zdroj hoření) buď nehoří vůbec anebo jen velmi málo.

*Třídy  $B2_{ca}$  a  $C_{ca}$ :* Výrobky, které nešíří oheň trvale při vystavení zdroji hoření o výkonu 40–100 kW v horizontálním referenčním scénáři ani při testování dle EN 50399. Zároveň vykazují omezenou rychlost růstu požáru a rychlost uvolňování tepla při testování dle EN 50399 (20,5 kW zdroj hoření). Rozdíl mezi těmito dvěma třídami spočívá v rozdílných klasifikačních kritériích, jak je možné vidět v Tab. 1.

*Třída  $D_{ca}$ :* Výrobky, které vykazují hořlavost podobnou dřevu při testování pomocí referenčních scénářů. Při testování podle EN 50399 (20,5 kW zdroj hoření) výrobky vykazují trvalé šíření plamene, mírnou rychlost růstu požáru a rychlost uvolňování tepla.

*Třída  $E_{ca}$ :* Výrobky, u kterých krátké působení zdroje hoření nezpůsobí výrazné rozšíření plamenů.

Třídy  $B1_{ca}$ ,  $B2_{ca}$ ,  $C_{ca}$ ,  $D_{ca}$  a  $E_{ca}$  jsou založeny na testování dle EN 50399, ale také vyžadují výsledky testů zápalnosti a šíření plamene dle EN 60332-1-2. Třída  $A_{ca}$  vyžaduje zkoušku dle EN ISO 1716, ovšem tato třída se vyskytuje zřídka.

Produkce kouře je klasifikována do 5 tříd: s1a, s1b, s1, s2 a s3. Pokud jsou vyžadovány nejvyšší třídy s1a a s1b, je navíc vyžadována zkouška dle EN 61034-2. Odkapávání hořících částí je klasifikováno do tříd d0, d1 a d2 na základě výsledků zkoušky dle EN 50399. Třídy kyselosti jsou a1, a2 a a3, do kterých je výrobek zařazen na základě

zkoušky dle EN 50267-2-3. Klasifikační systém normy EN 13501-6 je shrnut v Tab. 1. Klasifikační kritéria jsou rovněž definována touto normou. [6, 13]

**Tab. 1** Třídy reakce na oheň dle EN 13501, převzato z [13]

Třída	Metoda testování	Klasifikační kritéria	Dodatečná klasifikace
A <sub>ca</sub>	EN ISO 1716	PCS ≤ 2,0 MJ/kg <sup>(1)</sup>	
B1 <sub>ca</sub>	EN 50399 (30 kW zdroj plamene)	FS ≤ 1,75 m THR <sub>1200s</sub> ≤ 10 MJ Peak HRR ≤ 20 kW FIGRA ≤ 120 W s <sup>-1</sup>	Produkce kouře <sup>(2,5)</sup> , hořící kapky a částice <sup>(3)</sup> , kyselost <sup>(4)</sup>
	EN 60332-1-2	H <sub>a</sub> ≤ 425 mm	
B2 <sub>ca</sub>	EN 50399 (20,5 kW zdroj plamene)	FS ≤ 1,5 m THR <sub>1200s</sub> ≤ 15 MJ Peak HRR ≤ 30 kW FIGRA ≤ 150 W s <sup>-1</sup>	Produkce kouře <sup>(2,6)</sup> , hořící kapky a částice <sup>(3)</sup> , kyselost <sup>(4)</sup>
	EN 60332-1-2	H <sub>a</sub> ≤ 425 mm	
C <sub>ca</sub>	EN 50399 (20,5 kW zdroj plamene)	FS ≤ 2 m THR <sub>1200s</sub> ≤ 30 MJ Peak HRR ≤ 60 kW FIGRA ≤ 300 W s <sup>-1</sup>	Produkce kouře <sup>(2,6)</sup> , hořící kapky a částice <sup>(3)</sup> , kyselost <sup>(4)</sup>
	EN 60332-1-2	H <sub>a</sub> ≤ 425 mm	
D <sub>ca</sub>	EN 50399 (20,5 kW zdroj plamene)	THR <sub>1200s</sub> ≤ 70 MJ Peak HRR ≤ 400 kW FIGRA ≤ 1300 W s <sup>-1</sup>	Produkce kouře <sup>(2,6)</sup> , hořící kapky a částice <sup>(3)</sup> , kyselost <sup>(4)</sup>
	EN 60332-1-2	H <sub>a</sub> ≤ 425 mm	
E <sub>ca</sub>	EN 60332-1-2	H <sub>a</sub> ≤ 425 mm	
F <sub>ca</sub>	Není dosaženo žádné kritérium		
<p>(1) Pro produkt jako celek, vyjma kovových materiálů a pro každý externí komponent produktu (např. plášť)</p> <p>(2) <b>s1</b> = TSP<sub>1200s</sub> ≤ 50 m<sup>2</sup> a Peak SPR ≤ 0,25 m<sup>2</sup>/s  <b>s1a</b> = <b>s1</b> + propustnost světla v souladu s EN 61034-2 ≥ 80 %  <b>s1b</b> = <b>s1</b> + propustnost světla v souladu s EN 61034-2 ≥ 60 % &lt; 80 %  <b>s2</b> = TSP<sub>1200s</sub> ≤ 400 m<sup>2</sup> a Peak SPR ≤ 1,5 m<sup>2</sup>/s  <b>s3</b> = nevyhovuje s1 nebo s2</p> <p>(3) <b>d0</b> = žádné hořící kapky nebo částice do 1200 s  <b>d1</b> = žádné hořící kapky nebo částice hořící více než 10 s během 1200 s  <b>d2</b> = nevyhovuje d0 nebo d1</p> <p>(4) EN 50267-2-3:  <b>a1</b> = vodivost &lt; 2,5 μS/mm a pH &gt; 4,3  <b>a2</b> = vodivost &lt; 10 μS/mm a pH &gt; 4,3  <b>a3</b> = nevyhovuje a1 nebo a2  - pokud není kategorie určena, není dosaženo žádné kritérium</p>			

(5) Třída dýmivosti deklarovaná pro kabely třídy B1<sub>ca</sub> by měla vycházet ze zkoušky dle EN 50399 (30 kW flame source)

(6) Třída dýmivosti deklarovaná pro kabely třídy B2<sub>ca</sub>, C<sub>ca</sub>, D<sub>ca</sub> by měla vycházet ze zkoušky dle EN 50399 (20,5 kW flame source)

Klasifikační kritéria:

PCS: Celkové spalné teplo [MJ/kg]

FS: Vertikální rozšíření plamenů odpovídající poškozené délce dle EN 50399 [m]

THR<sub>1200s</sub>: Celková rychlost uvolňování tepla od začátku do konce testu [MJ]

PEAK HRR: Maximální rychlost uvolňování tepla během testu [kW]

FIGRA: Index rychlosti růstu ohně používaný pro klasifikační účely [W/s]

H<sub>a</sub>: Vertikální rozšíření plamenů definované dle EN 60332-1-2 [mm]

Představená problematika normotvorby na evropské úrovni přináší výrobcům kabelové techniky některé nové výzvy a i nemalé starosti s nutnou novou kvalifikací jejich výrobních řad. Z nastavených požadavků rovněž vyplývá, že některé výrobní řady budou muset být re-designovány, aby vyhovely novým požadavkům. [7]

## 1.3 Nanodielektrika

Jedním z východisek pro splnění protichůdných požadavků kladených na nové výrobky v oboru kabelové techniky může být použití plniv, jejichž částice mají rozměry v řádu nanometrů. Hovoří se pak o takzvaných nanoplňvech. V této kapitole budou podrobněji rozebrány vlastnosti a přístupy ke zkoumání širší skupiny nanodielektrik, tedy materiálů s nanopřísadou, které jsou schopné se v elektrickém poli polarizovat.

### 1.3.1 Představení a základní principy

Použití plniv v polymerních dielektrikách je běžné již půl století. Důvodem k tomu je někdy nutnost zlepšit určitý strukturální, tepelný nebo elektrický parametr, ale někdy také pouze snížení ceny výsledného kompozitu. Přestože se teoreticky hovořilo o možnosti vytvoření nanodielektrik již v roce 1994 [20], experimentální realizace těchto myšlenek je záležitostí 21. století. V přehledové publikaci [21] je nastíněn významný rozvoj experimentální činnosti v tomto odvětví, který naznačil, že nanodielektrika skutečně mohou nabídnout možnost úpravy charakteristik materiálů k dosažení určitých zlepšení bez vlivu na ostatní vlastnosti. Dokonce je popsána možnost multifunkcionality takto připravených materiálů, tedy pozitivní vliv na více důležitých charakteristik. Toho je



možné dosáhnout různými cestami, ale zejména chemickou úpravou (funkcionalizací) povrchu nanočástic. Taková úprava totiž dokáže zajistit žádoucí umístění nanočástice ve struktuře základního materiálu. [21]

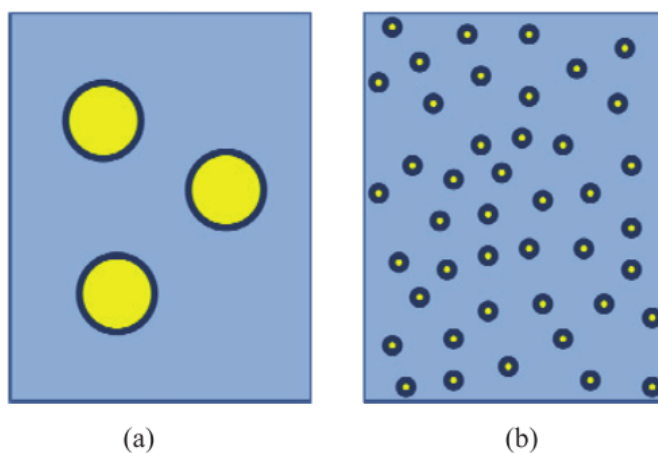
Ani dnes nejsou všechna nanodielektrika vytvářena stejným způsobem. Vlastnosti těchto materiálů jsou kriticky závislé na výrobním postupu i finálním zpracování. Ve skutečnosti bylo v některých raných stádiích vývoje výrobních technologií dosaženo nanokompozitů, které bychom z dnešního pohledu ani takto neklasifikovali. Z dnešního pohledu je totiž klíčová správná disperze částicových plniv. [21]

Historicky byly za nanokompozity považovány materiály, jejichž plniva měla alespoň jeden z rozměrů pod 100 nm. Tato definice dovoluje zahrnout mezi nanoplniva i silikáty, na něž je soustředěna pozornost v této práci. Přestože mohou mít mnohem větší rozměry, jejich jednotlivé vrstvy jsou od sebe vzdálené jen několik nanometrů a pokud jsou vhodným způsobem ošetřeny, dochází k exfoliaci, jednotlivé vrstvy jsou od sebe odděleny a výsledný materiál pak již vyhoví uvedené definici. V současnosti je ovšem běžné zpracovávat dokonce nanodielektrika s použitím plniv z anorganických oxidů, které mají velikost částic menší než 20 nm. To ovšem přináší specifická úskalí, jelikož takto malé částice mají přirozenou tendenci se shlukovat. Základní princip fungování těchto materiálů spočívá na velmi velké povrchové plochu nanočástic. Je jasné, že jakékoli aglomeráty snižují efektivitu funkčnosti takového kompozitu. [21]

Na Obr. 8 lze vidět diagram znázorňující polymer plněný (a) konvenčními částicemi v rozměru mikrometrů a (b) nanočásticemi. V obou případech je možné pozorovat okrajovou oblast částic, kde na sebe základní materiál a plnivo vzájemně působí (zóna vzájemné interakce). Tuto zónu si lze představit jako vrstvu o tloušťce přibližně 10 nm na povrchu plniva.

Zde se dá pozorovat, že při přechodu od mikrokompozitu k nanokompozitu dochází ke zmenšení jednotlivých částic a ke zvětšení jejich počtu, což má za následek nejenom významné zvětšení zóny vzájemné interakce, ale v extrémním případě může dojít až k její dominanci. Jako příklad lze uvést použití kulových částic o průměru 15 nm s plněním 10 % – potom by přibližně polovina objemu polymeru tvořila toto rozhraní. Tato skutečnost vede k další úvaze – přestože byl výsledný materiál vytvořen pomocí dvou

složek, nemusí mít vlastnosti ani jedné z nich, poněvadž mohou převážit vlastnosti jejich rozhraní. To vysvětluje, proč se současné práce soustředí právě na funkcionalizaci rozhraní mezi základním materiálem a nanoplňivem. Toho může být dosaženo např. chemickou úpravou povrchu nanočástic. [21]

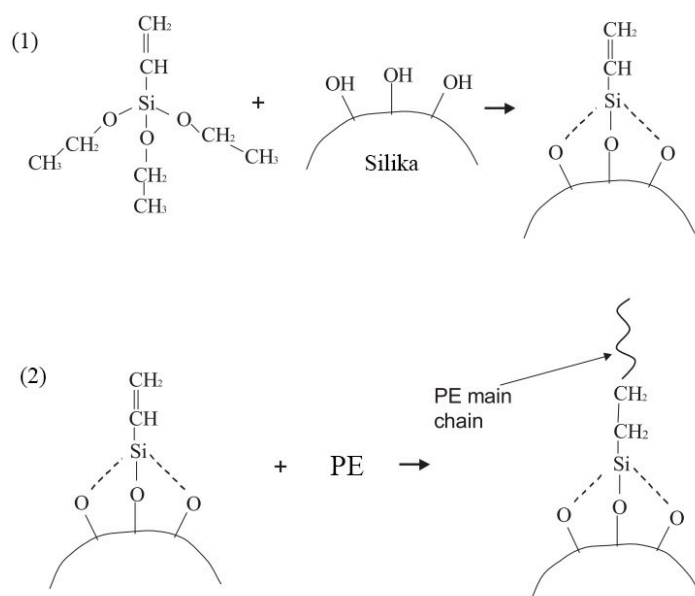


**Obr. 8** Schematické znázornění zóny interakce na rozhraní (a) mikrokompozitu a (b) nanokompozitu (obrázek není v měřítku) [21]

### 1.3.2 Funkcionalizace

Účely povrchové úpravy částic mohou být rozličné, nicméně základem je dosažení kompatibility se základním materiálem a dobré disperze částic v jeho objemu. Aby toho bylo dosaženo, musí být propojení na rozhraní správně zajištěno tak, aby nanokompozit byl homogenní (tj. aby jednotlivé částice byly rovnoměrně dispergovány) a vložené částice se nechovaly jako poruchy. Jako příklad lze použít polyetylen na Obr. 9, kde je vidět způsob úpravy částic oxidu křemičitého pomocí triethoxyvinylsilanu před zpracováním pomocí míchání taveniny. Charakter výsledné vazby může být posouzen pomocí spektra FTIR, které ukáže, jak je ovlivněno spojení se silikátem i s polyetylenem. [21]

V širším kontextu je chemie skrytá za výběrem povrchových úprav často poměrně komplikovaná, ale zásadní. Je jasné, že elektrické vlastnosti jsou pro izolační materiály primárním předmětem pozornosti, ale každá chemická funkcionalizace může mimo jiné ovlivnit také morfologii či krystalizaci, což jsou parametry, které zase zpětně ovlivňují elektrické vlastnosti. [21]



**Obr. 9** Funkcionalizace silikátu pomocí triethoxyvinylsilanu (1) a zpracování s polyetylenem, které vede k vytvoření nanokompozitu (2), převzato z [21]

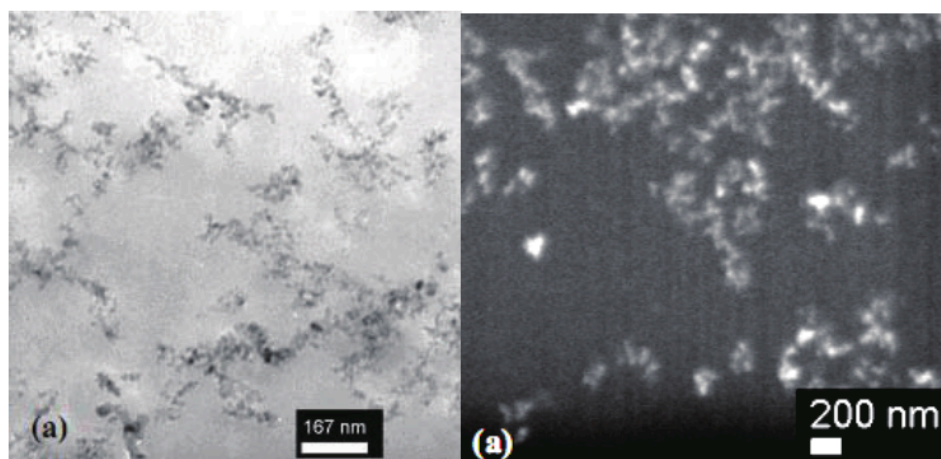
### 1.3.3 Kritický charakter disperze

Kvůli převažujícím problémům s aglomerací nanočástic, která prakticky potlačuje výhody spojené s velkým povrchem rozhraní, je metoda zavedení nanočástic do struktury základního materiálu zásadní. Z dostupné literatury lze vyvodit, že dosahované výsledky nejsou konzistentní a ukazuje se, že slabé místo je v kontrole kvality uspořádání materiálu při jeho zpracování. Dochází k vyvozování protichůdných závěrů ohledně působení stejných nanočástic v polymeru. Příkladem mohou být výsledky, které poukazují na zvýšenou i sníženou elektrickou pevnost u podobných materiálů. Přestože odlišnosti mezi jednotlivými materiálovými systémy jsou očekávatelné, vliv zpracování na výsledné vlastnosti nemůže být přehlížen. Dvě různé metody zpracování mohou vést k různým vlastnostem stejného systému. Tato skutečnost nejenom komplikuje snahu o určení užitečnosti určitého systému, ale také ovlivňuje závěry při vyšetřování mechanismů vedoucích k lepším (nebo horším) vlastnostem. Například pokud dojde k velké agregaci nanočástic, tyto agregáty se poté chovají podobně jako plniva mikrokompozitů, která mají na svědomí degradaci elektrické pevnosti. [21, 22]

Je důležité pečlivě posoudit podmínky zpracování, protože v porovnání s mikrokompozity je celý proces komplikovanější a další problémy přináší nejenom problematická disperze,

ale i vysoká nasákavost nanočástic způsobená jejich velkým povrchem a dále například změny potenciálu v mikrostruktuře polymeru. [21]

Komplikované je rovněž posouzení správné disperze. Calebrese et al. [22] podporuje myšlenku použití techniky FIB (Focused Ion Beam) ve spojení se skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) ke zhodnocení aglomerace a disperze. Čím jsou totiž nanočástice menší, tím je použití SEM méně vhodné a tím jsou potřeba složitější metody TEM (transmisní elektronové mikroskopie). Ovšem použití FIB umožňuje zpřesnění SEM, jak ukazuje Obr. 10, a tím i aplikaci této metody při posuzování disperze skutečně malých nanočástic. [22]



**Obr. 10** Obrázky získané pomocí TEM (vlevo) a pomocí FIB/SEM (vpravo) ukazují strukturu polyamid-imid nanokompozitu plněného 5 % pyrogenní siliky

Iontový paprsek je zde použit pro vyfrézování díry v materiálu a následně je použito SEM pro zobrazení stěny prohlubně. Bohužel je běžné stanovovat kvalitu disperze subjektivně na základě výstupů ze SEM/TEM mikroskopie. Vzhledem k významu kvality disperze pro vlastnosti výsledného materiálu by bylo vhodnější použít některé z kvantifikačních metod, jež vychází z matematického zpracování obrazových dat ve specializovaném softwaru. Z obrazových dat jsou extrahováni ukazatelé, jež poté slouží ke kvantifikaci disperze a distribuce nanočástic. [21]

### 1.3.4 Vlastnosti nanodielektrik

Důvod, proč tento druh materiálů přitáhl tolik pozornosti, je dvojitý. První výsledky ukázaly, že ve skutečnosti je možné dosáhnout výrazných a vhodných zlepšení některých vlastností. Navíc je nyní také jasné, že je možné navrhnout tyto materiály nejenom vhodným výběrem základního materiálu a vhodného druhu a množství plniva, ale také pomocí modifikace rozhraní mezi nimi, volbou velikosti a tvaru částic, změnou morfologie atd. Toto zjištění také otvírá možnost použití nanokompozitů ve smyslu vytvoření nové třídy „chytrých“ materiálů, jejichž vlastnosti mohou záviset na vnějších podmínkách.

Dále budou zmíněny změny v elektrických vlastnostech, kterých je obecně u nanodielektrik možné dosahovat. Je ovšem nutno podotknout, že mnohé popsané charakteristiky jsou typické pouze pro konkrétní systém základního materiálu a plniva a všechny kriticky závisí na způsobu zpracování. Následující příklady jsou vybrány tak, aby zachycovaly základní rysy, které jsou obecně pozorovány.

#### Elektrická pevnost

Vhodně zpracovaný nanokompozit vykazuje užitečné zlepšení elektrické pevnosti ve většině případů. Nicméně, jak bylo zmíněno výše, toto zlepšení nelze očekávat ve chvíli, kdy není dosaženo dobré disperze nebo pokud se v materiálu vyskytují aglomeráty. V Tab. 2 jsou uvedeny hodnoty stejnosměrné elektrické pevnosti v kV/mm spolu s charakteristikou Weibullova rozdělení hodnot pro různé nanokompozity typu silikát/XLPE s různými povrchovými funkcionalizacemi. Výsledky jsou prezentovány pro teploty do 80 °C. Při teplotě 80 °C lze dokonce pozorovat zlepšení o 178 % a při pokojové teplotě o 66 %.

Zlepšení v oblasti střídavé elektrické pevnosti nejsou obecně tak výrazná, ale přesto lze pozorovat určitá zlepšení oproti čistému materiálu. Běžným závěrem je také fakt, že existuje určitý optimální stupeň plnění. Pokud se plnění zvyšuje nad toto optimum, dochází opět k poklesu elektrické pevnosti, někdy jsou poté dokonce hodnoty horší než pro samotný základní materiál. [21]

**Tab. 2** Charakteristické hodnoty stejnosměrné elektrické pevnosti (parametr tvaru Weibullova rozdělení v závorce) pro různé SiO<sub>2</sub>/XLPE nanodielektrika s plněním 5 %. Funkcionalizace: AEAPS je N-(2-aminoethyl) 3-aminopropyl-trimethoxysilan, HMDS je hexamethyldi-silazan, TES je triethoxyvinylsilan, převzato z [21]

$t_d$ [°C]	25	60	70	80
$E_p$ [kV/mm] XLPE	269 (2,49)	183 (2,65)	129 (3,66)	79 (3,84)
$E_p$ [kV/mm] XLPE + nanoSilika bez úpravy	314 (2,07)	260 (2,27)	213 (2,49)	83 (3,09)
$E_p$ [kV/mm] XLPE + nanoSilika mod. AEAPS	400 (1,69)	266 (2,20)	263 (1,79)	134 (2,11)
$E_p$ [kV/mm] XLPE + nanoSilika mod. HMDS	336 (1,69)	225 (1,97)	208 (2,14)	128 (2,09)
$E_p$ [kV/mm] XLPE + nanoSilika mod. TES	446 (1,73)	422 (2,22)	344 (2,17)	220 (2,87)

### Výdržné napětí a erozní charakteristiky

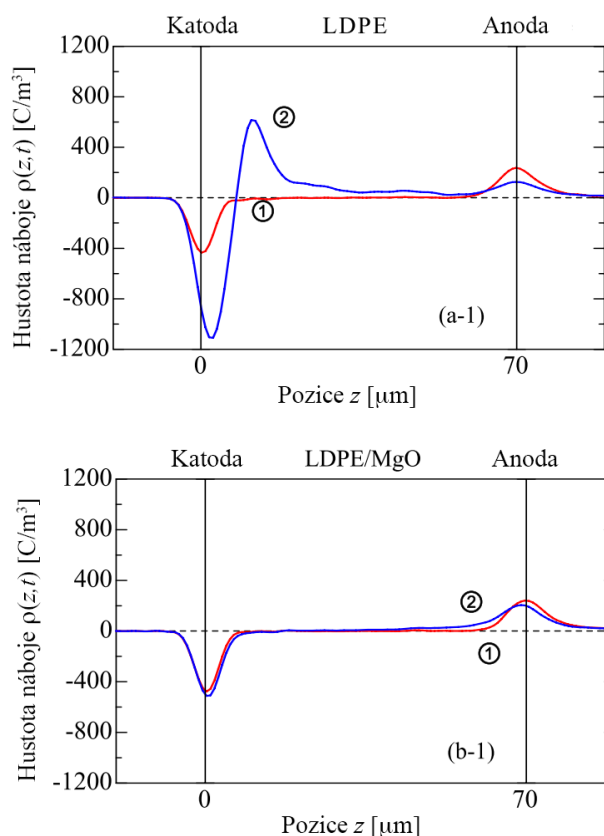
Všeobecně lze říci, že je možné dosáhnout značného zlepšení z pohledu výdržného napětí. Dokonce mnohé nanokompozity vykazují řádový nárůst výdržného napětí. Vložené nanočástice jsou v tomto případě považovány za bariéry, které ovlivňují šíření elektrických stromečků. [21]

Charakteristiky výdržného napětí jsou vlastně výsledkem stárnutí materiálu. Proto se uvažuje, že degradace a povrchová eroze materiálu bude ovlivněna podobným způsobem, jak uvádí např. Tanaka [23] v případě epoxid/jíl kompozitů. Kromě zlepšení erozních charakteristik díky samotným nanokompozitům lze také těžit z jejich použití v kombinaci s mikrokompozity. Zlepšení odolnosti elektrické erozi vede také ke zlepšení odolnosti částečným výbojům. [21, 24]

### Vývoj vnitřního prostorového náboje

Od počátku bylo známo, že uchování a přesun náboje uvnitř nanodielektrik je poměrně hodně rozdílný v porovnání se samotným základním materiálem. V literatuře lze najít mnoho příkladů distribuce vnitřního náboje v nanokompozitech, ale těžko lze získané

charakteristiky a z nich činěné závěry zobecnit, kromě faktu, že typická nanodielektrika mají mnohem menší hustotu vnitřního náboje při zatížení a vykazují rychlejší pokles náboje, což je spojeno se zónami interakce v nanostruktuře (viz Obr. 8). [21]



**Obr. 11** Akumulace prostorového náboje LDPE (a-1) a LDPE/MgO (b-1) nanodielektrika.

1: okamžitá hodnota při přiloženém napětí; 2: 20 minut po působení el. namáhání  
převzato z [25]

Na Obr. 11 je vidět ukázka měření prostorového náboje v 70  $\mu\text{m}$  silné polyetylenové fólii vystavené elektrickému poli 200 kV/mm ve srovnání s nanodielektrikem vytvořeným přidáním 1 % nanoplňiva MgO. V takto silném elektrickém poli je zaručeno vpravení elektrického náboje do dielektrika, ale na Obr. 11 (b-1) není pozorovatelný vnitřní prostorový náboj uvnitř nanodielektrika ani po 20 minutách. Takto silné pole značně překračuje práh nutný pro vpravení náboje do dielektrika ( $\approx 20$  kV/mm). Základní polymer na druhou stranu akumuluje značný hetero-náboj v blízkosti katody, což má za následek zdvojnásobení pole před katodou. Takové změny ve vnitřním náboji jsou běžné

a v některých materiálech dokonce vykazují změnu polaritu vnitřního náboje, což značí mechanické diference způsobené i malým podílem nanoplňiv v materiálu. [21, 25]

Tvorba prostorového náboje, obzvláště v blízkosti elektrody, kde má vliv na vstřikování nosičů náboje, má významné důsledky jak pro velikost pole potřebného pro průraz, tak pro mechanismy probíhající v namáhaném dielektriku. Tato skutečnost často ztěžuje interpretaci výsledných charakteristik, obzvláště srovnají-li se střídavá a stejnosměrná pole. [21]

### **Tepelné a mechanické vlastnosti**

Tepelné a mechanické vlastnosti jsou často kritické pro izolační aplikace a někdy mohou být zlepšeny pomocí nanotechnologie. Změna těchto vlastností se děje díky různým mechanismům, jako např. změna krystalinity, skelný přechod nebo morfologická restrukturalizace. Tyto mechanismy často zapříčiňují zlepšení tepelných vlastností, i když obvykle nevelké, což je výhodné pro velké množství aplikací. [21]

### **Nanodielektrika ve vodním prostředí**

Výše bylo zmíněno, že zóna vzájemné interakce na rozhraní základního materiálu a nanočástice je klíčem ke kým zlepšením materiálů. Nicméně je třeba také podotknout, že takové rozhraní poskytuje cestu pro vstup kapalin a plynů do vnitřní struktury dielektrika. Zejména citlivost dielektrik na vodu pak vytváří obavy ohledně funkčnosti nanodielektrik ve vodním prostředí. [21]

## **1.4 Polymerní nanokompozity**

Nanokompozity jsou takové kompozitní materiály, ve kterých alespoň jedna ze složek vykazuje rozměry v řádu nanometrů. Jedná se o vysoce výkonné materiály, které vykazují neobvyklé kombinace vlastností a unikátní možnosti, jak tyto vlastnosti ovlivňovat. O nanokompozitech se hovoří jako o materiálech jednadvacátého století. S odhadovaným ročním růstem tohoto oboru 25 % a obrovskou poptávkou po technických polymerech je jejich potenciál velmi slibný.

Aplikace těchto materiálů lze nalézt v širokém spektru oborů od obalových materiálů po biomedicínu. Dle [26] bylo na téma nanokompozitů za poslední dvě dekády vydáno



kolem 18000 publikací (zahrnuje vědecké články a patenty). Je prokázáno, že v nanoměřítku (v rozměrech pod 100 nm) je možné dramatickým způsobem ovlivňovat vlastnosti materiálů. Pouhou redukcí velikosti částic, při zachování složení, je možné dosáhnout u materiálů vlastností (např. elektrická vodivost, izolační schopnosti, pružnost, zlepšená pevnost, změna barvy atd.), které ty samé látky v mikro a makroměřítku nevykazují.

Pokud rozměry částic dosáhnou úrovně nanometrů, interakce a rozhraní jednotlivých fází nanomateriálů se mění. Právě tento jev je využíván pro zlepšení materiálových vlastností. Poměr mezi povrchem a objemem částic zajišťujících zlepšení vlastností materiálu je v tomto kontextu zásadní pro porozumění vztahu mezi strukturou a vlastnostmi. [26]

Jako jeden z příkladů lze uvést objev uhlíkových nanotrubiček (CNT) a jejich následnou aplikaci při výrobě kompozitů, která ukázala jejich unikátní mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti, což přispělo k rozšíření této oblasti zkoumání. Možnost umístění CNT do kompozitních produktů a textilií vedlo k dalšímu rozšíření obzorů v jejich zpracování a aplikaci. [26]

Kaučukové nanokompozity jsou předmětem významného zájmu na poli polymerní vědy. Začlenění různých nanočástic jako např. vrstvené silikátové jíly, uhlíkové nanotrubičky a nanovlákna do struktury elastomerů významně zlepšuje jejich mechanické, tepelné, dynamicko-mechanické a bariérové vlastnosti spolu se znatelným zlepšením adhezních, reologických a zpracovatelských vlastností. V současnosti nabízí nanokompozity nové technologické a obchodní příležitosti pro všechny obory průmyslu. [26]

### **1.4.1 Nanokompozity na bázi vrstvených silikátových jílu**

Téměř všechny typy polymerů (termoplasty, termosety a elastomery) již byly zkoumány z hlediska možnosti výroby nanokompozitů. Stejně tak byla již zkoumána široká škála různých nanoplňiv. Důležitým parametrem charakterizujícím efektivitu účinku nanoplňiva ve struktuře polymeru je poměr jeho povrchu k jeho objemu. Pro co nejefektivnější účinek nanoplňiva je třeba co největší poměr a z tohoto pohledu jsou rozeznávány dva hlavní druhy nanoplňiv a to vlákna (např. uhlíkové nanotrubičky) a nanoplňiva ve tvaru destiček (např. vrstvené silikátové jíly). [26]

Předmětem této práce je právě druhý zmiňovaný typ, a proto na něj bude v následujícím textu zaměřena pozornost. V poslední době je tomuto typu nanokompozitů věnována zvýšená pozornost, protože v porovnání s čistými polymery či konvenčními mikro- a makrokompozity často vykazují atraktivní zlepšení vlastností materiálů. Tato zlepšení zahrnují vysoký modul pružnosti v tahu, zvýšenou pevnost a teplotní odolnost, sníženou propustnost plynů a hořlavost a zvýšenou biologickou odbouratelnost polymerů. [26]

Hlavním důvodem těchto zlepšených parametrů je interakce mezi polymerní maticí a organicky modifikovaným vrstveným silikátem (OMLS) v protikladu ke konvenčním kompozitům. Vrstvené silikáty mají tloušťku vrstvy v řádech nanometrů a velmi vysoký poměr stran (v rozsahu 10–1000). Několik váhových procent OMLS, který je správně dispergován v matici polymeru tak vytváří mnohem větší povrch pro interakce mezi vrstvami než konvenční kompozity. Přestože interkalační chemie polymerů, kdy se polymer mísí s odpovídajícím způsobem modifikovaným vrstveným silikátem, je známa již delší dobu, obor PLS nanokompozitů je středem pozornosti až v poslední době. [26]

Ke stimulaci růstu tohoto oboru vedly dva základní poznatky:

1. Pánové Usuki, Fukushima a jejich kolegové z Toyota Central Research & Development Co. Inc. úspěšně poprvé připravili exfoliovaný Nylon 6/LS hybrid pomocí in situ polymerace  $\epsilon$ -kaprolaktamu (meziproduktu výroby Nylonu-6;  $C_6H_{11}NO$  [27]), ve kterém byl ještě před tím zcela dispergován modifikovaný montmorillonit. Výsledný kompozit s plněním pouze 4,2 % hm. jílu vykazoval dvojnásobný modul pružnosti v tahu, o 50 % lepší pevnost a nárůst teploty tepelného rozkladu o 80 °C v porovnání s čistým Nylonem 6 viz Tab. 3. [28]
2. Pan Via a jeho spolupracovníci objevili, že je možné pomocí tavného mísení připravovat směsi polymerů s vrstvenými silikáty bez použití organických rozpouštědel.

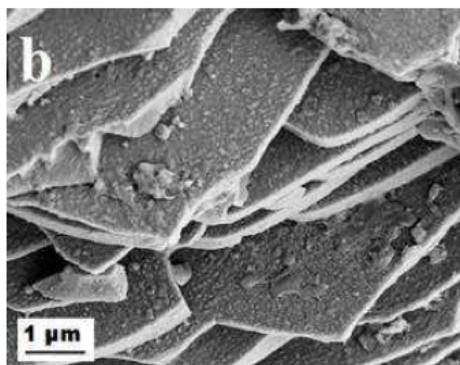
Dnes je snaha aplikovat tyto poznatky celosvětově s použitím téměř všech typů polymerních matic. [28]

**Tab. 3** Mechanické a tepelné vlastnosti čistého Nylonu 6 a vytvořeného nanokompozitu

Vlastnosti	[28]	
	Nylon 6 nanokompozit	Čistý Nylon 6
Obsah jílu [%]	4,2	0
Měrná hmotnost	1,15	1,14
Pevnost v tahu [MPa]	107	69
Modul pružnosti v tahu [GPa]	2,1	1,1
Rázová houževnatost [kJ/m <sup>2</sup> ]	2,8	2,3
Teplota rozkladu [°C] (při 1.8 MPa)	147	65

#### 1.4.1.1 Struktura polymerních vrstvených silikátů

Polymerní vrstevnaté anorganické nanokompozity s destičkovou topologií jsou materiály, jejichž struktura je inspirována přírodou. Z materiálu, který je svou stavbou podobný, jsou tvořeny perly, tedy perleť. V tomto případě se jedná o přírodní nanokompozit, který je z 95 % tvořen aragonitem (uhličitan vápenatý) tj. křehký keramický materiál a 5 % tvoří flexibilní biopolymer konchiolin. Struktura perleti připomíná zdvo, kdy jsou miliony destiček aragonitu vrstveny na sebe a jsou slepeny tenkou vrstvou konchiolinu. Obr. 12 ukazuje strukturu perleti snímanou skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Kombinace křehkých plátků a tenkých vrstev elastického biopolymeru činí tento materiál pevným a odolným, tato struktura zároveň zamezuje šíření příčného lomu materiálu. [26]

**Obr. 12** SEM pohled na strukturu rozlomené perleti [26]

Existuje řada vrstevnatých krystalových materiálů, které mohou být podobně interkalovány pomocí polymeru, ale nejvýznamnější z nich jsou dnes vrstevnaté silikátové jíly. Těm byla věnována největší pozornost v oblasti výzkumu zřejmě proto, že jsou poměrně snadno dostupné, a protože jejich interkalační chemie byla studována po dlouhou dobu. Nejčastěji používaným z těchto materiálů je minerál zvaný Montmorillonit (MMT), jehož struktura je znázorněna na Obr. 13. [26]



**Obr. 13** SEM pohled na vrstevnatou strukturu přírodního fylosilikátového jílu [26]

Jedná se o přírodní minerály, které člověk používá již od prehistorických dob pro výrobu keramiky. Jíly patří do širší skupiny minerálů, ale z chemického hlediska je lze popsat jako vodné silikáty. [26]

Pro aplikace do struktury polymer – vrstvený silikát (PLS) se používají materiály patřící do skupiny tzv. 2:1 fylosilikátů. Krystalická struktura těchto materiálů je vrstevnatá podobně jako u perleti, ale má jiný náboj mezi vrstvami. Krystalová mřížka sestává z asi 1 nm silných vrstev s centrální oktahedrál ní vrstvou hydroxidu hlinitého nebo hydroxidu hořečnatého umístěnou mezi dvě vnější křemičité tetrahedrál ní vrstvy. Zbylé rozměry těchto vrstev se pohybují od 30 nm do několika mikrometrů, v závislosti na zvoleném vrstveném silikátu. Tyto vrstvy se paralelně skládají na sebe a mezi nimi vzniká pravidelná Van der Waalsova mezera zvaná mezivrstva nebo galerie. [28]

Izomorfní substituce mezi jednotlivými vrstvami, tj. vzájemná výměna iontů v krystalových mřížkách minerálů (např.  $\text{Al}^{3+}$  nahrazený  $\text{Mg}^{2+}$  nebo  $\text{Fe}^{2+}$ , nebo  $\text{Mg}^{2+}$

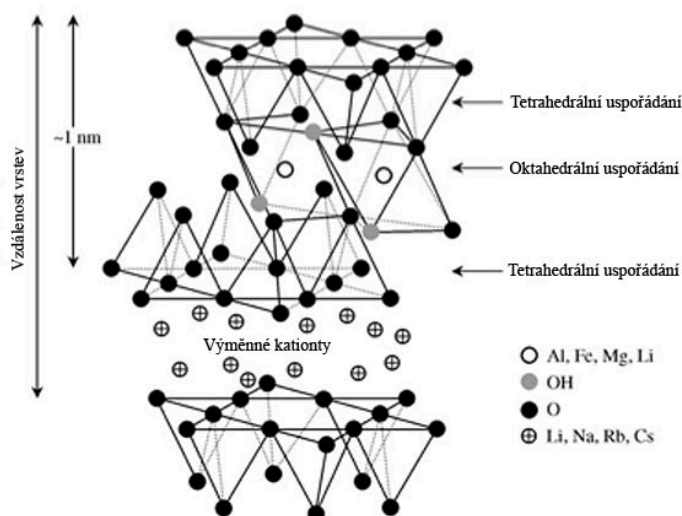
nahrazený  $\text{Li}^+$ ), vede k tvorbě negativního náboje vyvažovaného kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin umístěných v mezivrstvách. Každý vrstvený silikát (LS) je charakterizován mírným povrchovým nábojem, označovaným jako kationtově výměnná kapacita (CEC), která je obecně vyjadřována v tzv. miliekvivalentech na 100 g (meq/100 g). Tento náboj není lokálně konstantní, protože se liší v různých vrstvách a musí být posuzován jako průměrný parametr celého krystalu. [27–30]

Montmorillonit, hektorit a saponit jsou nejpoužívanější vrstvené silikáty (LS). Rozlišují se dva typy struktur LS: tetrahedrálně substituovaná a oktahedrálně substituovaná. V případě tetrahedrálně substituovaných LS je negativní náboj umístěn na povrchu vrstev silikátu, a to vede k tomu, že polymerní matrice s nimi snáze reaguje. Popsaná struktura je názorně zobrazena na Obr. 14. V Tab. 4 jsou pak uvedeny základní parametry nejpoužívanějších fylosilikátů. [27–30]

**Tab. 4** Chemické vzorce a charakteristické parametry běžně používaných 2:1 fylosilikátů [28]

2:1 Fylosilikát	Chemický vzorec <sup>I</sup>	CEC [meq/100 g]	Délka částice [nm]
Montmorillonit	$B_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	110	100–150
Hektorit	$B_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	120	200–300
Saponit	$B_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	86.6	50–60

<sup>I</sup> B = jednomocný kationt; x = stupeň izomorfni substituce (od 0.3 do 1.3).



**Obr. 14** Schematicky znázorněná struktura vrstveného silikátového jílu [28]

V případě PLS nanokompozitů se posuzují dvě základní charakteristiky:

- Schopnost částic silikátu dispergovat do jednotlivých vrstev.
- Schopnost upravit chemické vlastnosti jejich povrchu pomocí reakcí, při nichž dochází k výměně iontů mezi organickými a anorganickými kationty.

Tyto dvě charakteristiky jsou logicky propojeny, protože stupeň disperze vrstveného silikátu v dané polymerní matici je silně závislý na počtu mezivrstevových kationtů jílu. Jíl s malou kationtově výměnnou kapacitou zřejmě nebude mít dostatek vazebních míst, což i při následné modifikaci povede k nízké organoafinitě. [28]

#### 1.4.1.2 Organofilní modifikace jílu

Ne každá směs polymeru a vrstveného silikátu tvoří nanokompozit. Situace je podobná jako při mísení polymerních směsí – ve většině případů dochází k separaci jednotlivých složek. V nemísitelných systémech, které typicky korespondují s konvenčně plněnými polymery, vede slabá fyzikální interakce mezi organickými a anorganickými složkami ke slabým mechanickým a tepelným vlastnostem. Na druhou stranu silné interakce mezi polymerem a vrstveným silikátem v PLS nanokompozitech vedou k tomu, že organické

a anorganické složky jsou dispergovány v řádu nanometrů, a to je právě příčina unikátních vlastností tak odlišných od mikro kompozitů nebo konvenčně plněných polymerů. [28]

Čisté vrstvené silikáty obvykle obsahují hydratované  $\text{Na}^+$  či  $\text{K}^+$  ionty. Je zřejmé, že v tomto čistém stavu jsou vrstvené silikáty kompatibilní pouze s hydrofilními polymery jako polyetylen oxid (PEO), polyvinyl alkohol (PVA), atd. K vytvoření vrstvených silikátů kompatibilních s ostatními polymerními matricemi musí být normálně hydrofilní povrch silikátu převeden na organofilní, což umožní interkalaci mnoha průmyslových polymerů do struktur silikátu. Obecně je to možné provést pomocí iontově výměnných reakcí s kationtovými povrchově aktivními látkami obsahujícími primární, sekundární, terciální a kvartální kationty alkyl amoniaku nebo alkylfosfátu. Úlohou těchto kationtů je snížení povrchové energie anorganického hostitele a zlepšení smáčecí charakteristiky v polymerní matrici, což má za následek větší mezivrstvé rozestupy. Navíc tyto kationty mohou zajistit funkční skupiny, které mohou reagovat s polymerní matricí nebo v některých případech iniciovat polymerizaci monomerů a zlepšit tak pevnost rozhraní mezi anorganickou a polymerní strukturou. [28]

#### **1.4.1.3 Metody přípravy PLS nanokompozitů**

Obecně lze metody přípravy PLS nanokompozitů klasifikovat do tří kategorií, a to příprava pomocí interakce polymeru nebo pre-polymeru z roztoku, in situ interkalační polymerizace, a nakonec pomocí tavné interkalační metody. [28]

##### **Interkalace polymeru nebo pre-polymeru z roztoku**

Tato metoda je založena na systému, ve kterém je polymer nebo pre-polymer rozpustitelný a silikátové vrstvy jsou bobtnavé. Vrstvený silikát je nejprve nabobtnán v rozpouštědle (např. voda, chloroform či toluen). Když je polymer a roztok silikátů smíchán, polymerní řetězce interkalují a nahradí rozpouštědlo v mezivrstvách silikátu. Po odstranění rozpouštědla interkalovaná struktura zůstává zachována, čímž je vytvořen PLS nanokompozit. [28]

##### **In Situ interkalační polymerizace**

Při této metodě je OMLS nabobtnán v tekutém monomeru nebo roztoku tohoto monomeru tak, že ke zformování polymeru může dojít mezi interkalovanými vrstvami. Polymerizace může být iniciována teplem, radiací, difúzí odpovídajícího iniciátoru, organickým

iniciátorem nebo katalyzátorem fixovaným díky výměně kationtů v mezivrstvě ještě před nabobtnáním. [28]

#### **Tavná interkalační metoda**

Tato metoda zahrnuje temperování směsi polymeru a OMLS (statické či smykové) nad bodem měknutí polymeru. Tato metoda má řadu výhod oproti předchozím. Zaprvé je šetrná k prostředí, protože nevyužívá organická rozpouštědla. Za druhé je kompatibilní se současnými průmyslovými procesy, jako je extruze a vstříkové lití. Tavná interkalační metoda umožňuje použití polymerů, které nebyly vhodné pro předchozí metody. Tato bezrozpouštědlová metoda je preferována pro praktickou průmyslovou produkci kvůli vysoké efektivitě a možnosti vyhnout se enviromentálním hazardům. [28]

#### **1.4.1.4 Klasifikace PLS nanokompozitů**

Vrstvené silikáty mají tloušťku vrstvy v řádu jednotek nm a velmi vysoký poměr stran, čímž vytváří mnohem větší povrch pro interakci s polymerem než konvenční kompozity. V závislosti na síle interakce mezi plochou krystalu silikátu a polymerní maticí jsou termodynamicky dosažitelné 3 druhy nanokompozitů. [28]

#### **Interkalované PLS nanokompozity**

V interkalovaném nanokompozitu, vložení polymerní matrice do struktury vrstveného silikátu má krystalograficky regulérní charakter nezávisle na poměru stran silikátové vrstvy. Vlastnosti takového kompozitu připomínají keramické materiály. [28]

#### **Vyvločkové (flokulované) PLS nanokompozity**

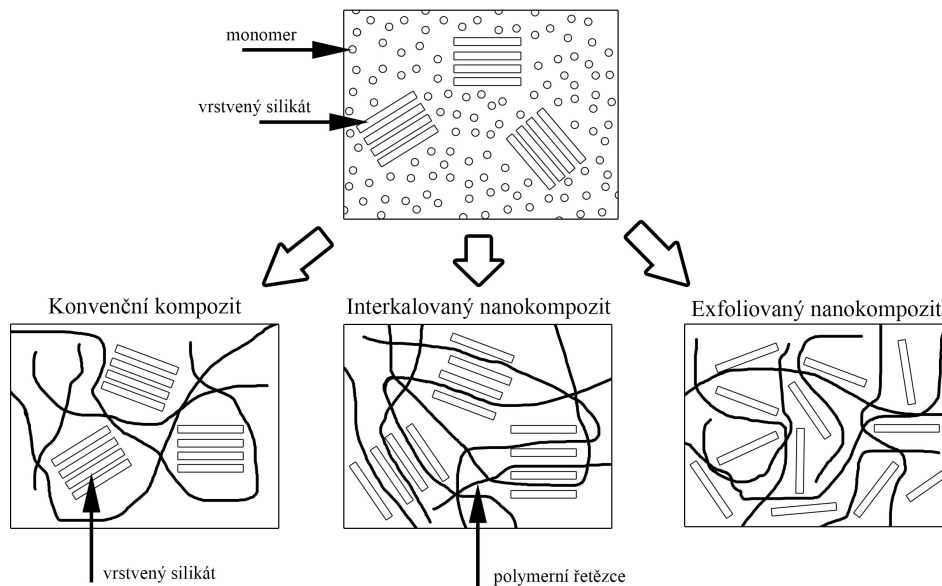
Koncepčně se jedná o stejnou strukturu jako u interkalovaných nanokompozitů, nicméně silikátové vrstvy jsou někdy vyvločkové kvůli hydroxilační hranové interakci silikátové vrstvy. Délka orientovaného shluku je od 300 do 800 nm, tedy mnohem větší než samotná silikátová vrstva (průměrně 150 nm). Takovéto shlukování je pravděpodobně řízeno mezivrstvou energií mezi polymerní maticí a organickým jílem a kontrolováno interakcí mezi amoniiovými kationty a polymerní maticí. Polarita polymerní matrice má tedy zásadní důležitost při kontrole nanostruktury. [28]

#### **Exfoliované PLS nanokompozity**

V exfoliovaných nanokompozitech jsou jednotlivé vrstvy silikátů odděleny a dispergovány v polymerní maticí. Jejich vzdálenost závisí na celkové koncentraci silikátu v maticí.



Obsah jílů v exfoliovaném nanokompozitu je obvykle mnohem menší než v interkalovaném. [28]



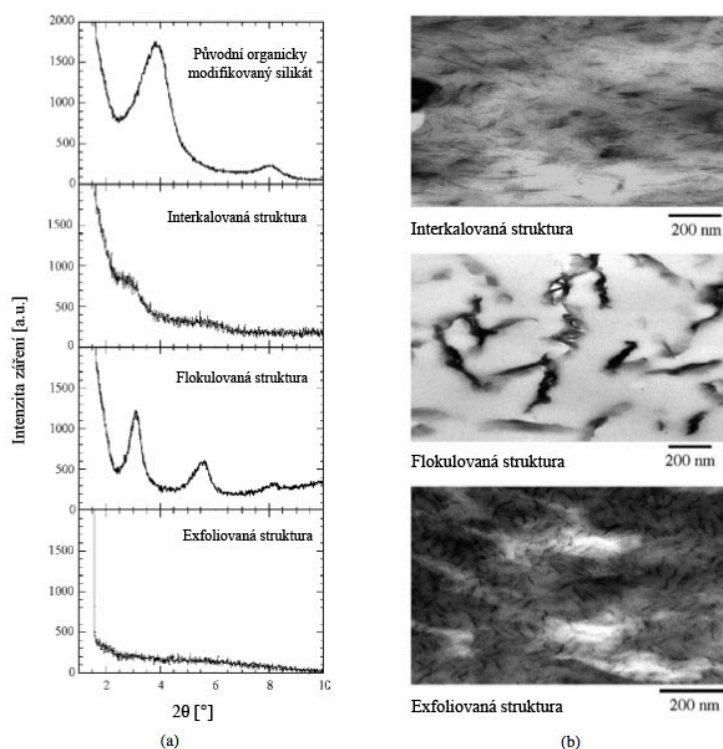
*Obr. 15 Schematické znázornění různých struktur PLS nanokompozitů [28]*

#### 1.4.1.5 Určování struktury PLS nanokompozitů

Struktura PLS nanokompozitů je typicky určována pomocí difrakce rentgenového záření (XRD) a pomocí prozařovací elektronové mikroskopie (TEM). Díky jednoduchosti použití a dostupnosti je nejběžněji používaná metoda XRD k určování struktury a případně i ke studiu kinetiky polymerní tavné interkalace. Monitorováním pozice, tvaru a intenzity základních odrazů od distribuovaných silikátových vrstev je možné rozlišit interkalovanou a exfoliovanou strukturu. Např. v případě exfoliovaného nanokompozitu má rozsáhlá separace vrstev spojená s delaminací původních silikátových vrstev v polymerní matici za následek zmizení koherentní rentgenové difrakce od distribuovaných silikátových vrstev. Na druhou stranu pro interkalované nanokompozity má konečné rozmístění vrstev spojené s interkalací polymeru za následek přítomnost nového základního odrazu odpovídajícího největší šířce mezivrstvy silikátu. Přestože XRD nabízí pohodlnou metodu zjištění šířky mezivrstev v původních silikátech a i následných interkalovaných polymerů, pouze málo nám řekne o prostorovém uspořádání silikátových vrstev či jiných strukturálních nehomogenitách v PLS nanokompozitu. Navíc některé vrstvené silikáty

nevykazují žádnou dobře definovatelnou základní frekvenci. Z těchto důvodů je vyvozování závěrů o mechanismu a struktuře nanokompozitů založené na XRD pouze výchozím ukazatelem. [28]

Na druhou stranu TEM umožňuje kvalitativně zhodnotit vnitřní strukturu, prostorové uspořádání jednotlivých fází a defektů pomocí přímé vizualizace. Při použití této metody je nutné dbát zvýšené pozornosti při výběru reprezentativního řezu vzorku. Příklady XRD spekter a odpovídající obrázky z TEM jsou vidět na Obr. 16. V prvním sloupci lze vidět spektra XRD, kde je zobrazena závislost intenzity záření na úhlu rozptylu. Jako první je uveden výsledek samotného organicky modifikovaného silikátu a následují typické výsledky pro jednotlivé struktury odpovídající Obr. 15. S těmito výsledky korespondují záběry z TEM uvedené ve druhém sloupci. [28]



**Obr. 16** Výstupní diagramy XRD (a) a odpovídající výstupy z TEM (b) tří základních druhů nanokompozitů [28]

## 1.5 Zpracování polymerních nanokompozitů

Nejjednodušší a technicky nejatraktivnější způsob výroby tohoto typu materiálů je hnětení v průmyslových hnětačích. Zpracovává se tak polymer v tekutém stavu s příměsí modifikovaného vrstveného silikátu. V receptuře pro výrobu polymerních nanokompozitů se obvykle objevuje celá řada přísad. Pro zjednodušení z pohledu zpracovatelských vlastností lze ale nanokompozit charakterizovat jako soustavu dvou pevných fází hmoty – polymeru a nanoplňiva. Pro smísení těchto dvou základních složek lze nalézt celou řadu způsobů, všechny však mají společné využití difúze a tokových vlastností materiálů. Tokové vlastnosti a schopnost difúze jsou obvykle spojovány se zpracovatelností polymerů, ovšem stejně tak lze s jejich pomocí charakterizovat i chování nanoplňiva. [31]

Jako příklad lze uvést jev, kdy jsou nanočástice schopny v kapalném prostředí difundovat z oblasti své vysoké koncentrace do oblasti nízké koncentrace. Bohužel rychlost difúze je často nižší než rychlost pohybu polymerních řetězců, a to i přesto, že nanočástice mají mnohdy podobnou velikost jako řetězce, které je obklopují. Tento jev může být vysvětlen lepší pohyblivostí polymerních řetězců oproti schopnosti difúze nanočástic. To má za následek, že se polymerní řetězce při zpracování pohybují materiálem beze změny lokální struktury, která je potřebná pro vytvoření nanokompozitu. V takovém případě je zapotřebí zlepšit pohyblivost v polymerní fázi. To v důsledku znamená eliminovat interakci mezi sousedními řetězci. Takového efektu lze dosáhnout dodáním energie do systému (tepelně či mechanicky) nebo omezením zmíněných interakcí (např. zavedením rozpouštědla či změkčovadla). [31]

Základní rozdíl mezi těmito dvěma řešeními je v homogenitě. Při dodávání tepelné energie do systému je totiž velmi složité potlačit formaci tepelných gradientů v jakémkoli makroskopickém kusu materiálu, obzvláště ve výrobním procesu. V případě mechanické energie je prakticky nemožné vložit přesně stejné množství do každé části materiálu, což je důležité pro orientaci nanoplňiv s vysokým poměrem stran. Naproti tomu může zavedení kompatibilního změkčovadla či rozpouštědla zajistit homogenitu až na molekulární úrovni. [31]

Z výše uvedeného vyplývá, že čím jsou polymerní řetězce pohyblivější, tím lépe, což je ovšem pravda pouze do určité míry. Pokud je totiž do materiálu vloženo příliš mnoho

tepelné či mechanické energie (pro nanokompozity je typická vyšší viskozita, a tedy vzniká větší množství tepla třením), může to mít negativní vliv na organické součásti systému, tj. na nanojílové modifikátory stejně jako na polymer samotný. V důsledku to může být příčinou degradace materiálových vlastností. [31]

Alkylamoniově modifikované jíly, tj. nejběžněji komerčně používaná nanoplňiva, začínají degradovat při teplotě 180 °C. Alkylfosfoniové nanojíly vykazují vyšší stabilitu díky vyšší stabilitě alkylfosfoniových solí, ale v praxi vykazují nanomateriály s těmito plnivý horší vlastnosti. Slibné jsou z tohoto pohledu imidazoliové soli vykazující počátek degradace při 300–400 °C. Existují i další tepelně stabilní modifikátory, ovšem žádné z nich nejsou komerčně využívány. [31]

Polymer může být také tepelně degradován samotným zavedením nanoplňiva do polymerní matrice. Ačkoli existuje mnoho odborných publikací uvádějících zlepšenou tepelnou stabilitu v přítomnosti nanojílových vrstev, tento závěr je silně závislý na tom, jak je tepelná stabilita určována. Některé systémy vykazují při termogravimetrické analýze celkové zlepšení. Jsou ale zdokumentovány případy, kdy sice dochází ke zvýšení teploty, při které se objevuje maximální degradace materiálu, ale teplota, při které začíná k degradaci docházet, je nižší. Toto chování lze vysvětlit tím, že rychlost degradace je snižována schopností nanojílu limitovat únik vedlejších produktů degradace ze vzorku díky zlepšeným bariérovým vlastnostem. Ve stejnou chvíli ale nanojíl samotný nebo nečistota s ním spojená vyvolává degradaci polymeru. Nanojíly jsou totiž v organické chemii známé jako katalyzátory a známé jsou i katalytické tendence oxidů kovů s velkým povrchem obecně. [31]

## **1.6 Využití silikátových plniv jako retardérů hoření v kabelových izolacích**

Nebezpečí spojená s ohněm jsou primárně výsledkem kombinace různých faktorů. Mezi ně patří zápalnost, uhasitelnost, hořlavost těkavých produktů, které při hoření vznikají, množství tepla vyvinutého při hoření, šířitelnost ohně, snížení viditelnosti způsobené kouřem a jeho toxicita. Pokud při požáru dochází k rychlé produkci tepla, způsobuje to další vzněcování a šíření plamene. Zároveň je tím dána i intenzita ohně limitující čas,

který mají oběti požáru k úniku. Stejně nebezpečný je i dým vznikající při požáru, protože způsobuje dezorientaci jak unikajícím obětem požáru, tak záchranářům. Stejně tak je nebezpečná toxicita vznikajících plynů. Zde se jedná hlavně o vznikající oxid uhelnatý, který je zodpovědný za 90 % obětí požárů. Každý rok padne za oběť požáru v Evropě asi 5000 lidí. Ztráty na majetku se pak pohybují kolem 0,2 % hrubého domácího produktu a celkové náklady spojené se vznikem požárů se pohybují kolem 1 %. Z uvedeného je jasná důležitost vývoje správných retardérů hoření, jejichž použití vede ke snížení zmíněných rizik. [31]

Polymery se používají ve vzrůstajícím množství aplikací, kde jsou vyžadovány různé mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti. K těmto požadavkům se obvykle přidává i nutnost zajistit oheň retardující chování těchto materiálů. Toho lze dosahovat různými cestami. V kabelovém průmyslu se často používá PVC, které má přirozeně oheň nešířící vlastnosti. Pro zajištění těchto vlastností u dalších polymerů, jako je např. polyetylen či polypropylen, je potřeba použít příměsi v podobě retardérů hoření. Typicky se v kabelovém průmyslu používá hydroxid hlinitý (ATH) a hydroxid hořečnatý (MDH). Nicméně nevýhodou těchto retardérů hoření je nutnost použití poměrně vysokého stupně plnění k dosažení odpovídajících oheň retardujících schopností. Míra plnění může dosáhnout i více než 60 %. Nevýhodou tak vysoké míry plnění je zhoršení mechanických vlastností výsledného materiálu a obtížná zpracovatelnost. [31]

Použití nanokompozitních materiálů na bázi vrstvených silikátů může eliminovat zmíněné nevýhody. V porovnání s čistými polymery lze u nanokompozitů sledovat zlepšení některých mechanických, bariérových optických i elektrických vlastností. Pro aplikaci v kabelovém průmyslu je ovšem zásadní, že lze sledovat zlepšení tepelné stability a oheň retardujících schopností při zachování velmi malé míry plnění. Míra plnění se u těchto nanokompozitů pohybuje od 2 do 10 %. Toto zlepšení chování v případě požáru je způsobeno formací tepelně izolujícího zbytku hoření, který zároveň eliminuje únik těkavých produktů hoření. Malá míra plnění a výrazné zlepšení vlastností jsou velice přitažlivé pro průmyslové využití, protože výsledný produkt může být vyroben snáze a levněji. [31]

V praktických aplikacích dochází k tomu, že je při použití nanoplňiva možné snížit obsah konvenčního retardéru hoření a tím výrazně zlepšit mechanické vlastnosti výsledného

materiálu při zachování oheň retardujících. Takové materiály se jeví obzvláště perspektivní z pohledu nově zaváděných eurotříd reakce na oheň, které zpřísňují současné požadavky viz kapitola 1.2. [6]

Jako příklad konkrétní aplikace je možné uvést experiment dle [31], kde byl připraven nanokompozit s využitím etylenvinylacetátové polymerní matrice. Jako nanoplňivo byl použit montmorillonit modifikovaný dimethyl-distearylamoniovými kationty, který je komerčně dostupný. Pro přípravu bylo použito různých hnětacích zpracovatelských strojů. Výsledná struktura materiálu byla kontrolována pomocí transmisní elektronové mikroskopie a rentgenové difrakce, což jsou obvykle používané metody pro určení morfologických vlastností nanokompozitu. Z tohoto pozorování byla zjištěna přítomnost exfoliovaných silikátových vrstev a zároveň přítomnost interkalovaných shluků montmorillonitu. Z pohledu morfologie nebyl sledován vliv použití různých zpracovatelských strojů. Tepelná stabilita byla sledována pomocí termogravimetrické analýzy a bylo zjištěno zlepšení tepelných vlastností díky tvorbě nespalitelné vrstvy po hoření. Tato vrstva slouží jako fyzická bariéra mezi polymerem a místem hoření a zamezuje také odkapávání polymeru. Silikátové vrstvy napomáhají formaci tohoto nespalitelného zbytku a zpevňují jej. Z pohledu hořlavosti byl sledován pokles v rychlosti uvolňování tepla při testování pomocí kónického kalorimetru. [31]

## 2 Cíle disertační práce

V rámci uvedených souvislostí jsem se po dobu svého studia a v rámci odborné stáže v Kabelovně Kabex a.s., Holýšov zabýval studiem používaných izolačních materiálů, diagnostikou a posuzováním jejich vlastností z hlediska elektrického, mechanického i požárně bezpečnostního, což dokládají moje publikace, jejichž seznam je připojen. V rámci spolupráce s Kabelovnou Kabex a.s., která vybuďovala vývojové centrum plastifikačních směsí za finanční podpory Evropské unie, byla stanovena vývojová vize. Součástí této vize byl nejenom vývoj standardních kabelových směsí, ale také záměr účastnit se vývoje pokročilých materiálů jednadvacátého století za použití nanočástic.

V rámci tohoto záměru vznikl i vývojový úkol, jehož cílem bylo vybrat vhodný nanomateriál pro vývoj vlastní kabelové oheň retardující plášťové směsi se zlepšenými mechanickými a elektrickými vlastnostmi při zachování oheň retardujících. Některé nanomateriály mají totiž potenciál fungovat synergicky s retardérem hoření a umožnit tak menší stupeň plnění konvenčním retardérem, jehož velké množství v obvykle používaných směsích má za následek zhoršené mechanické a elektrické vlastnosti plášťových materiálů.

Základem pro tuto disertační práci je právě výše popsaná oblast nanokompozitních materiálů s nanoplňivy na bázi jíílů. Předmětem disertační práce je studium materiálových možností nanojíílů, možnosti úprav jejich povrchu a zpracování pro dosažení optimální disperze částic v nosném polymeru. Na základě tohoto studia je možné navrhnout vhodné kombinace nanojíílů dostupných na trhu s nosným polymerem dle požadavků vyhovujících aplikaci v kabelářském průmyslu.

Takto vzniklý materiál má potenciál vyhovět nově vznikajícím legislativním požadavkům, které stanovují přísnější podmínky pro posuzování chování kabelů, jež jsou součástí staveb. Vzhledem k těmto zvýšeným požadavkům vyvstává nutnost vývoje nových izolačních materiálů, které skloubí protichůdné požadavky na jejich mechanické, elektrické a oheň retardující vlastnosti. Tato práce by měla právě k tomuto přispět.

Vzhledem k uvedeným souvislostem byly hlavní cíle předkládané práce stanoveny takto:

- 1. Na základě současných poznatků vybrat nanoplňiva dostupná pro výrobu oheň retardujících kabelových plášťových směsí na bázi lineárního nízkohustotního polyetyleny (LLDPE).**
- 2. Ze skupiny nanoplňiv stanovených v bodě č. 1 určit, které je vhodné pro výrobu oheň retardujících kabelových plášťových směsí na bázi LLDPE z hlediska zpracovatelnosti, elektrických a mechanických vlastností.**
- 3. Popsat vliv míry plnění matrice LLDPE vybraným nanoplňivem na elektrické a mechanické vlastnosti výsledného materiálu.**
- 4. Stanovit optimální složení pro přípravu uvedených kabelových směsí, popsat jeho přínosy a ochránit jej pomocí užitého vzoru.**

Tyto cíle byly realizovány v následujících dílčích pracovních krocích:

- rešerše na téma použití nanoplňiv v oheň retardujících kabelových plášťových směsích,
- výběr dostupných nanoplňiv pro posouzení aplikovatelnosti v matrici LLDPE a navržení vhodných směsí pro experiment,
- stanovení vhodné experimentální metody zpracování směsí s ohledem na praktickou aplikaci,
- stanovení diagnostického systému pro posouzení zpracovatelnosti, elektrických a mechanických vlastností materiálů s nanoplňivy,
- určení vhodného nanoplňiva pro další fázi experimentu na základě výroby experimentálních směsí s vybranými nanoplňivy a jejich posouzení dle diagnostického systému,
- stanovení optimální míry plnění vybraným nanoplňivem na základě experimentální výroby různě plněných vzorků a jejich posouzení pomocí diagnostického systému,
- analýza vlivu stupně plnění na elektrické a mechanické vlastnosti materiálu,
- zpracování užitého vzoru pro vybranou směs.



## 3 Experimentální část

### 3.1 Diagnostický systém

Diagnostický systém pro účely tohoto experimentu, který se zabývá posouzením izolačního materiálu s nanoplnivý, je navržen s ohledem na dostupné diagnostické instrumentální vybavení. Systém rovněž zohledňuje snahu o získání co nejvíce informací o zkoumaných materiálech, jejichž nositelem jsou diagnostické veličiny. Kvůli dosažení žádoucí komplexnosti informací o zkoumaných materiálech bylo přistoupeno k použití jak strukturálních metod, které zkoumají děje ve struktuře diagnostikovaného materiálu, tak i metod fenomenologických, které se zajímají o reakci diagnostikovaného materiálu na vstupní signály. Tyto informace se následně stanou podkladem pro rozhodování o optimální receptuře pro výrobu materiálu. Navržený diagnostický systém sestává z níže uvedených diagnostických metod.

Strukturální diagnostické metody:

- infračervená spektroskopie (FTIR),
- rentgenová krystalografie (XRD),
- diferenční skenovací kalorimetrie (DSC),
- termogravimetrická analýza (TGA).

Fenomenologické diagnostické metody:

- měření absorpčních a resorpčních charakteristik,
- měření ztrátového činitele  $tg \delta$ ,
- měření elektrické pevnosti,
- zkouška pevnosti v tahu.

V dalším textu jsou popsány jednotlivé použité diagnostické metody, specifika přípravy vzorků a volba diagnostických veličin pro vyhodnocení optimální receptury. Potřebné detailnější informace viz Příloha 1.

### 3.1.1 Strukturální diagnostické metody

**Infračervená spektroskopie (FTIR)** je spektrometrická analýza, která slouží k identifikaci různých materiálů a k získávání informací o jejich struktuře. Infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR) pracují na principu interference světla. Pro potřeby tohoto experimentu bylo vyhodnocováno spektrum absorpance  $A [-]$  v závislosti na vlnočtu  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] v rozsahu 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . [32]

Pro toto měření byly použity vzorky fólie o tloušťce cca 0,25 mm a rozměrech 35 × 35 mm. Spektroskopie byla provedena pomocí spektrometru Thermo Nicolet 380 v transmisním módu měření. Četnost měření byla s ohledem na povahu diagnostické metody stanovena na 1 vzorek od každého materiálu.

V případě práškových vzorků byly pro měření vždy použity 2 mg nanoplňiva, které bylo homogenně rozptýleno ve 180 mg bromidu draselného (KBr) pomocí malého vibračního mlýnku. Takto připravený homogenní prášek byl slisován do tenké pelety (tloušťka <1 mm, průměr 13 mm) za působení vysokého tlaku (přítlačná síla 80 kN) a při odsávání vzduchu tak, aby bylo zamezeno přítomnosti vzduchových mezer ve výsledném vzorku. Na získaných křivkách byla provedena automatická korekce v softwaru Omnic.

**Rentgenová krystalografie (XRD)** je metoda, při níž je vzorek ozářen monochromatickým svazkem rentgenového záření, který se pružně rozptyluje na elektronech měřeného krystalu. Sledováním tohoto rozptýleného (difraktovaného) záření jsou získávány informace o jeho vnitřní struktuře. Analyticky využitelnými veličinami jsou přítom intenzity a polohy (úhly) jednotlivých difrakcí. Pro potřeby tohoto experimentu byl proveden výpočet velikosti krystalitů  $D$  [nm] a mikrodeformací  $\varepsilon$  [-]. [33]

Měření experimentálních vzorků byla provedena na automatickém práškovém rentgenovém difraktometru Panalytical X'Pert Pro. Přístroj využívá měděnou RTG lampu ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,1540598$  nm, 40 kV, 30 mA) a polovodičový ultra-rychlý detektor PIXcel s vysokou rozlišovací schopností. Pro měření byla použita symetrická Bragg-Brentano geometrie (označovaná jako  $\theta$ - $\theta$  geometrie). Naměřené difrakční záznamy byly pro vyhodnocení vyrovnány křivkami typu Pearson VII, které nejlépe popisují profil reálně

naměřených difrakčních linií. Pro potřeby tohoto měření byly použity vzorky fólie o tloušťce cca 0,25 mm, případně vzorek samotného plniva ve formě prášku.

**Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)** je metoda, při níž se měří rozdíl v energii vstupující do měřeného vzorku a do teplotně inertního standardu jako funkce teploty při řízeném teplotním programu. Na základě tohoto velmi přesného měření lze získat mnoho informací o sledovaném materiálu, které se projevují příjmem nebo výdejem tepelné energie, jako např. teplota tavení, reakční teplo nebo teplota skelného přechodu. Pro potřeby tohoto experimentu byla na základě analýzy DSC křivky vyhodnocena teplota tání materiálu  $t_i$  [°C] a entalpie  $H$  [J]. [32]

Pro toto měření byly použity vzorky o hmotnosti  $5 \pm 0,1$  mg, které byly umístěny do hliníkového kelímku s dírkou ve víčku. DSC analýza byla provedena pomocí přístroje Mettler Toledo AG-DSC823e. Připravený vzorek byl nejdříve zbaven tepelné historie lineárním ohřevem z pokojové teploty 25 °C na 130 °C a poté zchlazením z této teploty na 0 °C, vše při rychlosti 10 °C/min v dusíkové atmosféře (rychlost přívodu dusíku 50 ml/min). Následovala vlastní DSC analýza lineárním ohřevem od 0 °C do 300 °C při rychlosti 10 °C/min v kyslíkové atmosféře (rychlost přívodu kyslíku 50 ml/min). Četnost měření byla stanovena na 1 vzorek od každého materiálu.

**Termogravimetrická analýza (TGA)** je technika, při níž je měřena hmotnost vzorku vystaveného řízenému teplotnímu režimu jako funkce teploty. Na základě tohoto velmi přesného měření lze např. identifikovat polymery a určit jejich tepelnou stabilitu, analyzovat aditiva v polymerech nebo stanovit množství těkavých látek uvnitř vzorku. Pro potřeby tohoto experimentu byla na základě analýzy TGA křivky vyhodnocena teplota  $t_{3\%}$  [°C], při které došlo k úbytku hmotnosti vzorku o 3 %, což je obecně přijímaný limit pro ztrátu funkčnosti izolačního systému. [32]

Pro toto měření byly použity vzorky o hmotnosti  $10 \pm 0,1$  mg, které byly umístěny do hliníkového kelímku s dírkou ve víčku. Použitým měřicím přístrojem byl Mettler Toledo TGA/SDTA 851eM. Vlastní TGA analýza byla provedena lineárním ohřevem od 35 °C do 600 °C při rychlosti 5 °C/min v dusíkové atmosféře (rychlost přívodu dusíku 200 ml/min), na tuto fázi plynule navazoval další ohřev od 600 °C do 850 °C při rychlosti

30 °C/min na vzduchu (rychlost přívodu vzduchu 200 ml/min). Četnost měření byla stanovena na 1 vzorek od každého materiálu.

### 3.1.2 Fenomenologické diagnostické metody

**Parametry určované z absorpčních a resorpčních charakteristik** poskytují cenné údaje o izolačním stavu materiálu. Pro potřeby tohoto experimentu byly na základě měření absorpčních a resorpčních proudů vyhodnoceny tyto parametry: izolační odpor  $R_i$  [ $\Omega$ ], jednominutový polarizační index  $p_{i1}$  [-], desetiminutový polarizační index  $p_{i10}$  [-] a vnitřní rezistivita  $\rho$  [ $\Omega \cdot m$ ]. [32]

Pro toto měření byly použity vzorky fólie o tloušťce cca 0,25 mm a rozměrech  $100 \times 100$  mm. Přesná tloušťka vzorků byla určena jako průměrná hodnota měření pomocí mikrometru v 5 bodech. Měření absorpčních a resorpčních charakteristik jsou velmi citlivá stejnosměrná měření pracující s proudy v řádu pA, proto bylo nutné před samotným měřením uvést vzorky do elektrostaticky stabilního stavu a zbavit je povrchového náboje. Uvedená příprava vzorků před měřením byla provedena jejich vložením mezi skládané vodivé fólie, zatížením z důvodu rovnoměrného kontaktu s povrchem vzorku a uzemněním po dobu 24 hodin.

Pro měření absorpčních a resorpčních charakteristik byl použit tříelektroodový měřicí systém KEITHLEY 8009 RESISTIVITY TEST FIXTURE a jako napěťový zdroj a zároveň citlivý elektrometr byl použit přístroj KEITHLEY 6517A. Celý tento měřicí systém byl řízen pomocí počítačového softwaru VEE Pro 6.0, kterým byly zároveň zaznamenávány naměřené hodnoty. Měření se řídilo doporučeními normy ČSN IEC 93 [34]. Měřicí cyklus jednoho vzorku sestával z těchto úseků: 600 s vybíjení vzorku – 6000 s měření absorpčního proudu – 300 s měření resorpčního proudu. Četnost měření byla stanovena na 5 vzorků od každého materiálu a napěťová hladina na 500 V.

**Ztrátový činitel  $tg \delta$  [-]** je v praxi nejčastěji používaným parametrem pro vyjádření dielektrických ztrát materiálu. Jedná se o parametr, který vyplývá ze zpoždování časového průběhu elektrické indukce za průběhem intenzity elektrického pole ve střídavém elektrickém poli. Princip měření  $tg \delta$  je pak v určení prvků náhradního schématu dielektrika. [32, 35]

Pro toto měření byly použity vzorky fólie o tloušťce cca 0,25 mm a rozměrech 100 × 100 mm. Pro měření ztrátového činitele byl použit Analyzátor olejů a pevných dielektrik 2830/2831 výrobce HAEFELY TEST AG, který umožňuje díky vyhřívané elektrodě měření ztrátového činitele  $tg \delta$  rovněž v závislosti na teplotě. Tento přístroj pracuje na principu kombinovaného vektorového můstku, kdy je měřen proud referenčním kondenzátorem, který představuje známou kapacitu  $C_N$ , a proud měřeným objektem, který představuje neznámou kapacitu  $C_X$ . Tyto proudy jsou měřeny pomocí přesných bočníků a měřené hodnoty jsou digitalizovány a následně vyhodnoceny vestavěným PC. Měření se řídilo doporučeními normy IEC 60250 [36]. Četnost měření byla stanovena na 5 vzorků od každého materiálu a zkušební napěťová hladina na 500 V. [37]

**Elektrická pevnost** je jedním z důležitých parametrů při stanovování vhodnosti izolačního materiálu pro určitou aplikaci. Jedná se o podíl průrazného napětí  $U_p$  a tloušťky vzorku  $d$  v místě průrazu. Pro potřeby tohoto experimentu byla na základě měření průrazného napětí vyhodnocována hodnota elektrické pevnosti  $E_p$  [kV/mm].

Pro toto měření byly použity vzorky fólie o tloušťce cca 0,25 mm a rozměrech 50 × 50 mm. Přesná tloušťka vzorků byla určena jako průměrná hodnota měření pomocí mikrometru v 5 bodech. Měření elektrické pevnosti bylo prováděno dle doporučení normy ČSN EN 60243-1 [38] za použití válcových elektrod o průměru 25 mm umístěných v olejové lázni a plynule regulovatelného vysokonapěťového zdroje (Siemens LM 30 Power Module a Siemens SM 4 Control Module). Rychlost zvyšování zkušebního napětí byla stanovena tak, aby k průrazu docházelo mezi 10. a 20. s od přiložení napětí. Četnost měření byla stanovena na 5 vzorků od každého materiálu. [32]

**Vyhodnocování mechanických vlastností** má v diagnostice izolačních materiálů své pevné místo, protože ztráta celistvosti izolace způsobená mechanickými vlivy může vést i ke ztrátě elektrických vlastností. Pro potřeby tohoto experimentu byla vyhodnocována mez pevnosti v tahu  $R_m$  [MPa] a tažnost  $A_t$  [%]. Mez pevnosti v tahu je napětí ve vzorku při prvním lokálním maximu pozorovaném v průběhu zkoušky. Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení je podíl velikosti posunu upínacích čelistí od začátku zkoušky a upínací vzdálenosti mezi čelistmi na začátku zkoušky. [35, 39]

Stanovení mechanických vlastností materiálů bylo provedeno pomocí zkoušky pevnosti v tahu, která se řídila doporučeními norem ČSN EN ISO 527-1 a -2 [39, 40]. Zkušební tělesa byla připravena z fólie o tloušťce cca 0,25 mm pomocí ručního pákového lisu s použitím raznice o velikosti 5A dle normy [40]. Přesná šířka a tloušťka vzorků byla určena před zkouškou měřením v 5 bodech pomocí posuvného měřidla a mikrometru.

Zkouška byla provedena pomocí zkušebního zařízení LabTest 3.030 výrobce LaborTech a naměřené hodnoty byly zaznamenány pomocí softwaru LabTest v.3. Rychlost posuvu čelistí byla 50 mm/min a předpětí vzorku 2 N. Četnost měření byla stanovena na 10 vzorků od každého materiálu. Vzorek, u něhož nedošlo k přetržení mezi ryskami počáteční měřené vzdálenosti dle [40], byl z měřeného souboru vyřazen.

## 3.2 Výběr vhodných materiálů

### 3.2.1 Nanoplňiva

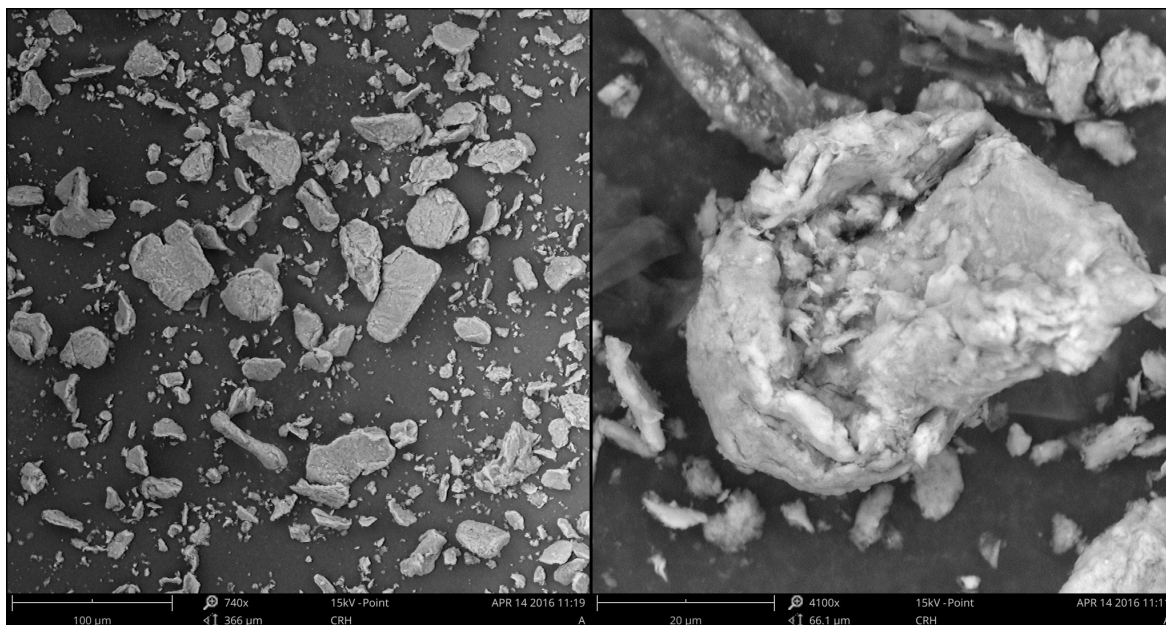
Na základě provedené rešerše uvedené v kapitole 1 a na základě oslovení dodavatelů nanoplňiv na českém trhu byli zvoleni 3 zástupci nanoplňiv vhodných pro mísení s polyolefiny. Jedná se o 3 různé druhy montmorillonitu, které se liší složením a povrchovou modifikací. Podrobná charakteristika těchto materiálů je uvedena v následujícím textu.

#### **Cloisite Na+ (nanojíl A)**

Jedná se o čistý přírodní bentonit bez povrchové modifikace výrobce BYK additives, jehož dodavatelem pro český trh je společnost Polychem composite CS, s.r.o. Cloisite Na+ je aditivum pro plasty a pryže, které může zlepšovat různé fyzikální vlastnosti těchto materiálů. V Tab. 5 je možné vidět základní vlastnosti tohoto aditiva specifikované výrobcem. Na Obr. 17 lze vidět mikroskopický pohled na materiál v dodaném stavu. Tyto pohledy byly zhotoveny pomocí SEM mikroskopie za použití detektoru zpětně odražených elektronů (BSE detektor), z čehož plynou i omezení týkající se maximální míry zvětšení. Vlevo na obrázku lze pozorovat jednotlivé velké aglomeráty tohoto montmorillonitu umístěné na pozorovacím terčíku. Vpravo lze pozorovat detail jednoho z větších aglomerátů. V dalším textu je tento materiál označen jako nanojíl A.

**Tab. 5** Charakteristika Cloisite Na<sup>+</sup> dle materiálového listu výrobce [41]

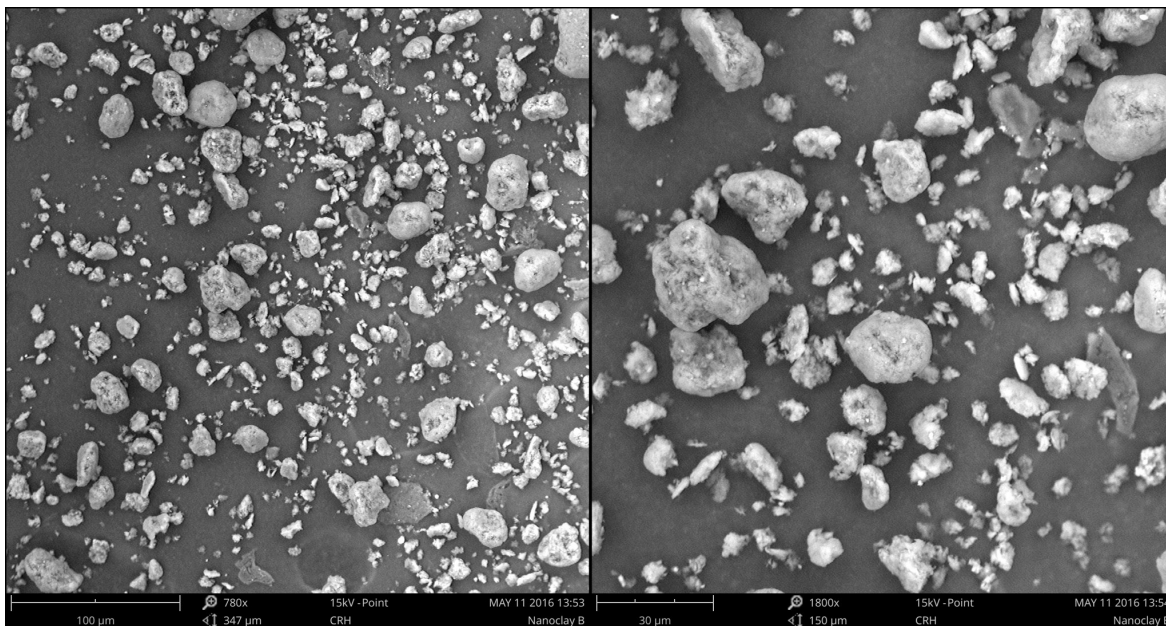
Vlhkost	4–9 %
Barva	šedobílá
Průměrná velikost částic	< 25 μm

**Obr. 17** Pohled na aglomeráty Cloisite Na<sup>+</sup> v dodaném stavu před zpracováním zhotovené pomocí skenovací elektronové mikroskopie**Nanomer I.44P (nanojíl B)**

Jedná se o vysoce čistý povrchově modifikovaný montmorillonit navržený pro použití v polyolefinech. Povrchová úprava je provedena na základě kvarterní amoniové chemie, což zajišťuje snadné zpracování a vyvážené vlastnosti výsledného materiálu. Dodavatelem tohoto materiálu pro český trh je společnost Sigma-Aldrich spol. s r.o. Výrobce materiálu je americká společnost Nanocor Inc. spadající pod společnost Mineral Technologies Inc. V dalším textu je tento materiál označen jako nanojíl B.

**Tab. 6** Charakteristika plniva Nanomer I.44P dle materiálového listu výrobce [42]

Vlhkost	≤ 3 %
Barva	běžová
Průměrná velikost částic	≤ 20 μm



**Obr. 18** Pohled na aglomeráty Nanomeru I.44P v dodaném stavu před zpracováním zhotovené pomocí skenovací elektronové mikroskopie

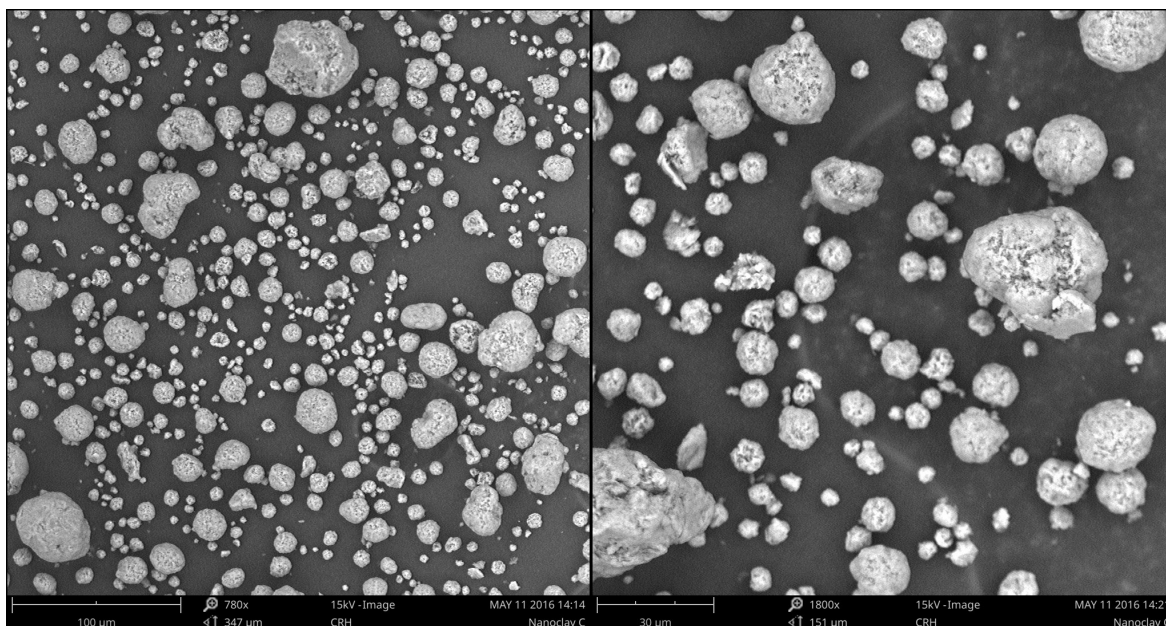
### Nanomer PGV (nanojíl C)

Jedná se o vysoce čistý aluminosilikátový minerál (někdy označovaný jako fylosilikát) určený jako plnivo pro hydrofilní polymery bez organické povrchové modifikace. Jeho strukturální vzorec je  $H_2Al_2O_6Si$ . Dodavatelem tohoto materiálu pro český trh je společnost Sigma-Aldrich spol. s r.o. Výrobcem materiálu je americká společnost Nanocor Inc. spadající pod společnost Mineral Technologies Inc. V dalším textu je tento materiál označen jako nanojíl C.

**Tab. 7** Charakteristika plniva Nanomer PGV dle materiálového listu výrobce [43]

Vlhkost	$\leq 3 \%$
Barva	běžová
Průměrná velikost částic	$\leq 20 \mu m$

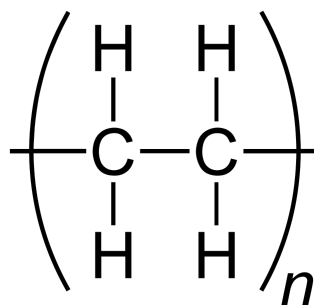




*Obr. 19 Pohled na aglomeráty Nanomeru PGV v dodaném stavu před zpracováním zhotovené pomocí skenovací elektronové mikroskopie*

### 3.2.2 Matrice

Vzhledem k tomu, že prvotní výběr vzorků byl připravován s perspektivou průmyslového použití materiálu, byla pro tuto fázi experimentu zvolena základní matrice z lineárního nízkohustotního polyethylenu, který je komerčně dostupný a v kabelovém průmyslu široce používaný. Strukturální vzorec polyethylenu je uveden na Obr. 20. Konkrétně se jedná o materiál výrobce ExxonMobil Chemical Company, jehož obchodní název je ExxonMobil™ LLDPE LL 1004YB Film. Tento materiál je tepelně stabilizovaný. Základní vlastnosti materiálu jsou uvedeny v Tab. 8.



*Obr. 20 Strukturální vzorec polyethylenu*

**Tab. 8** Základní vlastnosti ExxonMobil™ LLDPE LL 1004YB Film udávané výrobcem [44]

Vlastnost	Hodnota	Metoda
Hustota	0,918 g/cm <sup>3</sup>	ExxonMobil
MFR (190 °C/2,16 kg)	2,8 g/10 min	ASTM D1238
Pevnost v tahu	50 MPa	ASTM D882
Prodloužení při přetržení	500 %	ASTM D882

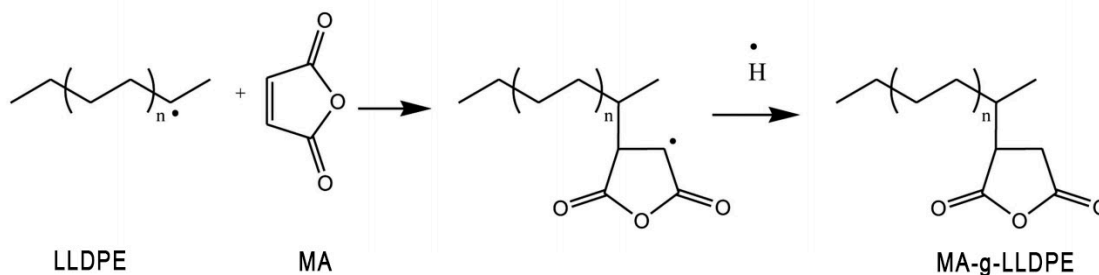
Uvedené parametry byly stanoveny na fólii o tloušťce 20 µm, extrudované při rychlosti 230 m/min při teplotě 280 °C.

### 3.2.3 Kompatibilizátor

Ke zlepšení exfoliace použitých nanoplniv a tím ke zlepšení celkové kompatibility nanojílů se základní matricí byl použit lineární nízkohustotní polyetylen modifikovaný maleinanhydridem (anhydrid kyseliny maleinové, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Compoline CO/LL. Jedná se o průmyslově široce používaný vazební činitel (kompatibilizátor) pro polyolefinové směsi s vysokým obsahem anorganických plniv (typicky oheň retardující materiály). Takto funkcionalizovaný polyetylen přispívá ke snížení mezifázového napětí a zlepšuje adhezi a tím celkovou kompatibilitu polymerní směsi. [45–47] Doporučené dávkování dle výrobce je 3–5 %. Výrobcem tohoto materiálu je italská společnost AUSERPOLIMERI s.r.l. Mechanismus modifikace ilustruje Obr. 21 – pro navázání maleinanhydridu (MA) na strukturu polymerního řetězce LLDPE je potřeba tento řetězec nejprve iniciovat volným radikálem, což se provádí např. pomocí peroxidů. Na tuto reaktivní větev je poté navázán samotný MA. [48]

**Tab. 9** Základní vlastnosti ExxonMobil™ LLDPE LL 1004YB Film udávané výrobcem [49]

Vlastnost	Hodnota	Metoda
MFR (190 °C 2,16 kg)	1 g/10 min	ISO 1133
Teplota tavení	125 °C	metoda výrobce
Hustota	0,92 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183



**Obr. 21** Mechanismus modifikace lineárního nízkohustotního polyetyleny (LLDPE) pomocí maleinanhydridu (MA), kdy vzniká LLDPE graftovaný MA (MA-g-LLDPE) [48]

### 3.3 Návrh experimentu

Experimentální část práce se opírá o diagnostický systém stanovený v kapitole 3.1. Vzhledem k tomu, že se jedná o stanovení optimálního plniva a na jeho základě o stanovení optimálního stupně plnění, experiment byl stanoven jako dvoufázový.

Před zahájením první fáze experimentu byla provedena analýza samotných nanoplňiv v dodaném stavu pomocí infračervené spektroskopie (FTIR).

Na základě studia odborné literatury a konzultací s odborníky v oboru zpracování polymerních systémů byly pro první fázi experimentu navrženy celkem 4 polymerní směsi. První směs je referenční a skládá se tedy pouze ze základní matrice LLDPE a kompatibilizátoru v koncentraci 5 %. Základem zbylých 3 směsí je vždy polymerní matrice LLDPE s kompatibilizátorem jako u referenční směsi a navíc je v receptuře obsaženo vždy jedno ze tří vybraných nanoplňiv v koncentraci 3 %. Jednotlivá nanoplňiva jsou popsána v kapitole 3.2.1. Takto navržené směsi budou smíchány pomocí laboratorního extrudéru s hnětací sekcí, vytlačeny ve formě struny, ze které budou připraveny pelety. Tento krok simuluje mísení směsi v průmyslovém hnětiči. Takto připravené pelety budou dále extrudovány pomocí laboratorního extrudéru, simulujícího reálnou výrobu izolačního materiálu ve výrobě kabelů. Tímto postupem připravené vzorky budou podrobeny diagnostickému systému a na základě diagnostických veličin bude posouzeno nejvhodnější nanoplňivo.

Ve druhé fázi experimentu bude použito pouze nejvhodnější nanoplňivo. Obdobným způsobem jako v předchozím kroku budou připraveny směsi, tentokrát s různým stupněm

plnění nanoplňivem v rozsahu 1–5 % po krocích o velikosti 1 %. Takto připravené směsi budou podrobeny diagnostickému systému a na základě výsledků provedených měření bude stanoven optimální stupeň plnění.

## 3.4 Analýza plniv v dodaném stavu

### 3.4.1 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Prášková nanoplňiva v dodaném stavu, který je podrobněji popsán v kapitole 3.2.1, byla podrobena analýze pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací v transmisním módu (FTIR). Metoda a příprava vzorků je podrobněji popsána v kapitole 3.1.1.

Výsledná spektra zobrazující závislost absorbance  $A$  [–] na vlnočtu  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] je možné pozorovat na Obr. 22. Předně je třeba konstatovat, že při posuzování spektra se sleduje pouze trend a případně poloha lokálních maxim spektrální křivky, nikoli jejich velikost, protože ta je závislá na tloušťce pelety, množství vzorku v ní obsaženém a na kvalitě přípravy vzorku (přítomnost vzduchu, případně vlhkosti). V některých místech křivky lze také sledovat signál superponovaný na spektrální křivku – jedná se o chybu měření, kterou mohla způsobit např. vzdušná vlhkost nebo vzduch přítomný ve vzorku. Nicméně tato chyba nám v žádném případě nebrání ve sledování trendu jednotlivých křivek.

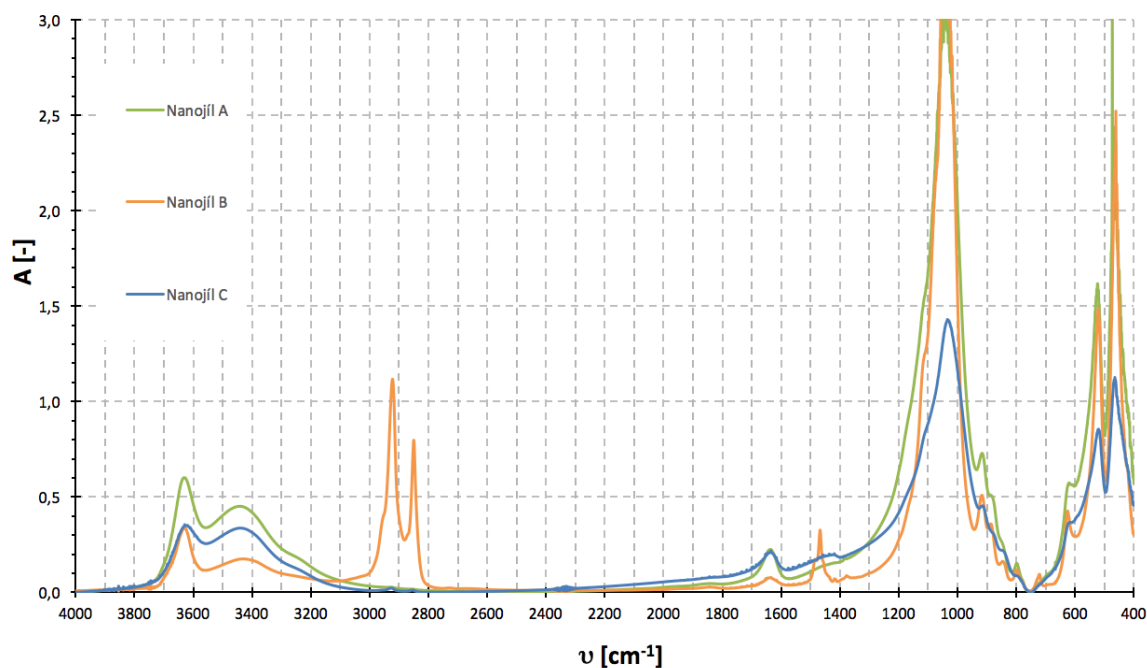
Na Obr. 22 je možné pozorovat první lokální maximum v oblasti  $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ , které lze interpretovat jako oblast, kde se projevují vazebné vibrace vnitřních a vnějších hydroxylových skupin  $\text{OH}^-$  vyskytujících se ve smektitech. Pro montmorillonit je charakteristický vrchol  $3624\text{ cm}^{-1}$  a právě v této oblasti je možné pozorovat maximum v detailu na Obr. 23. Lze tedy konstatovat, že v této oblasti se projevují všechna nanoplňiva obdobně a u všech byl identifikován vrchol, který svědčí o tom, že se jedná právě o montmorillonity. Obecněji lze říci, že celá oblast nad  $3000\text{ cm}^{-1}$  obsahuje informaci o sylanolech ve struktuře montmorillonitu. [50]

Další vrchol na křivce situovaný v oblasti  $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  odpovídá vlhkosti obsažené v nanoplňivech. Tato oblast totiž reprezentuje absorbanci molekulami  $\text{H}_2\text{O}$ , což potvrzuje pokles vrcholů v této oblasti u vzorků, které prošly sušením v peci při teplotě  $120\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$

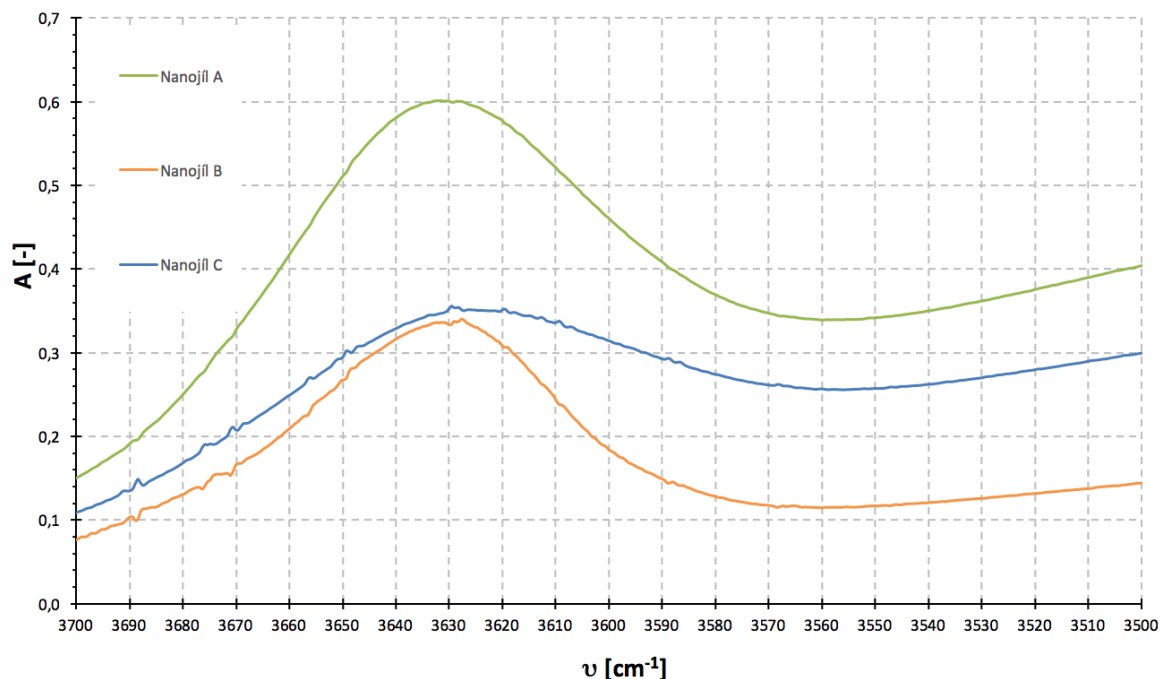
po dobu 2 hodin (Obr. 24). Stejným způsobem se vlhkost projevuje i v oblasti  $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Vzorek nanojílů B vykazuje odlišnosti oproti ostatním vzorkům – lze u něj pozorovat lokální maxima v oblastech přibližně  $2935$  a  $2860\text{ cm}^{-1}$  a jsou zde také vrcholy v oblastech přibližně  $1470$  a  $720\text{ cm}^{-1}$ . Tato skutečnost odkazuje k organické modifikaci tohoto nanoplňiva a dle uvedených lokálních maxim jsou výsledkem této modifikace blíže nespecifikované alifatické řetězce přítomné na povrchu nanoplňiva. [51]

Strukturní  $\text{OH}^-$  kationty montmorillonitu se vyskytují také v oblasti  $950\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ , kde je možné pozorovat sérii vrcholů reprezentujících kationty v oktaedrální vrstvě. [50]

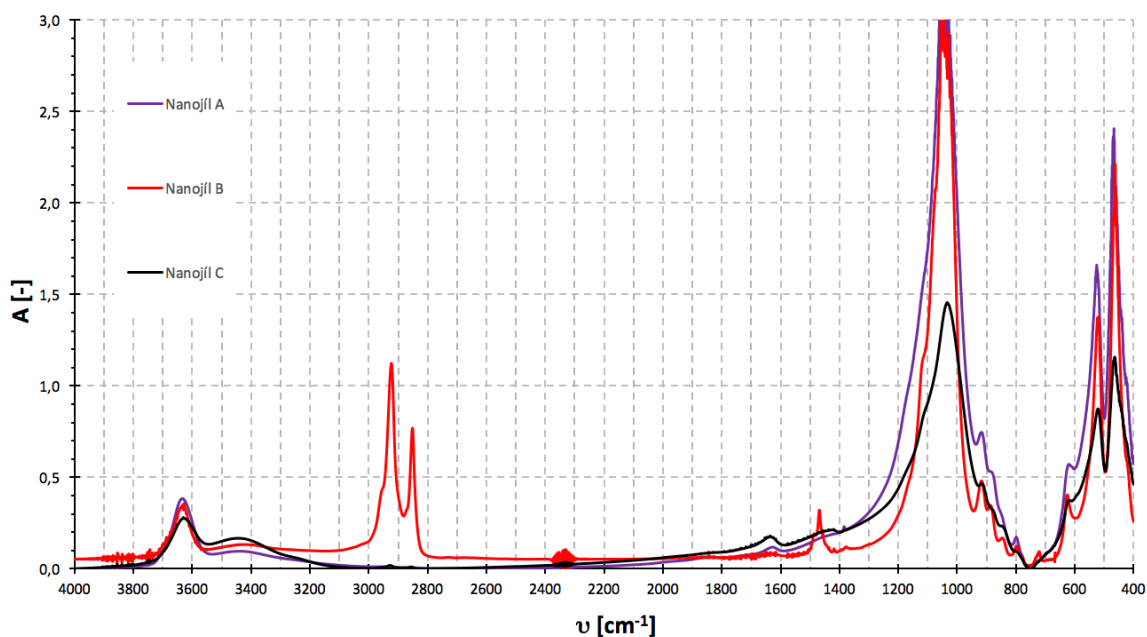
V oblasti  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  lze sledovat vrchol absorpance vazeb  $\text{Si-O}$  a v oblasti  $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  se projevují vazby  $\text{Al-O-Si}$  a  $\text{Si-O-Si}$ , které rovněž patří do základní struktury montmorillonitu. [52]



**Obr. 22** FTIR spektra pro nanoplňiva v dodaném stavu



*Obr. 23 Detail FTIR spektra pro nanoplňiva v dodaném stavu*



*Obr. 24 FTIR spektra pro nanoplňiva ve stavu po vysušení*

Provedením analýzy FTIR spekter byly získány výsledky, které potvrzují složení, resp. základní strukturu nanoplňiv v dodaném stavu. Díky výše provedenému srovnání výsledků této analýzy s výstupy jiných autorů lze potvrdit složení nanoplňiv deklarované

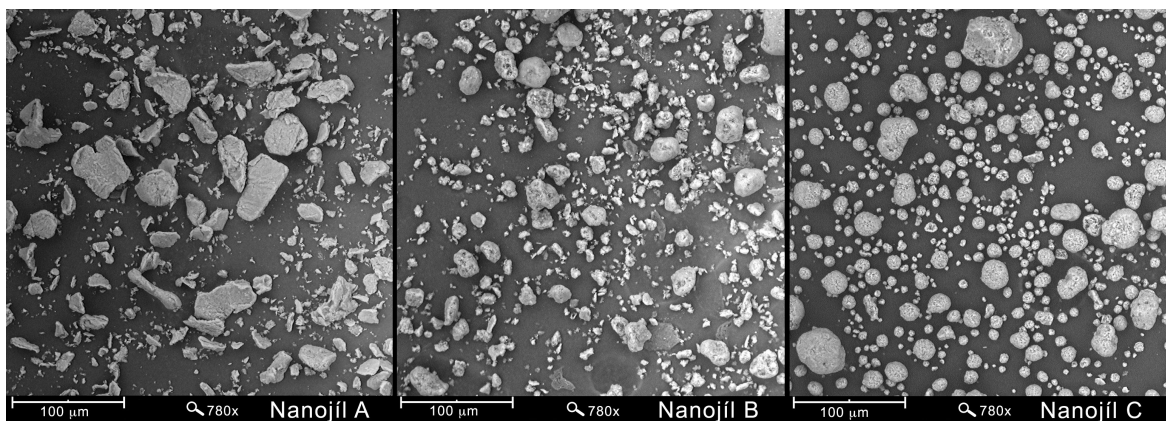
materiálovými listy výrobců a tyto výsledky tak slouží jako základní východisko pro další fáze experimentu.

### 3.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Porovnáním záběrů získaných pomocí skenovací elektronové mikroskopie práškových vzorků nanojílů v dodaném stavu byl získán zajímavý pohled na rozdíly v jejich uspořádání na velkou vzdálenost (Obr. 25). Konkrétně zde jsou pozorovány aglomeráty částic o velikosti přibližně 1–100  $\mu\text{m}$ . Jedná se o částice, které ulpěly na zobrazovacím terčíku po nasypání práškového materiálu a jeho následném ofouknutí stlačeným vzduchem. Tmavé pozadí tedy tvoří právě zmíněný terčík. Pro všechny záběry bylo použito shodné zvětšení, a to 780 $\times$ .

V uspořádání aglomerátů jednotlivých vzorků je možné vidět poměrně velké rozdíly, a to jak v jejich velikosti, tak zejména v jejich tvaru. Vzorek nanojílu A bez povrchové úpravy (Obr. 25) vykazuje poměrně velkou neuspořádanost jednotlivých prachových částic. Velikost největších aglomerátů je přibližně 50  $\mu\text{m}$ . V případě vzorku nanojílu B lze pozorovat vyšší stupeň uspořádání a menší velikost aglomerátů, které dosahují jen asi 25  $\mu\text{m}$  a jsou nejmenší mezi pozorovanými vzorky. Vzorek nanojílu C (Obr. 25) vykazuje nejpravidelnější uspořádání aglomerátů, které dosahují podobných rozměrů jako u vzorku nanojílu A, tedy přibližně 50  $\mu\text{m}$  u největších z nich.

Je zde tedy možné vidět jistou tendenci vzorků s povrchovou úpravou k pravidelnějšímu shlukování aglomerátů jílových vrstev, které má zřejmě spojitost právě s touto povrchovou úpravou, která tedy zjevně ovlivňuje strukturu těchto prášků i v tomto poměrně malém zvětšení.



*Obr. 25 Porovnání struktury práškových vzorků nanojilů pomocí SEM (vlevo nanojil A, uprostřed nanojil B, vpravo nanojil C), zvětšení 780×, měřítko uvedeno na obrázku*

Skenovací elektronová mikroskopie tedy poskytla bližší pohled na odlišnosti ve struktuře vybraných plniv a je tak dalším východiskem pro následující posuzování vlivu plniv na polymerní směsi. V následující kapitole bude pozornost zaměřena na možnost zakomponování jednotlivých plniv do navržených polymerních směsí a na jejich projevy z hlediska stanoveného diagnostického systému.

## 3.5 První fáze experimentu

Jak bylo předesláno, úkolem vytyčeným v této kapitole je prozkoumat možnosti použití jednotlivých plniv v polymerní směsi. Ke splnění tohoto cíle je nejprve nutno stanovit receptury, ověřit jejich zpracovatelnost a následně provést samotný výrobní postup, na jehož výstupu by se již měly projevit rozdíly v kvalitě výsledných směsí. Takto připravené materiály je třeba podrobit zkoumání na základě diagnostického systému stanoveného v kapitole 3.1. Objektivním zhodnocením dle stanoveného diagnostického systému by mělo být možné následně určit nejvhodnější plnivo.

### 3.5.1 Stanovení receptur

V této kapitole bude probráno stanovení vhodných receptur pro výrobu experimentálních směsí. Rozlišujícím prvkem mezi jednotlivými směsmi budou nanojily podrobněji popsané v kapitole 3.2.1, jež byly analyzovány v kapitole 3.4.



Receptury je nutno stanovit tak, aby bylo možné porovnat vliv jednotlivých nanoplňiv na vlastnosti výsledného materiálu. Zároveň je potřeba vyrobit směs referenční, která bude sloužit k porovnání vlastností plněných směsí s čistým LLDPE. Byly tedy navrženy celkem 4 receptury uvedené v Tab. 10. Pro materiály s obsahem nanojílu bylo zvoleno shodné plnění 3 % nanojílu tak, aby bylo možné působení jednotlivých variant nanoplňiva mezi sebou srovnat. Trojici materiálů s nanojílem pak doplňuje vzorek obsahující pouze čistý LLDPE, přesněji LLDPE a kompatibilizátor, jak je uvedeno v Tab. 10.

Pro srozumitelnost následujícího textu budou jednotlivé směsi označovány pomocí použitého nanojílu (např. směs č. 1: Nanojíl A (3 %)), případně bude notifikována směs s jedním z plňiv, vzhledem k tomu, že míra plnění je v této fázi experimentu stejná pro všechny směsi. Směs č. 4 bude označována jako LLDPE (0 %).

**Tab. 10** Receptury směsí navržených pro první fázi experimentu

Směs			
1	2	3	4
Nanojíl A (3 %)	Nanojíl B (3 %)	Nanojíl C (3 %)	–
LLDPE (92 %)			LLDPE (95 %)
Kompatibilizátor (5 %)			

### 3.5.2 Test zpracovatelnosti směsí

Výroba vzorků byla prováděna na pracovišti Zpracování materiálů Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd České republiky v.v.i. (ÚMCH) Vzhledem k tomu, že byly navrženy směsi připravovány poprvé a nebylo jasné, zda bude možné vyrobit je bez problémů, byl na základě konzultace s pracovníky ÚMCH navržen test zpracovatelnosti, jehož průběh je popsán v této kapitole. Vzhledem k tomu, že byl tento test prováděn pouze před prvotním započítím výroby samotných zkušebních vzorků, není součástí diagnostického systému, který je uveden v kapitole 3.1.

Materiály na bázi LLDPE obsahující 3 typy montmorillonitu v koncentraci 3 % a kompatibilizátor v koncentraci 5 % byly připraveny podle receptur uvedených v Tab. 10. Příprava směsí byla provedena mícháním v tavenině v laboratorním hnětiči *Brabender*

*W 50 EHT* při teplotě komory hnětiče 190 °C a otáčkách hnětáků 60 min<sup>-1</sup>. Všechny směsi byly míchány 10 minut. Takto bylo vyrobeno pouze malé množství materiálu vhodné pro výrobu zkušebních těles.

Bezprostředně po zamíchání byla tavenina směsi vyjmuta z komory hnětiče a lisována v laboratorním hydraulickém lisu při přitlačné síle 100 kN a teplotě 200 °C po dobu 5 minut. Zkušební tělesa byla zhotovena z lisovaných desek obráběním.

Testování vlastností materiálů bylo provedeno na pracovišti ÚMCH. Houževnatost v tahu rázem byla měřena podle ČSN EN ISO 8256 na Charpyho kladivu ZWICK osazeném speciálním kladivem a upínacím zařízením pro tento typ zkoušky, podrobnosti k tomuto typu zkoušky popisuje Příloha 1. Houževnatost byla měřena při teplotě 23 °C s četností 5. Hmotnostní (MFR) a objemový (MVR) index toku taveniny byl měřen podle ČSN EN ISO 1133 přístrojem Thermo Haake Meltflicker 2000 při teplotě 190 °C a zatížení 2,16 kg s četností 5. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 11 a je zde uvedena i směrodatná odchylka měření.

**Tab. 11** Výsledky úvodního testu zpracovatelnosti směsí

Směs	Houževnatost [kJ/m <sup>2</sup> ]	MFR [g/10 min]	MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]
Nanojíl A (3 %)	133±7	2,28±0,01	2,94±0,01
Nanojíl B (3 %)	155±11	1,88±0,03	2,45±0,03
Nanojíl C (3 %)	119±9	2,49±0,01	3,23±0,01
LLDPE (0 %)	139±6	2,63±0,01	3,44±0,01

Z naměřených hodnot v Tab. 11 je možné vidět, že jednotlivá nanoplňiva neovlivňují zásadně výsledky měření ve srovnání s čistou polymerní matricí, a i na základě zpracovatelských šetření pracovníků ÚMCH bylo následně přistoupeno k výrobě vlastních vzorků materiálů v množství dostatečném pro testování dle stanoveného diagnostického systému v kapitole 3.1.

### 3.5.3 Postup přípravy vzorků pro první fázi experimentu

Matrice LLDPE spolu s aditivou dle receptur uvedených v Tab. 10 byly zamíchány na jednošnekovém laboratorním extrudéru *Brabender Plasti-Corder PLE 651*, osazeném

šnekem o průměru 19/D25 (pracovní délka 475 mm). Výsledná směs byla vytlačována přes hlavu extruderu ve tvaru struny. Vytlačená struna byla chlazena na odtahovém pásu a následně granulována laboratorním granulátorem *Brabender*. Nastavený teplotní režim a rychlost otáček šneku v této fázi výroby jsou uvedeny v Tab. 12. Parametry měřené na extruderu pak shrnuje Tab. 13. Zde lze vidět nejnižší kroutící moment při zpracování čistého LLDPE a z plněných směsí se jako nejsnáze zpracovatelná jeví směs Nanojíl A (3 %).

**Tab. 12** Nastavený teplotní režim extruze – shodný pro všechny vzorky

Zóna 1	160 °C
Zóna 2	175 °C
Zóna 3	180 °C
Hlava	190 °C
Otáčky šneku	90 min <sup>-1</sup>

**Tab. 13** Parametry měřené na extruderu

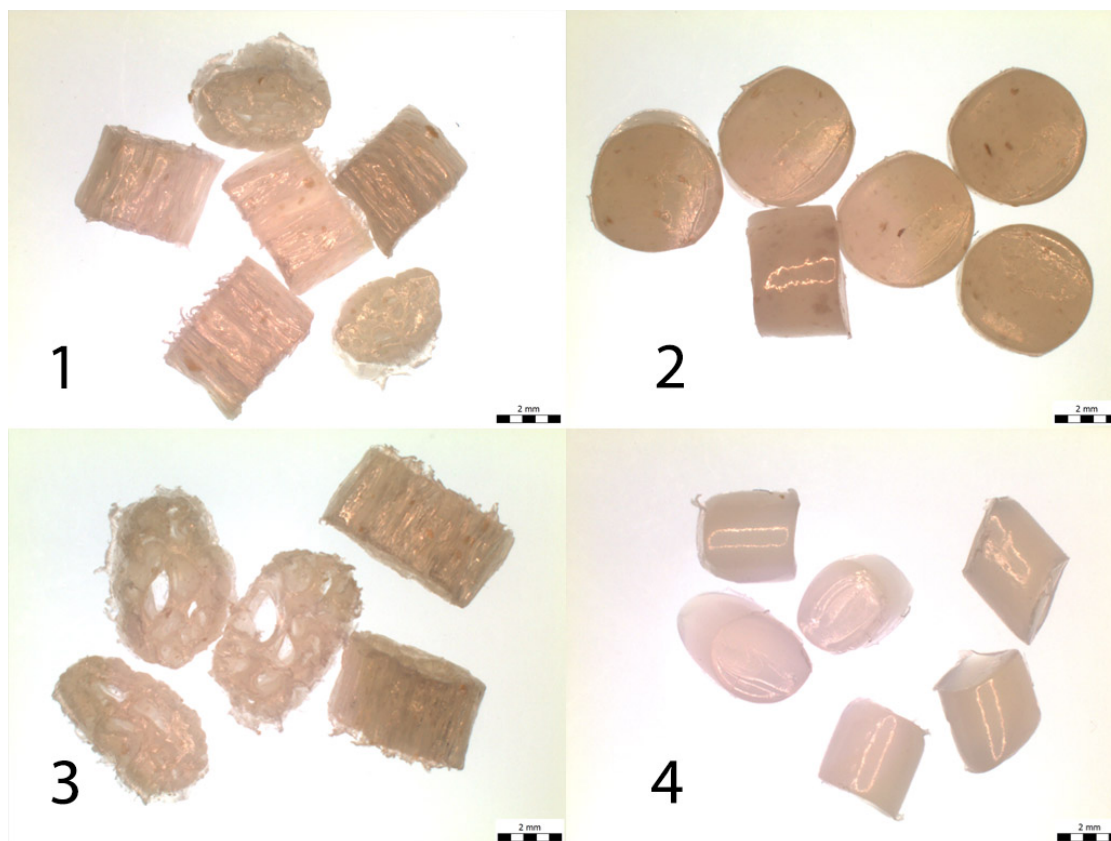
Směs:	Nanojíl A (3 %)	Nanojíl B (3 %)	Nanojíl C (3 %)	LLDPE (0 %)
Teplota taveniny [°C]	190	187	187	190
Kroutící moment [N.m]	52	62	66	42

Zpracování vzorků Nanojíl A (3 %) a Nanojíl C (3 %) se neobešlo bez komplikací. Při prvotním míchání vzorků v laboratorním extruderu docházelo totiž k jejich výraznému napěňování. Z tohoto důvodu bylo zpracování vzorků poměrně problematické. Příčinu tohoto chování je potřeba hledat právě v použitých nanoplňvech, protože vzorek č. 4 bez nanoplňiva se podařilo zpracovat bez problémů. Možnou příčinou tohoto jevu je přítomnost vlhkosti v nanoplňivu, která se při zpracovatelských teplotách vypařuje a způsobuje napěňování. Další možnou příčinou je špatná chemická kompatibilita nanoplňiva s polymerní matricí způsobující uvolňování plynných produktů, které mají za následek napěnění vzorku. Napěňování mělo špatný vliv na strukturu výsledných pelet, jak je možné pozorovat na Obr. 26 a v detailu pořízeném optickým mikroskopem pak na Obr. 27.



**Obr. 26** Zpracované granuláty jednotlivých receptur:

1 – Nanojil A (3 %), 2 – Nanojil B (3 %), 3 – Nanojil C (3 %), 4 – LLDPE (0 %),  
barvy přesně neodpovídají skutečnosti



**Obr. 27** Detailní pohled na strukturu jednotlivých zpracovaných granulátů zhotovený pomocí optického mikroskopu se spodním osvětlením:

1 – Nanojil A (3 %), 2 – Nanojil B (3 %), 3 – Nanojil C (3 %), 4 – LLDPE (0 %),  
barvy přesně neodpovídají skutečnosti

Na obou obrázcích lze pozorovat vzorky pelet Nanojíl A (3 %) a Nanojíl B (3 %), mající po svém obvodu množství výčnělků ve tvaru nepravidelných chloupků. Celkově tedy mají nepravidelný tvar a v jejich objemu vidíme mnoho vzduchových mezer, což je daleko od jejich ideální podoby, kdy by se mělo jednat o pravidelné peletky bez vzduchových mezer. Výsledkem jsou tedy pelety s velkým objemem, ale malou hmotností, u kterých lze předpokládat problémy při dalším zpracování.

Naproti tomu materiál Nanojíl B (3 %) stejně jako LLDPE (0 %) se podařilo připravit bez výrobních potíží. Na uvedených obrázcích je možno pozorovat kompaktní pelety bez vzduchových mezer v obou těchto případech. Tyto pelety mají zároveň poměrně pravidelný tvar a rozdíl mezi peletami s nanojílem B a čistým LLDPE je tak hlavně v jejich zbarvení.

Popsané pelety byly dále zpracovány na jednošnekovém laboratorním extruderu *Buzuluk*, osazeném šnekem o průměru 32/D12 (pracovní délka 384 mm). Na tomto zařízení byl materiál vytlačován přes štěrbinovou hlavu ve tvaru pásu o tloušťce 0,3 mm a šířce 130 mm. Teplotní režim extruze je shrnut v Tab. 14 a zpracovatelské vlastnosti při extruzi v Tab. 15. Tento pás byl dále dělen a rozlisován na fólie o tloušťce 0,25 mm v distančním rámečku o rozměrech 100 x 100 x 0,25 mm pomocí laboratorního lisu značky *Fontijne*. Lisování probíhalo při teplotě 190 °C a přítlačná síla byla postupně zvyšována až do 150 kN, jak zachycuje Tab. 16. Celková doba lisování byla 2 minuty, po které následovalo chlazení v lisu předehřátém na 40 °C. Z těchto fólií byly poté vyrobeny jednotlivé vzorky 100 x 100 mm, 50 x 50 mm a vyraženy lopatičky pro tahovou zkoušku.

**Tab. 14** Teplotní režim extruze

Zóna 1	160 °C
Zóna 2	175 °C
Zóna 3	180 °C
Hlava	190 °C
Otáčky šneku	25 min <sup>-1</sup>

**Tab. 15** Zpracovatelské podmínky při extruzi

Vzorek	Nanojíl A (3 %)	Nanojíl B (3 %)	Nanojíl C (3 %)	LLDPE (0 %)
Teplota taveniny [°C]	190	190	187	190
Rychlost odtahu [m/min]	0,5	0,5	0,4	0,5

**Tab. 16** Růst přítláčné síly při lisování vzorků

$t$ [s]	$F$ [kN]
0–30	25
30–45	50
45–60	75
60–75	100
75–90	125
90–120	150

Zpracování v této fázi již proběhlo bez problémů, nicméně problematická je struktura výsledných materiálů. Nehomogenní struktura pelet materiálu Nanojíl A (3 %) a Nanojíl C (3 %) se projevila i při přípravě tenkých fólií. Ani extruzí a následným lisováním nedošlo k odstranění vzduchových bublin vzniklých při výrobě pelet. Lze předpokládat, že výskyt vzduchových bublin bude mít vliv na vlastnosti materiálu měřené dle diagnostického systému.

Materiál Nanojíl B (3 %) je i v tomto případě z plněných materiálů nejlepší a bez bublin. Problematikou všech plněných materiálů je výskyt poměrně velkých okem viditelných aglomerátů nanopliva (Obr. 27), což ukazuje na neideální dispergaci nanopliva v materiálu. Dle změny zabarvení plněných vzorků oproti čistému LLDPE (0 %) lze usuzovat na alespoň částečnou disperzi nanopliva v polymerní matici.

Vzhledem k uvedeným výsledkům zpracování materiálů je potřeba zamyslet se nad aplikovaným výrobním postupem a zdá se, že pro další fázi experimentu by bylo vhodné výrobní postup obměnit, aby se předešlo zmíněným problémům při výrobě vzorků.

### 3.5.4 Posouzení vzorků dle diagnostického systému v první fázi experimentu

V této kapitole budou postupně posouzeny vzorky extrudovaných fólií pomocí metod stanovených diagnostickým systémem. Výroba extrudovaných fólií byla popsána v předchozí kapitole. Diagnostický systém a jednotlivé metody měření i způsob zpracování výsledků jsou podrobně popsány v kapitole 3.1. Z tohoto důvodu již tyto skutečnosti nebudou v následujícím textu podrobněji zmiňovány.

Vzhledem k nestejným výsledkům zpracování jednotlivých vzorků, které byly uvedeny v předcházející kapitole, a vzhledem k náročnosti a dostupnosti metod SEM, FTIR a XRD bylo v první fázi experimentu rozhodnuto k těmto metodám přistoupit pouze v případě, že by zbývající metody nebyly dostatečně výpovědischopné. Proto nejsou tyto metody zmíněny na začátku kapitoly, jak by odpovídalo diagnostickému systému stanovenému v kapitole 3.1.

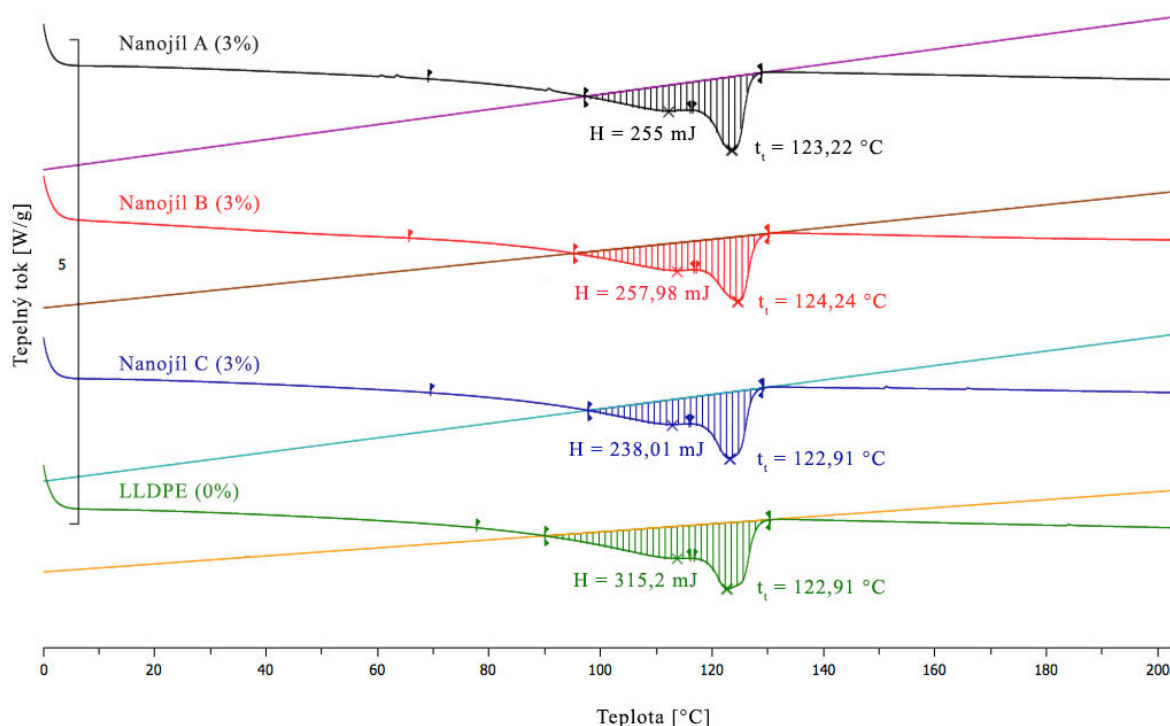
#### 3.5.4.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Výsledky měření vyhodnocené na základě průběhu DSC křivky měřené dle diagnostického systému (kapitola 3.1) jsou uvedeny v Tab. 17. Z výsledků plyne, že došlo k mírnému zvýšení teploty tání ( $t_i$ ) u všech testovaných směsí s nanoplňivem oproti čistému LLDPE. Nejlepší v tomto ohledu byla směs se 3 % nanojílu B, kdy došlo ke zvýšení o 1,84 °C oproti čistému LLDPE. Toto navýšení teploty je poměrně malé, nicméně naznačuje určitou tendenci vyplývající z výsledků.

Z pohledu entalpie se jako nejlepší jeví čistý LLDPE, nicméně pokud by byly posuzovány pouze směsi s přidaným nanoplňivem, vidíme v Tab. 17, že z hlediska tohoto parametru by byla opět nejlepší směs se 3 % nanojílu B. Na Obr. 28 je uveden záznam průběhu DSC křivek s určeným vrcholem odpovídajícím teplotě tání, šrafovaná plocha byla použita pro výpočet entalpie. Kompletní průběhy DSC viz Příloha 2.

**Tab. 17** Vyhodnocení teploty tání  $t_i$  [°C] a entalpie  $H$  [mJ]

Směs	$t_i$ [°C]	$H$ [mJ]
Nanojíl A (3 %)	123,22	255
Nanojíl B (3 %)	124,24	257,98
Nanojíl C (3 %)	122,91	238,01
LLDPE (0 %)	122,4	315,2

**Obr. 28** Průběh DSC křivky pro jednotlivé vzorky

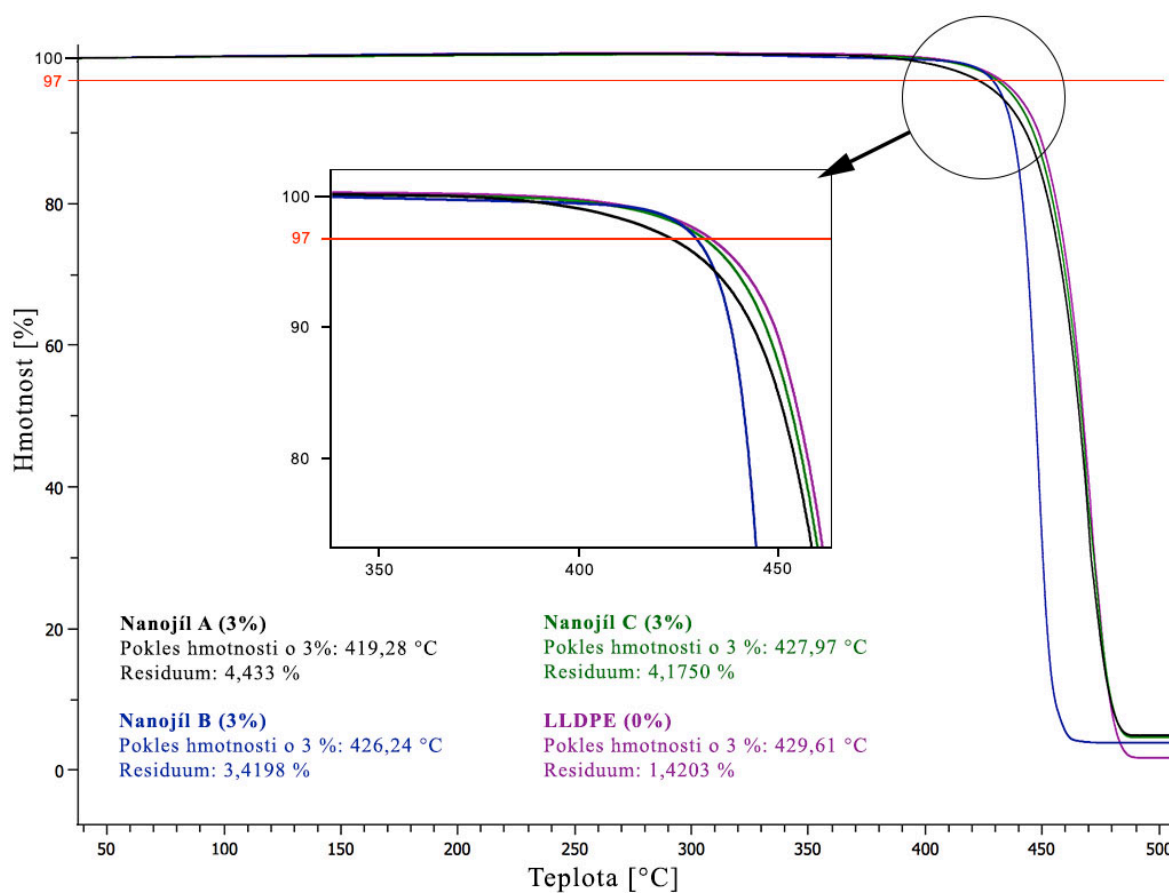
### 3.5.4.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

V Tab. 18 je uvedeno vyhodnocení teploty při hmotnostním úbytku 3 % provedené na základě termogravimetrické analýzy vzorků. Žádoucí je v tomto případě dosažení co nejvyšší teploty poukazující na tepelnou odolnost vzorku. Nejvyšší teploty zde dosahuje čistý LLDPE. Ze směsí s nanoplňivy, dosahují podobně vysoké úrovně směsi s 3 % nanojílů B a C. Směs se 3 % nanojílů A je oproti ostatním horší. Termogravimetrické křivky použité pro vyhodnocení hmotnostního úbytku jsou zobrazeny na Obr. 29, kde je zároveň vyobrazen i detail v místě poklesu o 3 %. Kompletní průběh termogravimetrických křivek viz Příloha 2.



**Tab. 18** Vyhodnocení teploty hmotnostního úbytku  $t_{3\%}$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]

Směs	$t_{3\%}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Nanojíl A (3 %)	419,28
Nanojíl B (3 %)	426,24
Nanojíl C (3 %)	427,97
LLDPE (0 %)	429,61

**Obr. 29** Výstup termogravimetrické analýzy a vyhodnocení 3 % hmotnostního úbytku

### 3.5.4.3 Parametry určované z absorpčních a resorpčních charakteristik

Měření absorpčních a resorpčních charakteristik bylo provedeno dle diagnostického systému a statisticky vyhodnoceno. Výsledky měření jsou stručně shrnuty v Tab. 19, všechny naměřené hodnoty viz Příloha 2.

**Tab. 19** Výsledky měření absorpčních a resorpčních charakteristik

Veličina	Nanojíl A (3 %)	Nanojíl B (3 %)	Nanojíl C (3 %)	LLDPE (0 %)
$R_i$ [ $\Omega$ ]	4,40E+15	5,79E+15	2,03E+16	2,87E+16
$p_{il}$ [-]	2,36	3,94	3,45	4,10
$p_{i10}$ [-]	3,41	5,17	2,38	4,50
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	3,41E+18	4,21E+18	1,14E+19	2,10E+19

K výsledkům měření je potřeba konstatovat, že stejnosměrná měření absorpce a resorpce jsou z principu nositelem velkých odchylek, a tak nelze pouze na základě tohoto měření jednoznačně posoudit daný materiál.

Z pohledu rezistivity lze konstatovat, že přidáním nanoplňiva došlo ke zhoršení tohoto parametru oproti čistému LLDPE (0 %), což je skutečnost, kterou bylo možné předpokládat vzhledem k tomu, že čistý LLDPE je vynikajícím izolantem, a tak přidání příměsi, která navíc nebyla optimálně dispergována (viz kapitola 3.5.3) způsobilo mírný nárůst vodivostního proudu sledovaného při tomto měření a tím tedy pokles rezistivity i izolačního odporu. Nicméně je možno rovněž konstatovat, že nedošlo k výraznému poklesu tohoto parametru a materiál si tedy zachoval své dobré izolační schopnosti. Nejmenší pokles byl zaznamenán u směsi Nanojíl C (3 %). Obdobným způsobem byla ovlivněna i rezistivita materiálu vzhledem k tomu, že je (stejně jako vypočítaný izolační odpor) závislá na detekovaném vodivostním proudu ve 100. minutě od začátku měření.

Odlišná situace je v případě polarizačních indexů, které nám dávají informaci o tom, do jaké míry v izolaci převažuje prosakující vodivostní proud. Z pohledu tohoto parametru lze konstatovat, že nejlepších výsledků dosahuje materiál Nanojíl B (3 %), protože v případě jednodominutového polarizačního indexu je jeho výsledná hodnota jen o málo menší, než u čistého LLDPE (0 %) a v případě desetiminutového polarizačního indexu dosahuje tento materiál dokonce lepších hodnot než čisté LLDPE (0 %).

### 3.5.4.4 Měření ztrátového činitele

Měření ztrátového činitele  $tg \delta [-]$  v této fázi experimentu bylo provedeno dle diagnostického systému při teplotě 30 °C a naměřené hodnoty byly statisticky vyhodnoceny. Stručný přehled výsledků měření můžeme vidět v Tab. 20, kompletní naměřené hodnoty viz Příloha 2.

**Tab. 20** Výsledky měření ztrátového činitele

Směs	$tg \delta [-]$
Nanojíl A (3 %)	0,041262
Nanojíl B (3 %)	0,02108
Nanojíl C (3 %)	0,000204
LLDPE (0 %)	0,000116

Pořadí sloupců v Tab. 20 kopíruje sestupný trend změřeného ztrátového činitele. Řádově stejných výsledků v porovnání s čistým LLDPE (0 %) bylo dosaženo pouze u směsi Nanojíl C (3 %), ostatní materiály v tomto parametru výrazně zaostávají.

### 3.5.4.5 Měření elektrické pevnosti

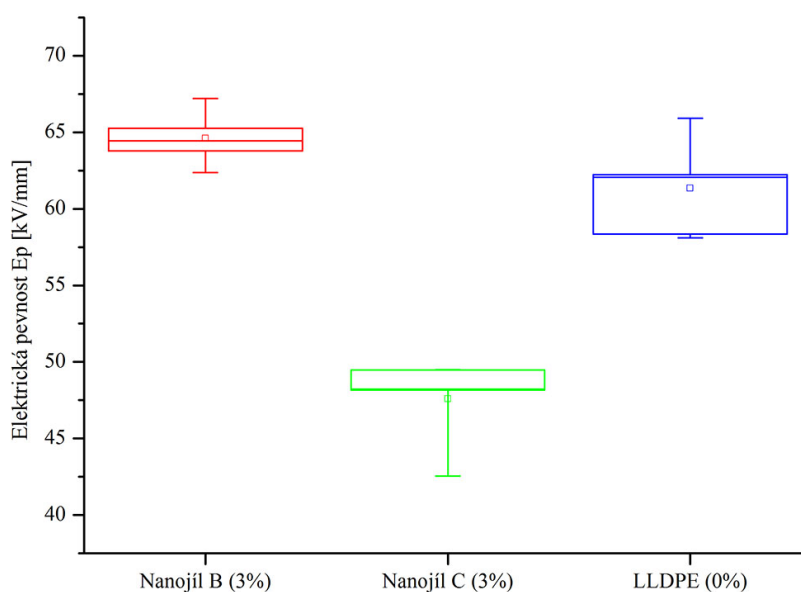
Měření elektrické pevnosti bylo provedeno dle diagnostického systému při pokojové teplotě a výsledky byly statisticky vyhodnoceny. Stručný přehled výsledků je uveden v Tab. 21, kompletní naměřené hodnoty viz Příloha 2.

**Tab. 21** Výsledky měření elektrické pevnosti

Směs	$E_p$ [kV/mm]	$s$ [kV/mm]
Nanojíl A (3 %)	–	–
Nanojíl B (3 %)	64,61	1,60
Nanojíl C (3 %)	47,58	2,59
LLDPE (0 %)	61,34	2,88

U vzorku Nanojíl A (3 %) nebylo možné detekovat průrazné napětí, protože zde docházelo k přeskoku mezi elektrodami ihned po spuštění měřicí aparatury, resp. docházelo ke skokovému navýšení vodivostního proudu bez detekce průrazu. Toto bylo

pravděpodobně způsobeno přítomností velkého množství aglomerátů ve struktuře vzorku, které způsobovaly spolu s množstvím vzduchových mezer lokální snížení izolačního odporu. Grafické znázornění výsledků pro ostatní vzorky, u kterých bylo možno detekovat průrazné napětí, je uvedeno na Obr. 30. Je zde zobrazena vypočtená elektrická pevnost pomocí boxplotů. Názorně se zde ukazuje, že nejlepších výsledků s nejméně rozptýlenými hodnotami bylo dosaženo v případě směsi Nanojíl B (3 %). U této směsi byla naměřena vyšší hodnota elektrické pevnosti oproti čistému polyetylenu a i směrodatná odchylka hodnot elektrické pevnosti je zde lepší.



**Obr. 30** Výhodnocení elektrické pevnosti

### 3.5.4.6 Měření mechanických vlastností

Měření mechanických vlastností bylo provedeno v laboratorních podmínkách dle diagnostického systému (kapitola 3.1). V Tab. 22 je uvedeno vyhodnocení pevnosti v tahu a tažnosti.

**Tab. 22** Výsledky měření pevnosti v tahu a tažnosti

Směs	$R_m$ [MPa]	$s$ [MPa]	$A_t$ [%]	$s$ [%]
Nanojíl A (3 %)	16,37	1,66	315,68	46,75
Nanojíl B (3 %)	16,82	1,18	316,87	22,10
Nanojíl C (3 %)	17,08	2,37	340,91	60,57
LLDPE (0 %)	24,24	0,87	555,78	39,08

Z hlediska pevnosti v tahu vidíme zhoršení tohoto parametru u plněných směsí oproti čistému LLDPE, a to přibližně o 7 MPa. Pokud by byly vyhodnoceny pouze vzorky s přidaným nanojílem, dosahuje nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu vzorek s nanojílem C, nicméně výsledek vzorku s nanojílem B za ním zaostává pouze o 0,26 MPa a méně než poloviční směrodatná odchylka výsledků jednotlivých zkoušek tak hovoří právě pro tento materiál jako nejlepší z hlediska tohoto parametru.

V případě tažnosti vzorků je situace obdobná. Vzorek s nanojílem C sice vykazuje nevyšší hodnotu aritmetického průměru z 10 měření, ale směrodatná odchylka ukazuje na největší variabilitu výsledků ze všech měření právě u tohoto vzorku. Vzorek s nanojílem B sice vykazuje nižší hodnotu tažnosti, ale zároveň nejnižší směrodatnou odchylku měření. Vzhledem k tomu, že hodnota tažnosti není výrazně nižší, lze v tomto ohledu považovat vzorek s nanojílem B za nejlepší z plněných materiálů.

### **3.5.5 Zhodnocení první fáze experimentu**

Výsledky získané v první fázi experimentu lze shrnout takto: Z pohledu zpracovatelnosti se jeví jako optimální vzorek s nanojílem B. Výsledky získané analýzou DSC křivek ukazují na použití vzorku s nanojílem B, jež ale vykazuje ve směsi pouze mírně lepší výsledky oproti dvěma zbývajícím nanojílům. Termogravimetrická analýza ukazuje na větší tepelnou odolnost vzorků s nanojílem B a C oproti vzorku s nanojílem A.

Z pohledu ztrátového činitele, rezistivity, a tím i izolačního odporu vykazuje nejlepší vlastnosti směs s nanojílem C. Související vyhodnocení polarizačních indexů ovšem ukazuje na vynikající vlastnosti směsi s nanojílem B. Z pohledu elektrické pevnosti dosahuje nejlepších výsledků vzorek s nanojílem B. Pevnost v tahu a tažnost s přihlédnutím k variabilitě měření vychází rovněž nejlépe pro vzorek s nanojílem B.

Je patrné, že ve většině sledovaných diagnostických veličin lze označit jako nejpříznivější použití nanojílu B. Nepříznivé výsledky směsi s nanojílem B v případě analýzy absorpčních a resorpčních charakteristik nejsou určující, jelikož je obecně známo, že toto měření může být zatíženo poměrně velkou chybou způsobenou rušením při detekci velmi malých proudů. Naopak určujícím parametrem se označuje elektrická pevnost materiálu a v rámci vyhodnocení této veličiny materiál s nanojílem B vychází příznivě. Vzhledem k tomuto souhrnu poznatků nebylo nutné v této fázi experimentu přistoupit

k diagnostickým metodám SEM, FTIR a XRD, které stanovuje diagnostický systém v kapitole 3.1.

Na základě získaných výsledků bude v následující fázi experimentu přistoupeno k testování jediného plniva, a to Nanomeru I.44P, který byl použit jako plnivo pro vzorek Nanojíl B (3 %) a vykazoval nejlepší zpracovatelské vlastnosti. V další fázi experimentu bude pozornost zaměřena na stupeň plnění nanoplňivem a budou tedy vyrobeny vzorky s různým stupněm plnění a na základě diagnostického systému bude vybrán optimální stupeň plnění pro výrobu finální směsi.

## 3.6 Druhá fáze experimentu

### 3.6.1 Stanovení receptur

Na základě výsledků a úvah uvedených v předchozí kapitole byly navrženy receptury směsí pro druhou fázi experimentu tak, aby mohlo být ověřeno, jaký stupeň plnění Nanoplňivem B je z hlediska stanoveného diagnostického systému optimální. Pro srozumitelnost dalšího textu budou jednotlivé směsi označovány pomocí použitého nanojílu a jeho procentuálního zastoupení ve směsi (např. směs č. 5: Nanojíl B (1 %)).

Směs č. 7 bude označována jako **Nanojíl B.2 (3 %)** vzhledem k tomu, že byla směs se stejnou recepturou vyrobena již v první fázi experimentu. K výrobě směsi stejného složení bylo ve druhé fázi experimentu přistoupeno proto, že byl zvolen odlišný výrobní postup (viz kapitola 3.6.2), který má vliv na kvalitu výsledných vzorků s nanoplňivem. Odlišný přístup byl zvolen v případě směsi LLDPE (0 %), jež je složena z 95 % LLDPE a 5 % kompatibilizátoru. V případě této směsi, která byla již v první fázi experimentu vyrobena v požadované kvalitě, není předpoklad, že by změněný výrobní postup měl vliv na její kvalitu, potažmo na výsledky prováděných měření. Z tohoto důvodu byly v případě této směsi použity výsledky z první fáze experimentu.

Stupně plnění byly zvoleny s krokem 1 %, což se na základě dostupných zkušeností s těmito materiály jeví jako dostatečné pro rozlišení vlivu nanoplňiva na celkové vlastnosti směsi. Jednotlivé receptury jsou uvedeny v Tab. 23.

**Tab. 23** Receptury směsí navržených pro druhou fázi experimentu

Směs				
5	6	7	8	9
Nanojíl B (1 %)	Nanojíl B (2 %)	Nanojíl B (3 %)	Nanojíl B (4 %)	Nanojíl B (5 %)
LLDPE (94 %)	LLDPE (93 %)	LLDPE (92 %)	LLDPE (91 %)	LLDPE (90 %)
Kompatibilizátor (5 %)				

### 3.6.2 Postup přípravy vzorků pro druhou fázi experimentu

Jak vyplývá ze závěrů uvedených v kapitole 3.5.3, v první fázi experimentu nedošlo ke kýžené dispergaci částic nanojílu v polymerní matrici, což mohlo být částečně zapříčiněno zvoleným výrobním postupem. Na základě konzultace s pracovníky laboratoře Zpracování materiálů ÚMCH bylo přistoupeno k výrobě pomocí dvoušnekového hnětiče na rozdíl od jednošnekového extrudéru v první fázi experimentu. Pomocí dvoušnekového hnětiče je možné vložit do vzorku větší množství energie a právě množství energie vložené do vzorku je kritický faktor pro dosažení rovnoměrné disperze.

Matrice LLDPE spolu s aditivou byly tedy zamíchány v komoře dvoušnekového hnětiče (kapacita komory 50 g) osazené opět na *Brabender Plasti-Corder PLE 651*. Aby byla aditiva v matrici co nejhomogenněji zamíchána, byla směs před vsypáním do komory nejprve důkladně promíchána v kádince. Hnětení bylo prováděno při teplotě 190 °C po dobu 10 minut a při rychlosti otáček hnětiče 60 min<sup>-1</sup>.

Takto připravená hmota byla vyjmuta z komory a následně rozlisována v distančním rámečku o rozměrech 150x150x2 mm pomocí laboratorního lisu značky *Fontijne*. Lisování těchto polotovarů bylo provedeno při teplotě 190 °C po dobu 2 minut při přítlačné síle 50 kN a 1 minutu při dotlaku 100 kN. Následné ochlazení bylo provedeno v lisu předehřátém na teplotu 40 °C při přítlačné síle 50 kN. Takto připravený polotovar byl dále rozlisován na fólie o tloušťce 0,25 mm stejným způsobem jako v první fázi experimentu.

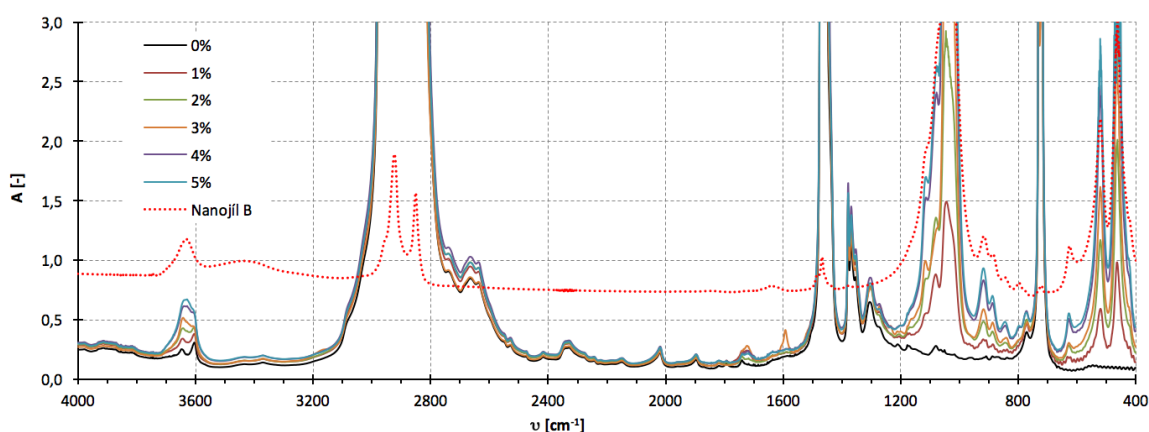
Oproti první fázi experimentu nebyly tedy vyráběny granuláty, ale rovnou fólie potřebné pro experimentální část. Vizuální kontrolou získaných fólií bylo zjištěno výrazné zlepšení z pohledu okem viditelných aglomerátů nanoplňiva. Tyto aglomeráty se již vyskytovaly ve fóliích pouze v minimální míře a lze tak konstatovat, že úpravou výrobního postupu došlo ke zlepšení struktury vzorků.

### 3.6.3 Posouzení vzorků dle diagnostického systému ve druhé fázi experimentu

#### 3.6.3.1 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Ve druhé fázi experimentu byly všechny vzorky podrobeny analýze pomocí FTIR, jež se řídila postupy popsány v diagnostickém systému (kapitola 3.1). Spolu s těmito vzorky byla vyhodnocena i směs z první fáze experimentu představující směs čistého LLDPE (0 %).

Předně je třeba konstatovat, že při posuzování spektra je sledován trend a případně poloha lokálních maxim spektrální křivky, nikoli jejich velikost, protože ta je závislá na tloušťce a kvalitě konkrétního vzorku. Výsledná spektra lze vidět na Obr. 31, kde je pro názornost doplněno i spektrum samotného nanojilu B získané analýzou nanoplňiv v dodaném stavu (kapitola 3.4). Právě při srovnání spektra nanojilu B a čistého LLDPE (0 %) je možné rozlišit oblasti výsledného spektra tvořené základní maticí, a ty které jsou naopak tvořené nanoplňivem.

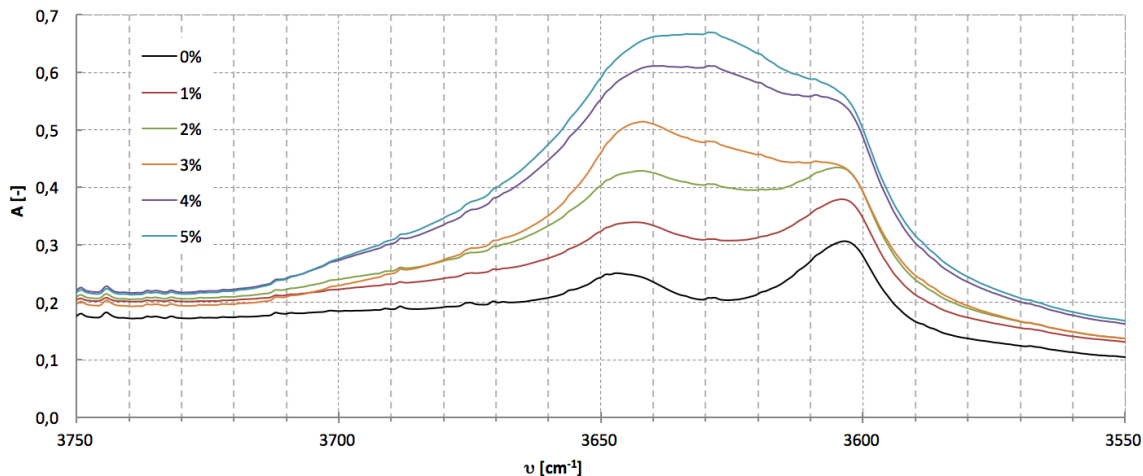


**Obr. 31** Porovnání FTIR spekter ve druhé fázi experimentu – vzorky s různým obsahem nanojilu B



Na Obr. 31 lze pozorovat první lokální maxima v oblasti  $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ . Tuto oblast je v detailu zobrazena na Obr. 32. Zde se ukazuje, že projevem základní matrice jsou dva vrcholy, které s rostoucím podílem nanoplňiva postupně překrývá lokální maximum spektra nanojílu a při 5 % plnění již druhý vrchol není téměř patrný. V této oblasti se projevují vazebné vibrace vnitřních a vnějších hydroxylových skupin  $\text{OH}^-$  vyskytující se ve smektitech. [50]

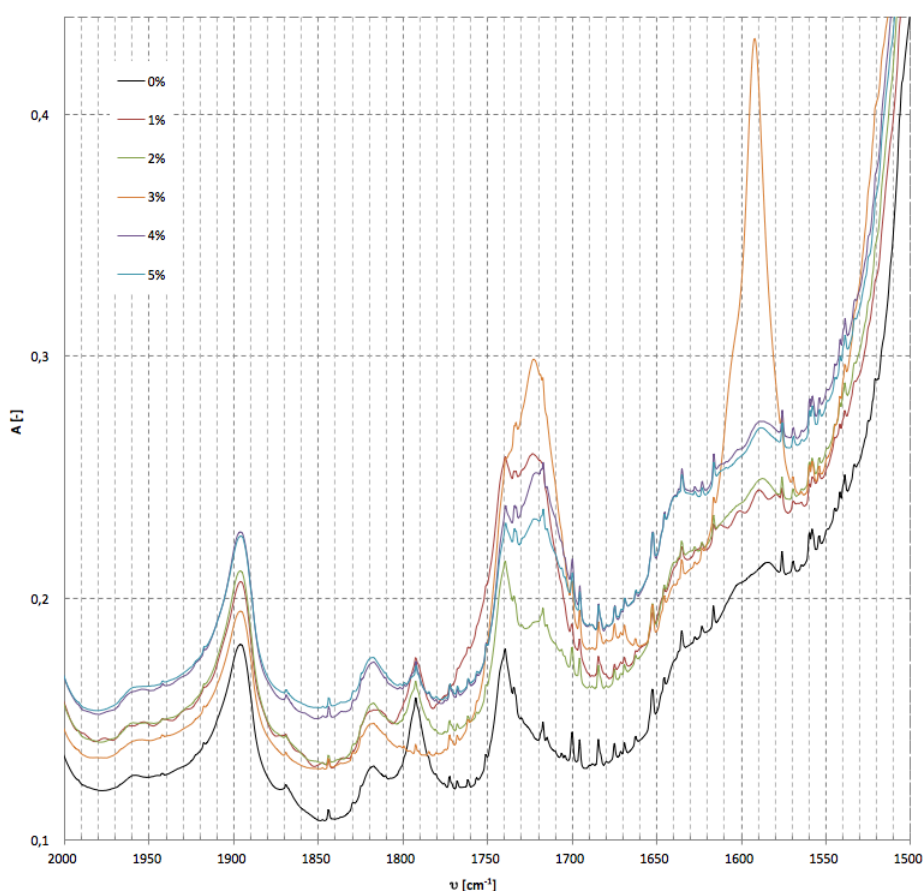
V další oblasti  $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ , kde byla v případě samotného nanoplňiva pozorována obsažená vlhkost, je zde vidět pouze mírné zvlnění spektrální křivky. Obsah vlhkosti se zde tedy neprojevuje tak výrazně, jako v případě samotných nanoplňiv a lze usuzovat, že došlo i k určité její eliminaci při tepelném zpracování vzorku. Obdobné úvahy platí i pro oblast  $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , kde bylo při analýze samotných nanoplňiv taktéž usuzováno na vlhkost obsaženou v nanoplňivu. Vysušení směsi v této fázi experimentu nebylo prováděno, protože zahřátí by mohlo způsobit reakce ve struktuře materiálu (např. rekrystalizace), což by mělo za následek změnu vlastností materiálu a v důsledku neobjektivní posouzení vlivu vysušení.



**Obr. 32** Detail FTIR spektra v oblasti  $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$

V oblasti  $3300\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$  můžeme pozorovat oblast reprezentující symetrické a asymetrické  $\text{CH}_2$  vazby LLDPE, která překrývá pásmo, v němž jsme původně mohli sledovat povrchovou modifikaci nanoplňiva. Obdobně se projevují další  $\text{CH}_2$  vazby LLDPE v oblasti  $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  a  $750\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ . [53]

Z uvedených úvah vybočuje vzorek se 3 % nanofílu B v oblasti  $1750\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ , kde lze pozorovat dva vrcholy, které nerespektují jinde zachovanou posloupnost křivek dle stupně plnění a jejich amplituda je výrazně vyšší než u ostatních vzorků. Detail této oblasti je vidět na Obr. 33. Tato anomálie může být vzhledem k tomu, že se u jiných vzorků nevyskytuje, vysvětlena náhodným povrchovým znečištěním vzorku, pravděpodobně solemi karboxylové kyseliny (např. mýdlo), které vykazují absorpční maxima v oblasti  $1610\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  a  $1420\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ . To podporuje fakt, že tento vzorek byl vyroben odděleně od ostatních. [51]



**Obr. 33** Detail FTIR spektra v oblasti  $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$

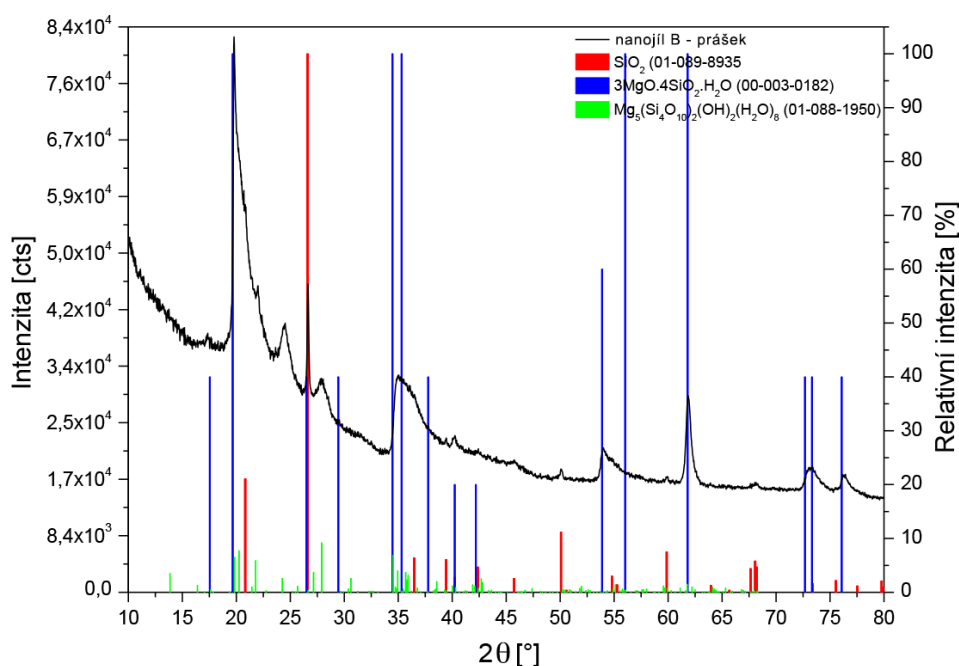
Uvedenou analýzou FTIR spektra byly potvrzeny předpoklady ohledně struktury výsledných směsí. Výše uvedeným porovnáním s výsledky dostupnými v odborné literatuře bylo ověřeno, že struktura připravených směsí odpovídá poznatkům získaným jinými autory v oblasti analýzy montmorillonitů pomocí infračervené spektroskopie a byl tedy vyroben materiál vhodný pro druhou fázi experimentu.

### 3.6.3.2 Rentgenová krystalografie (XRD)

Ve druhé fázi experimentu byly všechny vzorky podrobeny analýze pomocí rentgenové krystalografie dle diagnostického systému (kapitola 3.1). Spolu s těmito vzorky byl analýze podroben i vzorek z první fáze experimentu představující směs čistého LLDPE (0 %) a také práškový vzorek samotného nanojílu B. Měření bylo provedeno na pracovišti NTC – CENTEM (oddělení Materiály a technologie) při ZČU v Plzni.

Účelem této analýzy je bližší popis struktury vzniklých směsí, posouzení dispergace nanoplňiva v polymerní matrici a určení její kvality. V rámci difrakční fázové analýzy byla provedena kvalitativní analýza (identifikace fází) všech vzorků na základě srovnání vyrovnaných difrakčních záznamů s databází standardních difrakčních záznamů PDF2.

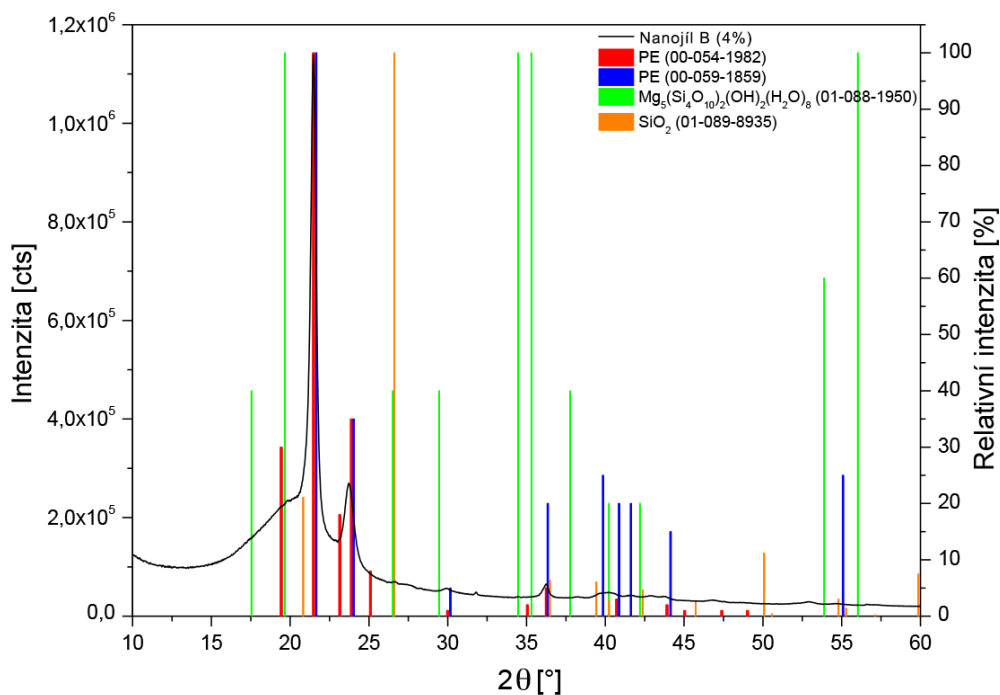
Prvním měřeným vzorkem byl práškový nanojíl B, jehož difraktogram je vidět na Obr. 34. Při tomto měření byly identifikovány jednotlivé fáze nanojílu B, které je možné následně pozorovat i v jednotlivých směsích. Výsledky ukazují, že struktura práškového vzorku nanojílu B je tvořena směsí fází  $\text{SiO}_2$  (01-089-8935 – krystalová struktura hexagonální),  $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  (00-003-0182 – krystalová struktura neuvedena) a  $\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$  (01-088-1950) – krystalová struktura monoklinická). Identifikace těchto fází potvrzuje strukturu odpovídající montmorillonitu.



Obr. 34 Difraktogram práškového nanojílu B s identifikovanými fázemi

Dále bylo provedeno měření všech směsí s LLDPE. Naměřené difraktogramy těchto vzorků odpovídají difraktogramům LLDPE uváděným v běžně dostupné literatuře s drobnými odchylkami, které odpovídají příměsi nanoplňiva. Struktura těchto vzorků je tvořena minimálně třemi strukturními fázemi polyetyleny. Dvě z těchto fází jsou krystalické, vyznačující se ostrými difrakčními liniemi (00-054-1982 a 00-053-1859 – obě krystalové struktury ortorombické). Dále je ve struktuře minimálně jedna fáze amorfního polyetyleny, respektive fáze s uspořádáním na velmi krátkou vzdálenost – velikost krystalitů na úrovni nanometrů.

Příměs nanojílu se ve vzorcích projevuje jednou nebo dvěma jeho fázemi ( $\text{SiO}_2$  a  $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Pouze u vzorku s 1 % nanojílu B nebyla identifikována žádná z fází nanojílu. Toto lze přičíst velmi velkému množství polyetyleny a pouze nepatrnému množství nanojílu ve struktuře, kdy je možné, že je fáze nanojílu neidentifikovatelná. Jako příklad difraktogramu nanokompozitu lze uvést výsledky pro vzorek se 4 % nanojílu B (Obr. 35). Na tomto difraktogramu je možné pozorovat průběh intenzity signálu získaného při měření a jednotlivé identifikované fáze, kdy v tomto případě byly identifikovány 2 fáze polyetyleny a 2 fáze montmorillonitu. Všechny naměřené difraktogramy vč. jejich porovnání viz Příloha 3.



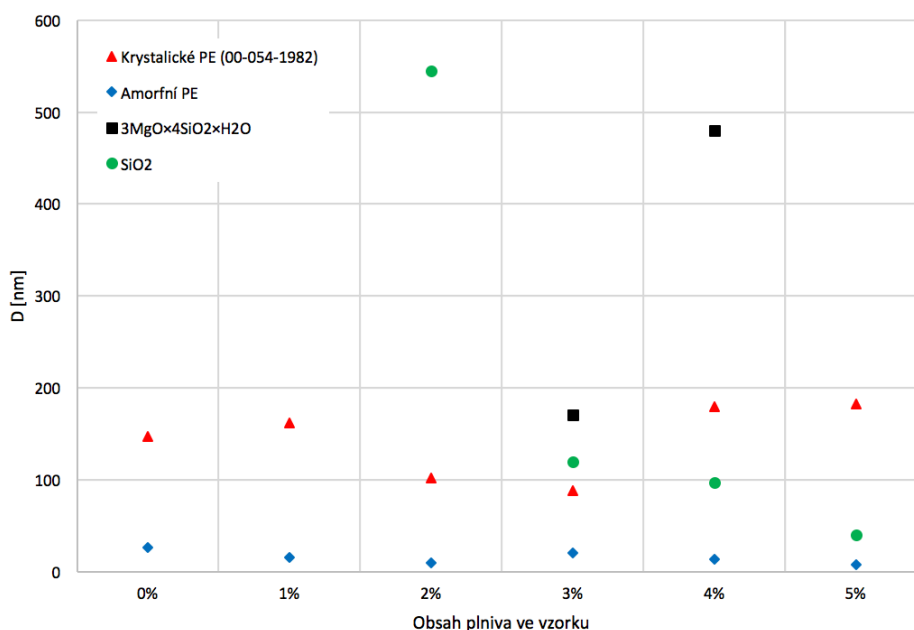
**Obr. 35** Difraktogram směsi Nanojíl B (4 %) s identifikovanými fázemi

U všech směsí byl proveden výpočet průměrné velikosti krystalitů  $D$  [nm] a mikrodeformací  $\varepsilon$  [-] identifikovaných fází. Výpočet byl proveden tzv. metodou jedné linie, kdy byla pro analýzu použita vždy nejintenzivnější naměřená difrakční linie dané fáze. Pro fázi krystalického PE (00-053-1982) to byla linie s referenční polohou  $21,483^\circ 2\theta$ , pro fázi amorfního PE linie s referenční polohou  $19,435^\circ 2\theta$ , pro fázi  $\text{SiO}_2$  (01-089-8935) linie s referenční polohou  $26,607^\circ 2\theta$  a pro  $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  (00-003-0182) linie s referenční polohou  $19,668^\circ 2\theta$ . Výsledky jsou uvedeny v Tab. 24.

**Tab. 24** Výsledky výpočtu průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací metodou jedné linie pro jednotlivé fáze identifikované v difraktogramech vzorků směsí s LLDPE

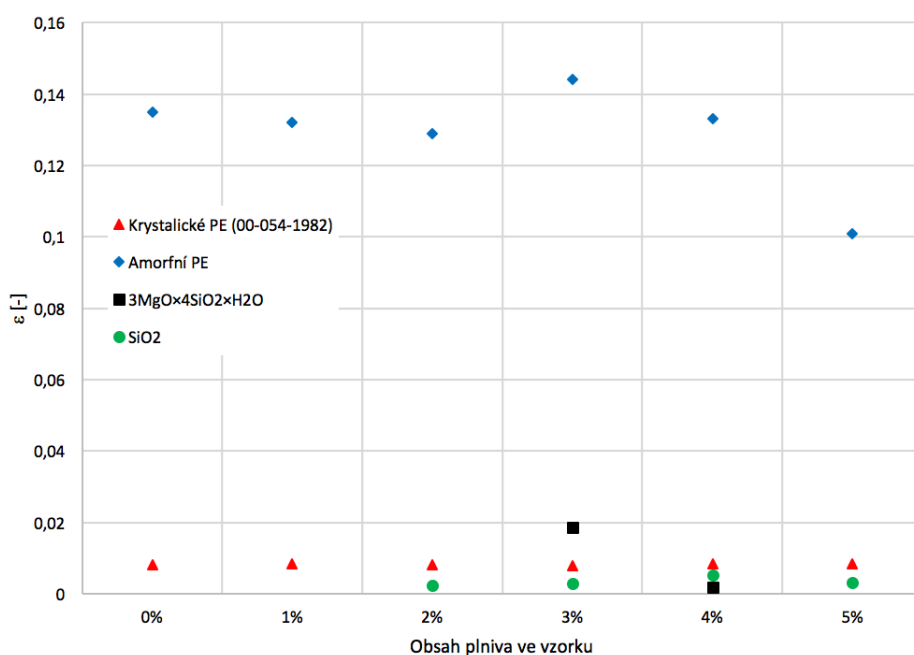
Směs	LLDPE (0 %)	Nanojíl B (1 %)	Nanojíl B (2 %)	Nanojíl B.2 (3 %)	Nanojíl B (4 %)	Nanojíl B (5 %)
Fáze: Krystalický PE (00-054-1982)						
$D$ [nm]	147	162	102	88	180	183
$\varepsilon$ [-]	8,255E-03	8,378E-03	8,169E-03	8,038E-03	8,418E-03	8,430E-03
Fáze: Amorfní PE						
$D$ [nm]	26	16	10	21	14	8
$\varepsilon$ [-]	0,135	0,132	0,129	0,144	0,133	0,101
Fáze: $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$						
$D$ [nm]	–	–	–	171	480	–
$\varepsilon$ [-]	–	–	–	1,871E-02	2,005E-03	–
Fáze: $\text{SiO}_2$						
$D$ [nm]	–	–	545	120	97	40
$\varepsilon$ [-]	–	–	2,525E-03	2,990E-03	5,338E-03	3,189E-03

Výsledky v tabulce naznačují výše zmíněnou skutečnost, že u vzorku směsi Nanojíl B (1 %) nebyla identifikována žádná z fází nanojílů. Grafická reprezentace získaných výsledků z pohledu velikosti krystalitů je uvedena na Obr. 36. Z výsledků plyne, že krystalická ani amorfní fáze nebyla z hlediska velikosti krystalitů nijak významně ovlivněna, změny jsou v závislosti na stupni plnění velmi malé a nevykazují žádný významný trend. V případě fází montmorillonitu jsou zde zaznamenány změny poměrně větší, nicméně opět nelze z výsledků stanovit trend na základě množství příměsi nanoplňiva.



**Obr. 36** Průměrná velikost krystalitů jednotlivých fází identifikovaných ve vzorcích

Graf ukazující srovnání velikosti mikrodeformací lze vidět na Obr. 37. Ani v tomto případě vyhodnocená data nevykázala zajímavý trend v závislosti na stupni plnění. Jsou zde uvedeny řádově vyšší mikrodeformace v případě amorfniho polyethylenu než v případě ostatních fází. Ostatní identifikované fáze vykazují pouze velmi malé mikrodeformace a jejich rozptyl v závislosti na míře plnění je také velmi malý.



**Obr. 37** Průměrná mikrodeformace jednotlivých fází identifikovaných ve vzorcích

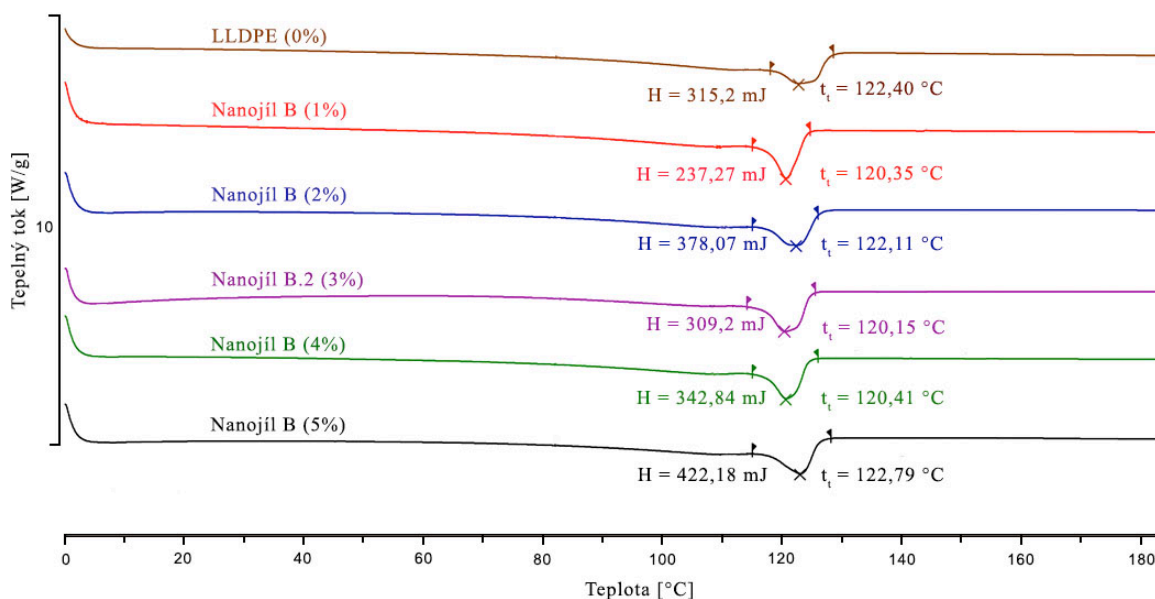
### 3.6.3.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Výsledky měření vyhodnocené na základě průběhu DSC křivky jsou uvedeny v Tab. 25. Z výsledků plyne, že různá míra plnění pomocí nanojílů B nemá významný vliv na teplotu tání zkušebních vzorků. K navýšení teploty tání oproti čistému LLDPE došlo v případě vzorku s 5 % nanojílů B, nicméně toto navýšení je velmi malé.

Z pohledu entalpie se jako nejlepší jeví směs s 5 % nanojílů B, u které došlo k navýšení entalpie o 106,98 mJ, taktéž u vzorku se 2 % nanojílů B došlo k výraznějšímu navýšení tohoto parametru, a to o 62,87 mJ. Obr. 38 znázorňuje průběh DSC křivek s určeným vrcholem odpovídajícím teplotě tání. Kompletní průběhy DSC křivek viz Příloha 3.

**Tab. 25** Vyhodnocení teploty tání  $t_i$  [°C] a entalpie  $H$  [mJ]

Směs	$t_i$ [°C]	$H$ [mJ]
LLDPE (0 %)	122,4	315,2
Nanojíl B (1 %)	120,35	237,27
Nanojíl B (2 %)	122,11	378,07
Nanojíl B.2 (3 %)	120,15	309,2
Nanojíl B (4 %)	120,41	342,84
Nanojíl B (5 %)	122,79	422,18



**Obr. 38** Průběh DSC křivky pro jednotlivé vzorky

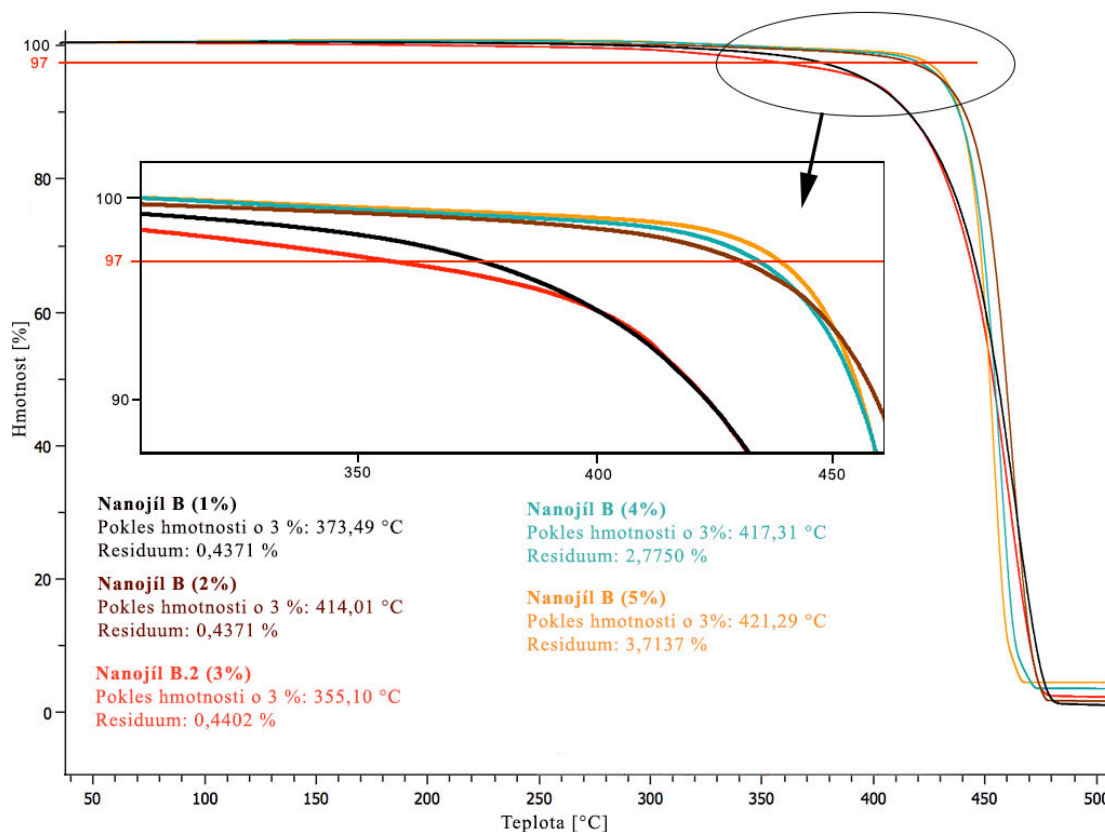
### 3.6.3.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

Vyhodnocení hmotnostního úbytku o 3 % při plynulém ohřevu je provedeno v Tab. 26. Nejvyšší teploty dosahuje čistý LLDPE stejně jako v první fázi experimentu. Ze směsí s nanoplnivými, dosahují podobně vysoké úrovně směsi se 2, 4 a 5 % nanojílů B. Jako horší lze s ohledem na tento parametr hodnotit směsi s 1 a 3 % nanojílů B – u těchto směsí je možné vidět pokles teploty, při němž dochází ke 3 % úbytku hmotnosti o desítky °C. Termogravimetrické křivky použité pro vyhodnocení hmotnostního úbytku jsou uvedeny na Obr. 39.

**Tab. 26** Vyhodnocení teploty hmotnostního úbytku  $t_{3\%}$  [°C]

Směs	$t_{3\%}$ [°C]
LLDPE (0 %)	429,56
Nanojíl B (1 %)	373,49
Nanojíl B (2 %)	414,01
Nanojíl B.2 (3 %)	355,1
Nanojíl B (4 %)	417,31
Nanojíl B (5 %)	421,29





**Obr. 39** Výstup termogravimetrické analýzy a vyhodnocení 3 % hmotnostního úbytku

### 3.6.3.5 Parametry určované z absorpčních a resorpčních charakteristik

Měření absorpčních a resorpčních charakteristik bylo provedeno a statisticky vyhodnoceno dle diagnostického systému. Výsledky měření jsou stručně shrnuty v Tab. 27, komplexnější pohled na naměřené hodnoty viz Příloha 3.

**Tab. 27** Výsledky měření absorpčních a resorpčních charakteristik

Veličina	Nanojil B (1 %)	Nanojil B (2 %)	Nanojil B.2 (3 %)	Nanojil B (4 %)	Nanojil B (5 %)	LLDPE (0 %)
$R_i$ [ $\Omega$ ]	9,10E+15	1,33E+16	8,44E+15	4,96E+15	2,12E+15	2,87E+16
$p_{il}$ [-]	4,37	4,67	3,66	3,73	3,48	4,10
$p_{i10}$ [-]	8,55	15,50	10,89	10,59	9,14	4,50
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	6,91E+18	9,61E+18	6,90E+18	3,66E+18	1,59E+18	2,10E+19

Z pohledu izolačního odporu a rezistivity si nejlépe vede směs Nanojíl B (2 %). I v případě této směsi dochází ke zhoršení izolačního odporu ve srovnání s čistým LLDPE (0 %), ale izolační odpor je ve stejném řádu jako u jediného z plněných vzorků.

V případě jednodominutového polarizačního indexu bylo dosaženo zlepšení oproti čistému LLDPE u vzorků s 1 % a se 2 % nanojílu B, kdy opět u směsi Nanojíl B (2 %) je zlepšení výraznější. V případě desetiminutového polarizačního indexu bylo dosaženo lepších výsledků než u čistého LLDPE ve všech případech. Opět ale výrazné a největší zlepšení tohoto parametru nalzáme v případě vzorku Nanojíl B (2 %).

### 3.6.3.6 Měření ztrátového činitele v závislosti na teplotě

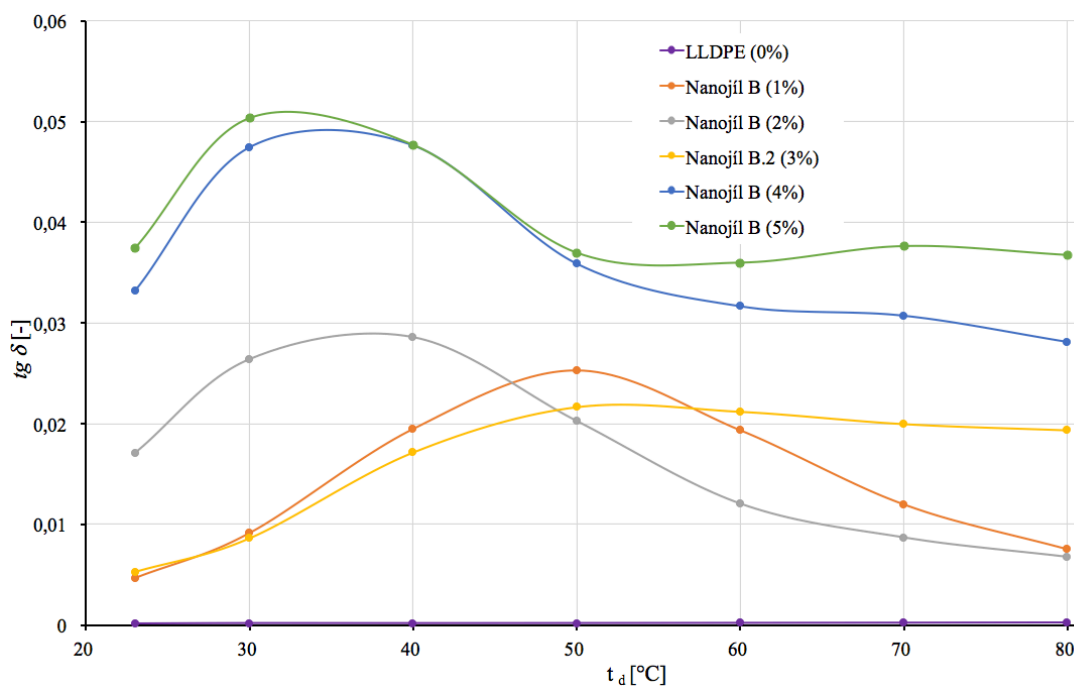
Ve druhé fázi experimentu bylo kvůli nejednoznačným výsledkům v první fázi experimentu přistoupeno k měření ztrátového činitele v závislosti na teplotě, a to od pokojové teploty (23 °C) do 80 °C. Přehled naměřených výsledků můžeme vidět v Tab. 28, ovšem názornější je v tomto případě grafické znázornění uvedené na Obr. 40.

**Tab. 28** Teplotní závislost ztrátového činitele  $tg \delta$  různě plněných vzorků

$t_d$ [°C]	$tg \delta$ [-] LLDPE (0 %)	$tg \delta$ [-] Nanojíl B (1 %)	$tg \delta$ [-] Nanojíl B (2 %)	$tg \delta$ [-] Nanojíl B.2 (3 %)	$tg \delta$ [-] Nanojíl B (4 %)	$tg \delta$ [-] Nanojíl B (5 %)
23	0,00013	0,004644	0,01708	0,01726	0,03318	0,03742
30	0,000166	0,009128	0,02638	0,02102	0,04742	0,05032
40	0,000162	0,01948	0,02856	0,0213	0,0476	0,04766
50	0,00017	0,0253	0,02024	0,01702	0,03586	0,03696
60	0,000186	0,01934	0,01204	0,015912	0,03164	0,03598
70	0,000202	0,01196	0,008686	0,023506	0,0307	0,03762
80	0,000224	0,007496	0,006756	0,048104	0,0281	0,03674

Obr. 40 ukazuje, že v každém případě dochází plněním LLDPE ke zhoršení jeho ztrátového činitele, což bylo předpokládáno vzhledem k jeho výborným izolačním vlastnostem a bylo to již ukázáno v první fázi experimentu. Zajímavější je ovšem pohled na jednotlivé stupně plnění nanojílem B v teplotní závislosti. Ukazuje se, že v oblasti nízkých teplot (do cca 50 °C) vykazují nejnižší ztrátový činitel směsi s 1 a 3 % nanojílu.

Ovšem v oblasti vyšších teplot (nad cca 50 °C) vykazuje nejnižší ztrátový činitel směs se 2 % nanojílů B. Směs se 2 % lze proto z tohoto pohledu označit jako nejlepší.



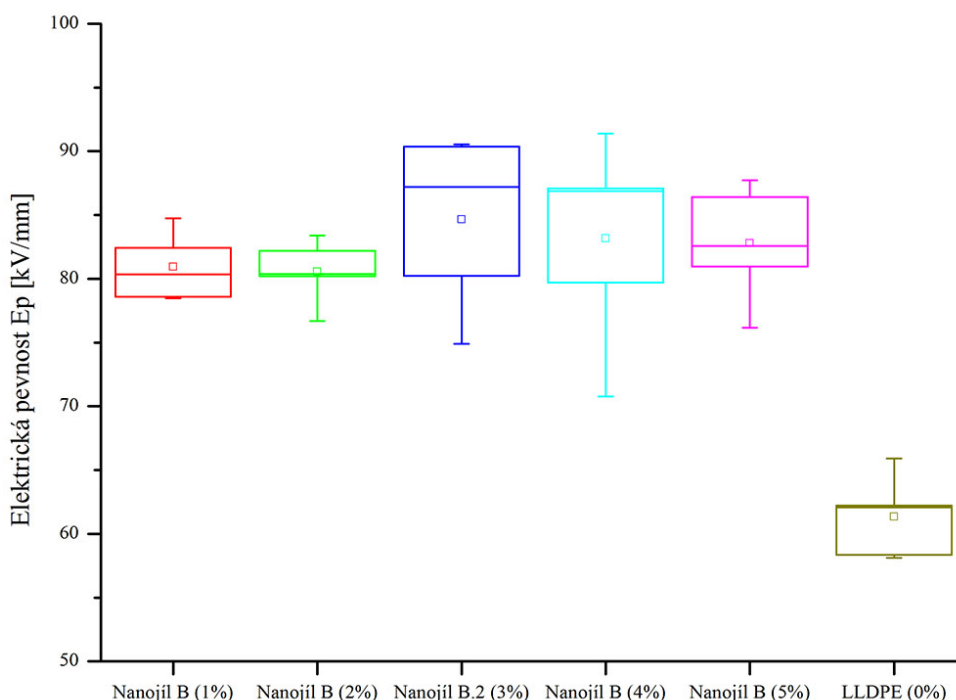
**Obr. 40** Teplotní závislost ztrátového činitele

### 3.6.3.7 Měření elektrické pevnosti

Měření elektrické pevnosti bylo provedeno dle diagnostického systému při pokojové teplotě a výsledky byly statisticky vyhodnoceny, jak je stanoveno v diagnostickém systému (kapitola 3.1). Souhrnný přehled výsledků je uveden v Tab. 29., kompletní naměřené hodnoty viz Příloha 3. Statistické vyhodnocení výsledků měření je uvedeno na Obr. 41.

**Tab. 29** Výsledky měření elektrické pevnosti

Směs	$E_p$ [kV/mm]	$s$ [kV/mm]
Nanojíl B (1 %)	80,87	2,36
Nanojíl B (2 %)	80,56	2,27
Nanojíl B.2 (3 %)	84,66	6,12
Nanojíl B (4 %)	83,15	7,26
Nanojíl B (5 %)	82,76	4,11
LLDPE (0 %)	61,34	2,88



**Obr. 41** *Vyhodnocení elektrické pevnosti materiálů v závislosti na stupni plnění*

Z výsledků měření je patrné, že přidáním nanojilu ve spojení s jeho dobrým zpracováním dochází ke zlepšení elektrické pevnosti při všech mírách plnění. Nejvyšší hodnoty elektrické pevnosti v případě těchto měření sice dosáhla směs se 3 % nanojilu B, ale zároveň dosáhla i vysoké hodnoty směrodatné odchylky, což naznačuje i vyobrazení naměřených hodnot pomocí boxplotů na Obr. 41. Z tohoto důvodu ji nelze označit za nejlepší. V rámci tohoto pohledu na vyhodnocení výsledků se jako nejlepší jeví směs se 2 % nanojilu B, jež vykazuje nejmenší rozptyl naměřených hodnot (nejmenší směrodatná odchylka) a zároveň střední hodnota elektrické pevnosti dosahuje 80,56 kV/mm, což představuje zlepšení o 19,22 kV/mm oproti čistému polyetyleny.

### 3.6.3.8 Měření mechanických vlastností

Měření mechanických vlastností bylo provedeno v laboratorních podmínkách dle diagnostického systému (kapitola 3.1). Byla určena pevnost v tahu vzorku a jeho tažnost. Tažnost byla vyhodnocena ze vzdálenosti čelistí na počátku zkoušky a vzdálenosti čelistí při přetržení vzorku. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 30.

**Tab. 30** Výsledky měření pevnosti v tahu a tažnosti

Směs	$R_m$ [MPa]	$s$ [MPa]	$A_t$ [%]	$s$ [%]
Nanojíl B (1 %)	24,23	1,34	593,30	36,54
Nanojíl B (2 %)	23,93	1,23	607,26	24,61
Nanojíl B.2 (3 %)	22,78	2,04	600,74	67,47
Nanojíl B (4 %)	21,58	1,65	531,58	47,81
Nanojíl B (5 %)	22,81	1,38	571,99	24,93
LLDPE (0 %)	24,24	0,87	555,78	39,08

Z výsledků měření vyplývá, že z plněných vzorků vykazoval nejvyšší pevnost v tahu vzorek s 1 % nanojílu B. Jeho pevnost v tahu je ovšem pouze o málo vyšší než u vzorku se 2 % nanojílu, a navíc vzorek se 2 % vykazuje menší rozptyl naměřených hodnot. Proto z hlediska tohoto parametru lze označit jako nejlepší právě vzorek se 2 % nanojílu. Z pohledu tažnosti dosahuje nejvyšších hodnot opět vzorek se 2 % nanojílu B a zároveň dosahuje také druhého nejmenšího rozptylu naměřených hodnot. Tažnost je zde vyšší než u čistého polyetyleny. Z pohledu mechanických vlastností lze tedy celkově označit jako nejvhodnější vzorek se 2 % nanojílu B.

### 3.6.4 Zhodnocení druhé fáze experimentu

Ve druhé fázi experimentu byla pomocí infračervené spektroskopie a rentgenové difrakce podrobněji zkoumána struktura vzorků s nanojilem B. Pomocí analýzy FTIR byly potvrzeny předpoklady ohledně složení výsledných směsí. Analýza vzorků pomocí rentgenové difrakce XRD nevykázala předpokládanou souvislost mezi mírou plnění monmorillonitem a strukturální změnou výsledné směsi. Byly ale identifikovány jednotlivé fáze montmorillonitu, a tak i potvrzena struktura a chemické složení vzorků.

Z pohledu teploty tání vyhodnocované na základě DSC analýzy vzorků došlo k jejímu nejvýraznějšímu navýšení u vzorku s 5 a se 3 % nanojílu B. Rovněž z pohledu entalpie došlo k největšímu navýšení oproti čistému LLDPE u vzorku s 5 % nanojílu B a s větším odstupem má mezi vzorky také vyšší entalpii vzorek se 2 % nanojílu B. Z pohledu termogravimetrické analýzy a vyhodnocované teploty při 3 % úbytku hmotnosti se jako srovnatelné jeví vzorky s 2, 4 a 5 % nanojílu B.

Z vyhodnocení absorpčních a resorpčních charakteristik a z nich určovaných parametrů vyplývají poměrně jednoznačně nejlepší parametry u vzorku se 2 % nanojílu B, stejně tak z pohledu ztrátového činitele v závislosti na teplotě. Při měření elektrické pevnosti bylo zaznamenáno zlepšení tohoto parametru u všech plněných materiálů oproti čistému LLDPE, ale jako nejlepší lze označit směs se 2 % nanojílu B, protože výsledky dosahují stejně vysokých hodnot jako v případě 1, 4 a 5 % plnění, ale navíc vykazují nejmenší směrodatnou odchylku. Z pohledu mechanických vlastností opět s přihlédnutím k variabilitě získaných výsledků lze rovněž jako nejlepší označit směs se 2 % nanojílu B.

Z rozboru výsledků druhé fáze experimentu tedy vyplývá, že plnění 2 % je optimální, neboť dosahuje nejlepších výsledků ve většině sledovaných parametrů při zohlednění rozptylu hodnot.

### 3.7 Vliv nanoplňiva na vlastnosti LLDPE

Použití nanoplňiva v polymerní matrici má za úkol zlepšit určité charakteristiky materiálu tak, aby se zvýšila jeho užitná hodnota. Ne všechny parametry materiálu jsou ale pozitivně ovlivněny. Konkrétně v případě této práce popisující mísení montmorillonitů s polymerní matricí dochází k určitému zhoršení některých elektroizolačních charakteristik. Je tomu tak proto, že polyetylen je sám o sobě velice dobrým izolantem, ale pokud jej chceme dále funkcionalizovat pro konkrétní aplikace, přidávání aditiv se nevyhneme (např. kvůli zlepšení chování při požáru nebo kvůli UV stabilizaci). Je poté otázkou, do jaké míry jsou elektrické parametry zhoršeny a zda to stále umožní aplikovatelnost výsledného materiálu.

V první části popsaného experimentu se ukazují možná úskalí **způsobu zpracování** výsledné směsi a jeho vlivu na sledované parametry v podobě napěňování a nedostatečné dispergace nanoplňiva ve výsledné směsi (kapitola 3.5.3). Ve druhé části experimentu byly tyto negativní jevy eliminovány jednak tím, že byl zpracováván pouze nenapěňující vzorek, ale dále se také podařilo zlepšit dispergaci nanojílu díky použití jiného způsobu zpracování. Obměna způsobu zpracování principiálně spočívala v použití metody, která do materiálu při zpracování vložila větší množství energie než v první fázi experimentu. To je teoretický předpoklad pro lepší dispergaci nanoplňiva. V praxi to znamenalo použití dvoušnekového hnětiče namísto jednošnekového extrudéru (kapitola 3.6.2). Napěňování

a tvorba velkých aglomerátů nanoplňiva měla vliv na určující parametr, a to **elektrickou pevnost**. Vliv zpracování je možné posoudit u vzorku směsi Nanojíl B (3 %) z první fáze experimentu ( $E_p = 64,61 \pm 1,6$  kV/mm) a směsi Nanojíl B.2 (3 %) ze druhé fáze experimentu ( $E_p = 84,64 \pm 6,13$  kV/mm). Jedná se o vzorky se shodnou recepturou, ale odlišným zpracovatelským postupem. Jak je patrné, vhodným zpracovatelským postupem došlo k navýšení elektrické pevnosti poměrně významným způsobem, a to i oproti čistému polyetylenu.

Z pohledu provedené analýzy diferenční skenovací kalorimetrie je vliv přidání nanoplňiva poměrně malý. To platí jak z pohledu vyhodnocené **teploty tání**, tak i z pohledu **entalpie**. **Rychlost tepelné degradace** vyjádřená teplotou při hmotnostním úbytku 3 % pomocí analýzy termogravimetrické křivky, je v každém případě přidání nanoplňiva mírně zhoršena oproti čistému polyetylenu.

**Izolační odpor** byl přidáním nanoplňiva zhoršen. To se děje i přidáním jiných aditiv zejména retardérů hoření, a tak záleží na míře tohoto zhoršení. U vybraného nejlepšího materiálu Nanojíl B (2 %) bylo toto zhoršení o  $1,34E+16 \Omega$ . To se může jevit jako velké zhoršení, nicméně v porovnání s ostatními vzorky, kde došlo ke zhoršení o celý jeden řád, je výsledek vybraného materiálu příznivý.

Z hlediska **ztrátového činitele** došlo jednoznačně ke zhoršení tohoto parametru přidáním nanoplňiva. Ve druhé fázi experimentu, kde byla zkoumána rovněž teplotní závislost tohoto parametru se ukázalo, že zatímco čistý polyetylen nevykazoval téměř žádnou teplotní závislost, tak plněné materiály jsou z hlediska  $tg \delta [-]$  teplotně závislé a nejlepšími parametry dosahují materiály při teplotách nad 50 °C.

Mechanické vlastnosti jsou určující pro odolnost výsledného plášťového materiálu a je to jedna z vlastností kritických pro oheň retardující kabelové plášťové materiály, protože z hlediska konvenčních retardérů hoření je třeba přidat jejich velký podíl do výsledné směsi, a tak jsou mechanické vlastnosti výrazně zhoršeny. I v případě přidání nanoplňiva lze očekávat zhoršení těchto vlastností, což výsledky experimentu potvrzují. Nicméně toto zhoršení je vzhledem k malému podílu nanoplňiva velmi malé. Z hlediska pevnosti v tahu se jedná o zhoršení v řádu několika desetin u nejlépe vycházejících vzorků, i když je třeba konstatovat, že variabilita výsledků je větší (dle směrodatné odchylky výsledků), což je

dáno náhodným rozmístěním plniva ve struktuře polyetylenu a případnou existencí aglomerátů. Z hlediska tažnosti vzorku bylo u nejlepšího plněného materiálu (Nanofil B (2 %)) dosaženo o 50 % nižší tažnosti než u čistého polyetylenu, což lze přičíst stejným příčinám jako u pevnosti v tahu.

Je tedy možné konstatovat, že byl vyšetřen vliv použití nanoplňiva v polymerní matici lineárního nízkohustotního polyetylenu. Vliv nanoplňiva není nutně pozitivní, nicméně v žádném případě neovlivňuje výsledné vlastnosti natolik, aby znemožňoval danou aplikaci materiálu. Naopak lze předpokládat, že určité zhoršení vlastností v tomto experimentu bude vykompenzováno synergickým působením nanoplňiva spolu s konvenčním retardérem hoření, a tak zde existuje potenciál toho, že v praktické aplikaci budou výsledné vlastnosti směsi lepší než při samotném použití konvenčního retardéru hoření.

### 3.8 Optimální stupeň plnění

Vzhledem k vyhodnocení druhé fáze experimentu (kapitola 3.6.4), na základě posouzení vlivu nanoplňiva na vlastnosti polyetylenu v předchozí kapitole, a především vzhledem k zamýšlené aplikaci (viz Cíle práce) byla optimální receptura směsi stanovena takto:

- 93 % matrice lineárního nízkohustotního polyetylenu (LLDPE),
- 5 % kompatibilizátoru ve formě lineárního nízkohustotního polyetylenu (LLPE), modifikovaného maleinanhidridem,
- 2 % vysoce čistého povrchově modifikovaného montmorillonitu.

Tato receptura je vhodná pro průmyslovou aplikaci, kdy je předpokládán synergický efekt nanoplňiva s klasickým retardérem hoření, a tak může být receptura dále modifikována a může být snížen podíl LLDPE kvůli přidání konvenčního retardéru hoření. Předpokladem je, že plnění klasickým retardérem hoření by nemělo přesáhnout 40 %. Podíl kompatibilizátoru je dle doporučení jeho výrobce možno měnit v rozmezí 3–5 % (viz kapitola 3.2.3).



Kvůli legislativní ochraně uvedené optimální receptury byl zpracován užitný vzor, který byl přihlášen dne 12. 12. 2016 a zapsán dne 14. 3. 2017 na Úřadu průmyslového vlastnictví České republiky pod číslem CZ 30476 U1. Plné znění užitého vzoru viz Příloha 4.

## 4 Přínosy disertační práce a výstupy pro praxi

Tato práce vznikala s primární vizí přímé aplikace výsledků do praxe ve spolupráci se společností Kabelovna Kabex a.s., Holýšov. Bohužel na cestě k tomuto cíli nastaly určité komplikace. Výrobní a vývojové centrum plastifikačních směsí, v rámci něhož byla aplikace zamýšlena, přestalo být pro společnost ekonomicky smysluplné. Došlo tedy k odstavení používané technologie švýcarské společnosti Buss a následně i ke změně vlastnické struktury společnosti. Vzhledem k tomu byla spolupráce se společností Kabelovna Kabex a.s. ukončena. Další práce pokračovaly s cílem popsat vliv nanoplňiva na užité vlastnosti výsledné směsi v rámci laboratorních podmínek a ve spolupráci s dalšími akademickými pracovišti. Tuto druhotnou vizí se podařilo již úspěšně naplnit a původní přínosy vzniklé z této činnosti jsou uvedeny v následujícím textu.

Za původní lze v této práci považovat:

- shrnutí aktuálního vývoje požadavků na kabely z hlediska evropské legislativy a poznatků z oblasti polymerních nanokompozitních dielektrik využívajících silikátové jíly,
- výběr vhodného nanoplňiva a matrice pro polymerní nanokompozit s aplikačním potenciálem v kabelovém průmyslu,
- stanovení diagnostického systému pro posouzení vlastností polymerních nanokompozitů z hlediska aplikovatelnosti v kabelovém průmyslu,
- dvoufázový experiment pro stanovení vhodného složení nanokompozitní směsi,
- prověření vlastností polymerní matrice plněné různými druhy montmorillonitu,
- určení vlivu stupně plnění vybraným nanojílem na elektrické vlastnosti polymerní matrice LLDPE,
- zpracování a podání užitého vzoru na nově stanovenou polymerní směs.

Vývoj požadavků na kabely z hlediska evropské legislativy je velice živým tématem, kterým se aktuálně zabývají všichni výrobci kabelů, jak lze sledovat na webových

stránkách Asociace výrobců kabelů [17]. Bohužel informace ze strany Evropské unie nejsou sdělovány příliš srozumitelnou formou, a tak by se mohl přehled uvedený v kapitole 1.2 stát vítaným zdrojem informací, stejně jako navazující přehled použití nanojílů s cílem vyhovět protichůdným požadavkům na funkcionalitu kabelových tras, které jsou součástí budov.

Celá experimentální část předkládané disertační práce zahrnující výběr materiálu, stanovení diagnostického systému, návrh dvoufázového experimentu a prověření vlastností směsí ukázala, že lze podobné postupy s úspěchem aplikovat a díky nim posuzovat i další izolační materiály s aplikačním potenciálem v elektrotechnice.

Legislativní ochrana nově stanovené polymerní směsi zachovává možnost výstupy této práce přímo využít v praxi. Tento nový materiál má vzhledem k uvedenému vývoji legislativy a souvisejícímu vývoji poptávky na trhu perspektivu skutečného uplatnění, a to zejména díky možnosti přímé aplikace získaných poznatků.

## Závěr

V předložené práci byl popsán významný trend aktuálního vývoje v oboru polymerních izolačních materiálů – použití polymerních nanokompozitů. Byl zde posuzován vliv nanoplňiva v polymerní směsi na důležité vlastnosti z hlediska aplikačního potenciálu v elektrotechnice, přesněji jako plášťového materiálu v kabelové technice. Byl zkoumán vliv různých nanoplňiv na bázi montmorillonitu a následně jednoho plňiva s různým stupněm plnění na vlastnosti výsledného materiálu.

V práci byla postupně představena problematika výběru vhodných materiálů, stanovení receptur směsí, sestavení diagnostického systému, volby způsobu zpracování a konečně problematika samotného měření a vyhodnocení parametrů stanovených diagnostickým systémem. Na základě tohoto postupu bylo vybráno vhodné nanoplňivo, u kterého byl následně zkoumán optimální stupeň plnění obdobným postupem. Řešení práce tak sestávalo ze dvou fází, jejichž výstupem je optimální směs z hlediska uvedené aplikace.

V první fázi prací se projeví určité problémy se zpracováním vzorků, následkem čehož nedošlo k optimální dispergaci nanoplňiva v polymerní matici. Ve druhé fázi se podařilo optimalizovat zpracování materiálu použitím dvoušnekového hnětiče. Tím byly eliminovány viditelné aglomeráty nanoplňiva a výsledný materiál bylo možno bez problémů použít pro veškerá prováděná měření.

Optimální směs z hlediska uvedeného použití je směs se 2 % nanojílu B. Hlavním parametrem, u kterého zde došlo ke zlepšení, je elektrická pevnost, která byla o 19,22 kV/mm vyšší než u polyetyleny bez nanoplňiva. I v ostatních parametrech bylo možno tuto směs hodnotit nejlépe, protože dosáhla nejlepších výsledků při nejmenším rozptylu hodnot. Složení této směsi bylo legislativně ochráněno pomocí užitého vzoru CZ 30476 U1 [XV], a tím byla zajištěna budoucí možnost jejího praktického uplatnění.

Z uvedeného vyplývá, že předkládaná disertační práce původním způsobem přispěla k rozvoji elektroizolační techniky v důležité a aktuálně se rozvíjející oblasti kabelových izolačních materiálů, a to nejen v rovině teoretické, ale i praktické.

Z hlediska dalšího rozvoje myšlenek a výstupů této práce lze doporučit optimalizaci navržené polymerní směsi pro konkrétní průmyslové použití. Užitečným se jeví také rozšíření aplikačního potenciálu stanoveného optimálního nanoplniva na další typy polyolefinových polymerních matric používaných v kabelovém průmyslu. Dále je možné pozornost směřovat na nová nanoplniva jejichž existenci lze vzhledem k popsanému trendu v této oblasti očekávat. K jejich testování lze využít postupy uvedené v této práci.

## Použitá literatura a internetové zdroje

- [1] RAAB, Miroslav. *Materiály a člověk (Netradiční úvod do současné materiálové vědy)*. 1. vyd. Praha: Encyklopedický dům, spol. s r. o., 1999. ISBN 80-86044-13-0.
- [2] BUCHLOVSKÝ, Emil, František HOUŽVIČKA a Pavel GREŠÍK. *Výroba kabelů a vodičů*. Praha: SNTL, 1986.
- [3] SUTTON, Simon J, Theo GEUSSENS, Kurt BOLZ, Dow Chemical COMPANY a Lotus PARK. *Cable Oversheath Selection: the Right Material For The Right Application*. 2010, 1–6.
- [4] BICC CABLES. *Electric Cables Handbook* [online]. 1997. ISBN 0632040750. Dostupné z: doi:10.1049/ep.1965.0093
- [5] COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. *Council Directive 89/106/EEC of 21 December 1988 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to construction products*. 1988
- [6] FÖRSTH, Michael, Johan POST, Björn SUNDSTRÖM, Patrik JOHANSSON, Anne STEEN-HANSEN a Karolina STORESUND. STATUS SUMMARY OF CABLE REACTION TO FIRE REGULATIONS IN EUROPE. In: *62nd IWCS Conference*. 2013, s. 699–704.
- [7] MARITANO, Mauro, Richard Van DELDEN, Olivier TATAT a Jean Pierre BONICEL. The Construction Product Regulation (CPR) in force from next years in Europe requires the re-design of telecom cables for buildings and civil works. In: *61st IWCS Conference*. 2012, s. 785–790. ISSN 02774275.
- [8] EUROPEAN COMMISSION. *CE marking* [online]. 2014 [vid. 2014-12-12]. Dostupné z: <http://ec.europa.eu/enterprise/policies/single-market-goods/cemarking/>
- [9] MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU. *Označení CE* [online]. 2013 [vid. 2014-12-12]. Dostupné z: <http://www.mpo.cz/dokument119429.html>
- [10] EUROPEAN PARLIMENT COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. *REGULATION (EU) No 305/2011 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC*. 2011
- [11] ASOCIACE VÝROBCŮ KABELŮ A VODIČŮ ČR A SR. *Aktuality: Asociace výrobců kabelů a vodičů* [online]. [vid. 2014-12-13]. Dostupné z: <http://www.vyrobci-kabelu.cz/aktualne.html>
- [12] EN 50399. *Common test methods for cables under fire conditions - Heat release and smoke production measurements on cables during flame spread test - Test apparatus, procedures, results*. 2011
- [13] EN 13501-6. *Fire classification of construction products and building elements - Part 6: Classification using data from reaction to fire tests on electric cables*. 2014
- [14] EN 50575. *Power, control and communication cables - Cables for general applications in construction works subject to reaction to fire requirements*. 2014

- [15] JOURNEAUX, Terence, Björn SUNDSTRÖM, Patrik JOHANSSON, Michael FÖRSTH, Stephen J GRAYSON, Sean GREGORY, Suresh KUMAR, Hervé BREULET, Silvio MESSA, Reiner LEHRER, Marc KOBILSEK, Hans-Detlef LEPPERT a Neil MABBOTT. *CEMAC - CE-marking of cables*. Borås: SP Technical Research Institute of Sweden. 2010. ISBN 978-91-86319-65-6
- [16] CLC/TS 50576. *Electric cables - Extended application of test results*. Brusel: CENELEC. 2014
- [17] ASOCIACE VÝROBCŮ KABELŮ A VODIČŮ ČR A SR. *Změny v oblasti posuzování stavebních výrobků – kabelů Prohlášení o vlastnostech* [online]. [vid. 2017-03-05]. Dostupné z: <https://vyrobcikabelu.cz/zmeny-v-oblasti-posuzovani-stavebnich-vyrobcu-kabelu-prohlaseni-o-vlastnostech/>
- [18] ASOCIACE VÝROBCŮ KABELŮ A VODIČŮ ČR A SR. *Povinnosti výrobců v souvislosti s posuzováním a ověřováním stálosti vlastnosti „Reakce na oheň“ kabelů* [online]. [vid. 2017-03-05]. Dostupné z: <https://vyrobcikabelu.cz/reakce-na-ohen-povinnosti-vyrobcu/>
- [19] CONSORTIUM FIPEC. *Fire Performance of Electric Cables - New test methods and measurement techniques (FIPEC)*. B.m.: Interscience Communications Ltd, 1999.
- [20] LEWIS, T.J. Nanometric dielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 1994, **1**(5), 812–825. ISSN 10709878. Dostupné z: doi:10.1109/94.326653
- [21] NELSON, J. Keith. Nanodielectrics - The first decade and beyond. *Proceedings of the International Symposium on Electrical Insulating Materials* [online]. 2014, 1–11. Dostupné z: doi:10.1109/ISEIM.2014.6870707
- [22] CALEBRESE, Christopher, Le HUI, Linda S. SCHADLER a J. Keith NELSON. Fundamentals for the compounding of nanocomposites to enhance electrical insulation performance. *Proceedings of the 2010 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference, IPMHVC 2010* [online]. 2010, 38–41. Dostupné z: doi:10.1109/IPMHVC.2010.5958290
- [23] TANAKA, Toshikatsu. Dielectric nanocomposites with insulating properties. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2005, **12**(5), 914–928. ISSN 10709878. Dostupné z: doi:10.1109/TDEI.2005.1522186
- [24] IYER, G., R. S. GORUR a A. KRIVDA. Corona resistance of epoxy nanocomposites: Experimental results and modeling. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2012, **19**(1), 118–125. ISSN 10709878. Dostupné z: doi:10.1109/TDEI.2012.6148509
- [25] TAKADA, T., Y. HAYASE, Y. TANAKA a T. OKAMOTO. Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent and induced dipoles. *Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP* [online]. 2007, 417–420. ISSN 00849162. Dostupné z: doi:10.1109/CEIDP.2007.4451547
- [26] ANANDHAN, S a S BANDYOPADHYAY. Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods. In: *Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications*. B.m.: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-352-1.

- [27] MINDL, Jaromír a Josef PANCHARTEK. *Velký chemický slovník: část anglicko-česká*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-793-4.
- [28] OKAMOTO, Masami. *Polymer/layered silicate nanocomposites*. Shrewsbury: Rapra Technology, 2003.
- [29] WILKIE, Charles A. a Alexander B. MORGAN. *Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition*. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 14-200-8399-6.
- [30] UDDIN, Faheem. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008, **39**(issue 12), 2804–2814.
- [31] BEYER, Günter. Polymer nanocomposites formulated with hectorite nanoclays. In: *Industry Guide to Polymer Nanocomposites*. 2009, s. 47–67. ISBN 978-1-906479-04-6.
- [32] MENTLÍK, Václav, Josef PIHERA, Radek POLANSKÝ, Pavel PROSR a Pavel TRNKA. *Diagnostika elektrických zařízení*. Praha: BEN - Technická literatura, 2008. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [33] KRATOCHVÍL, Bohumil, Michal HUŠÁK, Jiří BRYNDA a Juraj SEDLÁČEK. Co nabízí současná rtg strukturní analýza. *Chemické Listy*. 2008, **102**(10), 889–901. ISSN 00092770.
- [34] ČSN IEC 93. *Skúšky tuhých elektroizolačných materiálov. Metódy merania vnútornej resistivity a povrchovej resistivity tuhých elektroizolačných materiálov*. 1993
- [35] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN - Technická literatura, 2006. ISBN 80-7300-189-6.
- [36] IEC 60250. *Recommended methods for the determination of the permittivity and dielectric dissipation factor of electrical insulating materials at power, audio and radio frequencies including metre wavelengths*. 1969
- [37] HAEFELY TEST AG. *Návod k obsluze: 2830/2831 Analyzátor olejů a pevných dielektrik verze 1.2*. B.m.: HAEFELY TEST AG. 2012
- [38] ČSN EN 60243-1. *Elektrická pevnost izolačních materiálů - Zkušební metody - Část 1: Zkoušky při průmyslových kmitočtech*. 1999
- [39] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Základní principy*. 1997.
- [40] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. 1998
- [41] BYK ADDITIVES. *Cloisite Na+*. B.m.: BYK Additives. 2013
- [42] SIGMA-ALDRICH. *Nanomer I.44P*. 2014
- [43] SIGMA-ALDRICH. *Nanomer PGV*. 2014, 1.
- [44] EXXONMOBIL. *ExxonMobil LLDPE LL 1004YB Film*. 2013
- [45] HUANG, Le-Ping, Xing-Ping ZHOU, Wei CUI, Xiao-Lin XIE a Shen-Yi TONG. Toughening effect of maleic anhydride grafted linear low density polyethylene on



- linear low density polyethylene. *Journal of Materials Science* [online]. 2008, **43**(12), 4290–4296. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-008-2626-x
- [46] MACHADO, A. V., J. A. COVAS a M. VAN DUIN. Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. *Polymer* [online]. 2001, **42**(8), 3649–3655. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(00)00692-3
- [47] MANI, R., M. BHATTACHARYA a J. TANG. Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* [online]. 1999, **37**(11), 1693–1702. ISSN 0887624X. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19990601)37:11<1693::AID-POLA15>3.0.CO;2-Y
- [48] SUNILKUMAR, Madathil, Ambalakkandy Abdul GAFOOR, Abdulaziz ANAS, Areepuravan Parakkal HASEENA a Athiyanathil SUJITH. Dielectric properties: a gateway to antibacterial assay—a case study of low-density polyethylene/chitosan composite films. *Polymer Journal* [online]. 2014, **46**(7), 422–429. ISSN 0032-3896. Dostupné z: doi:10.1038/pj.2014.19
- [49] AUSERPOLIMERI S.R.L. *Compline polymeric coupling agents*. 2011
- [50] DJOMGOUE, Paul a Daniel NJOPWOUO. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* [online]. 2013, **3**(4), 275–282. ISSN 2161-4881. Dostupné z: doi:10.4236/jseamat.2013.34037
- [51] COATES, John. Encyclopedia of Analytical Chemistry. In: Robert A. MEYERS, ed. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, s. 10815–10837. ISBN 9780470027318. Dostupné z: doi:10.1002/9780470027318
- [52] ADIKARY, S U, M ASHOKCLINE a K NIROJAN. Characterization of Montmorillonite Clay from Naturally Occurring Clay Deposits in Murunkan Area. In: *International Research Conference, KDU*. 2015, s. 163–169.
- [53] FU, Yucheng a Loong Tak LIM. Investigation of multiple-component diffusion through LLDPE film using an FTIR-ATR technique. *Polymer Testing* [online]. 2012, **31**(1), 56–67. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2011.08.015
- [54] KEITHLEY. Volume and Surface Resistivity Measurements of Insulating Materials Using the Model 6517A Electrometer / High Resistance Meter. 2001, 4.
- [55] ČSN EN ISO 8256. *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti v tahu*. 2004
- [56] *XRAYDIFFRAC* [online]. [vid. 2016-08-20]. Dostupné z: <http://www.xraydiffrac.com/materialtypes.html>

## Odborné publikace autora

### Doktorandské konference

- [I] VESELÝ, O. Možnosti aplikace nové materiálové varianty mezizávitových vložek čel vinutí velkých točivých strojů. In *Elektrotechnika a informatika 2011. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2011. s. 149-152. ISBN: 978-80-261-0016-4
- [II] VESELÝ, O., ČUBÍK, J., KEPÁK, S. Využití systémů distribuované teploty v kabelové technice. In *Elektrotechnika a informatika 2012. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012. s. 167-170. ISBN: 978-80-261-0120-8
- [III] VESELÝ, O., PINKEROVÁ, M. Vliv použitého barviva na UV stabilitu kabelových plášťových směsí. In *Elektrotechnika a informatika 2013. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2013. s. 167-170. ISBN: 978-80-261-0233-5
- [IV] VESELÝ, O., HAMAR, R. Optimalizace vysokonapěťové hermetické kabelové průchodky z hlediska částečných výbojů. In *Elektrotechnika a informatika 2014. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2014. s. 151-154. ISBN: 978-80-261-0367-7

### Mezinárodní konference

- [V] RITZ, P., KUPILÍK, P., PINKEROVÁ, M., VESELÝ, O. Changes of transmission parameters of various types of cables during fire. In Proceedings of the International Wire & Cable Symposium (IWCS), Inc. Shrewsbury: IWCS, 2012. s. 167-170.
- [VI] PINKEROVÁ, M., VESELÝ, O., POLANSKÝ, R. Ohnidolné kabely a vývoj jejich elektrických vlastností během požáru. In Proceedings of the 14th international scientific conference Electric power and engineering 2013. Ostrava: VSB – Technical University, 2013. s. 01-05. ISBN: 978-80-248-2988-3
- [VII] VESELÝ, O., MENTLÍK, V., PROSR, P., POLANSKÝ, R. Applicability of new material to stator winding bracing in large rotary machines. In Proceedings of the 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD 2013). Piscataway: IEEE, 2013. s. 513-516. ISBN: 978-1-4799-0807-3, ISSN: 1553-5282
- [VIII] POLANSKÝ, R., PROSR, P., PINKEROVÁ, M., VESELÝ, O. Changes in electrical insulation properties of fire resistant cables during a fire incident. In 11th International Conference on Solid Dielectrics (ICSD). Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 2013. s. 670-673. ISBN: 978-1-4799-0807-3, ISSN: 1553-5282
- [IX] VESELÝ, O., MENTLÍK, V. Cable insulation properties changes through nanofillers. In Proceedings of the 2016 17th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE). Prague: Czech Technical University in Prague, 2016. s. 375-378. ISBN: 978-1-5090-0908-4

**Odborné časopisy**

- [X] VESELÝ, O., ČUBÍK, J., KEPÁK, S. Využití DTS v kabelové technice. ELEKTRO, 2012, roč. 22, č. 7, s. 33. ISSN: 1210-0889
- [XI] VESELÝ, O., ČUBÍK, J., KEPÁK, S. Využití sofistikovaných kabelů. Elektroinstalatér, 2012, roč. 18, č. 3, s. 44-45. ISSN: 1211-2291
- [XII] VESELÝ, O. Nanokompozitní materiály pro výrobu kabelových izolací. ELEKTRO, 2015, roč. 25, č. 7, s. 6-8. ISSN: 1210-0889

**Užitné vzory**

- [XIII] KLAUBER, M., VESELÝ, O. Celkově stíněný silový kabel. 2016. Česká republika. CZ 29144 U1 Užitný vzor. Zapsáno 8. 2. 2016.
- [XIV] KLAUBER, M., VESELÝ, O., PELÍŠEK, M. Tyčový vodič s izolací. 2016. Česká republika. CZ 29081 U1 Užitný vzor. Zapsáno 26. 1. 2016.
- [XV] MENTLÍK, V., VESELÝ, O. Kompozitní izolační materiál na bázi polymeru. 2017. Česká republika. CZ 30476 U1 Užitný vzor. Zapsáno 14. 3. 2017.

## Seznam příloh

<b>Příloha 1 Informace k vybraným měřicím metodám .....</b>	<b>113</b>
<b>Příloha 2 První fáze experimentu – naměřené hodnoty .....</b>	<b>115</b>
<b>Příloha 3 Druhá fáze experimentu – naměřené hodnoty .....</b>	<b>119</b>
<b>Příloha 4 Užitečný vzor .....</b>	<b>130</b>

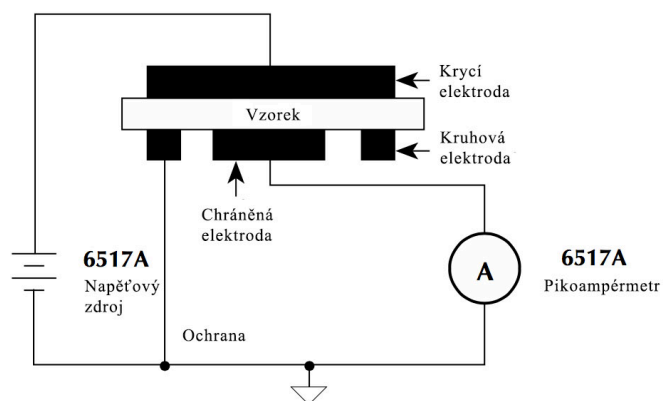
## Příloha 1 Informace k vybraným měřicím metodám

### Měření absorpčních a resorpčních charakteristik

Měření absorpčních a resorpčních charakteristik bylo provedeno na pracovišti KET FEL ZČU. Na Obr. 42 můžeme vidět pracoviště pro měření a na Obr. 43 pak zapojení měřicího systému pro určování vnitřní rezistivity.



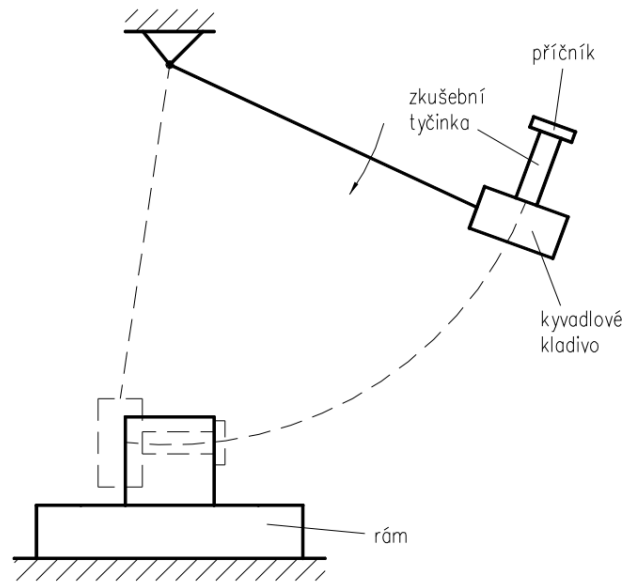
*Obr. 42 Měřicí pracoviště absorpčních a resorpčních charakteristik*



*Obr. 43 Měřicí uspořádání pro měření vnitřní rezistivity, převzato z [54]*

## Měření houževnatosti v tahu rázem

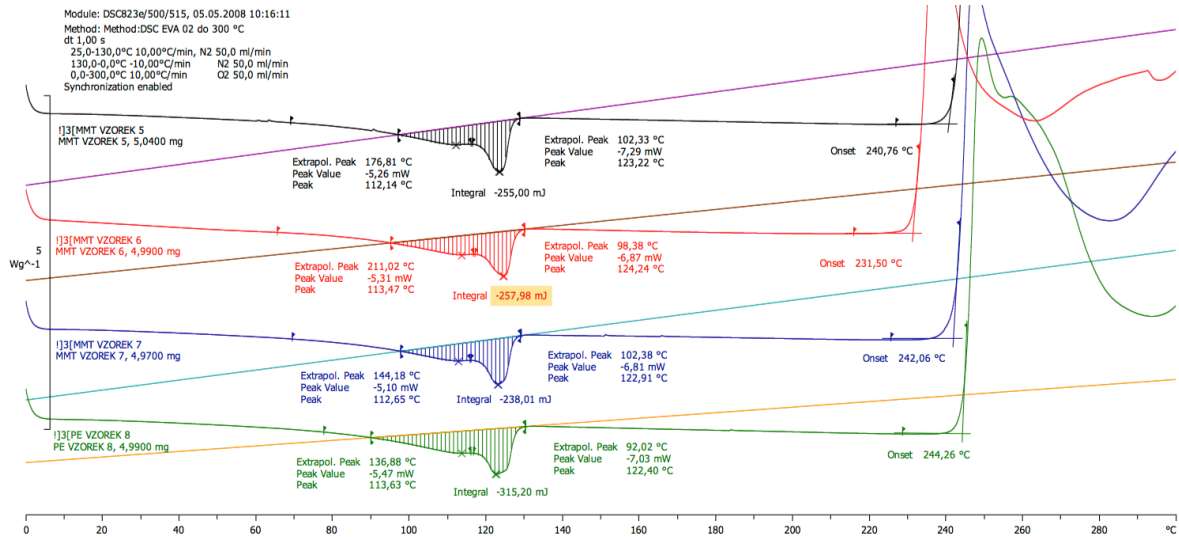
Měření houževnatosti v tahu rázem bylo provedeno dle ČSN EN ISO 8256 na Charpyho kladivu ZWICK osazeném speciálním kladivem a upínacím zařízením pro tento typ zkoušky. Principiální schéma provádění zkoušky můžeme vidět na Obr. 44.



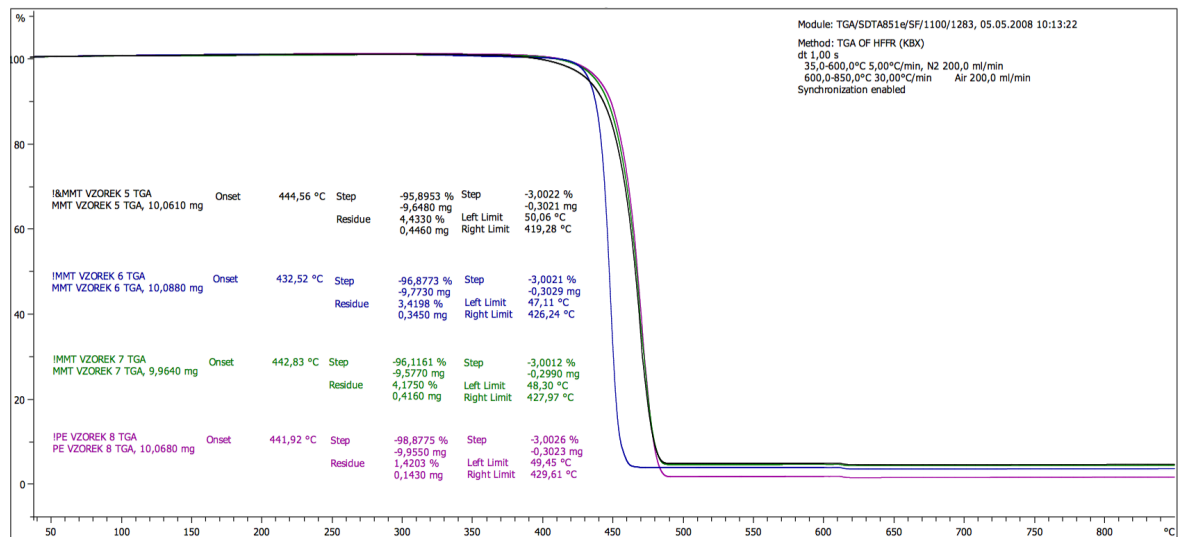
**Obr. 44** Principiální schéma zkoušky houževnatosti v tahu rázem [55]

## Příloha 2 První fáze experimentu – naměřené hodnoty

### Diferenční skenovací kalorimetrie



### Termogravimetrická analýza



**Parametry určované z absorpčních a resorpčních charakteristik**

## Nanofil A (3 %)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	1	2	3	4	5		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	2,48E+10	1,38E+09	6,10E+15	1,59E+16	6,44E+09	<b>4,40E+15</b>	6,23E+15
$p_{il}$ [-]	1,48	1,37	2,83	4,43	1,71	<b>2,36</b>	1,15
$p_{i10}$ [-]	2,19	1,35	5,66	2,34	5,50	<b>3,41</b>	1,81
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	1,90E+13	1,11E+12	4,75E+18	1,23E+19	4,60E+12	<b>3,41E+18</b>	4,80E+18

## Nanofil B (3 %)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	1	2	3	4	5		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	7,17E+10	2,05E+16	4,23E+13	8,08E+15	3,50E+14	<b>5,79E+15</b>	7,97E+15
$p_{il}$ [-]	0,97	5,88	2,30	5,59	4,96	<b>3,94</b>	1,95
$p_{i10}$ [-]	0,95	7,12	1,59	11,80	4,40	<b>5,17</b>	3,97
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	5,32E+13	1,44E+19	2,91E+16	6,41E+18	2,61E+17	<b>4,21E+18</b>	5,63E+18

## Nanofil C (3 %)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	1	2	3	4	5		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	1,73E+16	2,84E+16	2,40E+16	1,99E+16	1,19E+16	<b>2,03E+16</b>	5,64E+15
$p_{il}$ [-]	2,91	2,76	3,75	3,36	4,49	<b>3,45</b>	0,63
$p_{i10}$ [-]	1,64	2,38	2,18	2,71	3,01	<b>2,38</b>	0,47
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	8,92E+18	1,59E+19	1,29E+19	1,12E+19	8,08E+18	<b>1,14E+19</b>	2,82E+18

## LLDPE (0 %)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	1	2	3	4	5		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	5,38E+16	9,69E+15	5,32E+16	9,84E+15	1,71E+16	<b>2,87E+16</b>	2,04E+16
$p_{il}$ [-]	2,87	3,07	3,24	7,99	3,34	<b>4,10</b>	1,95
$p_{i10}$ [-]	1,58	5,87	4,96	6,29	3,82	<b>4,50</b>	1,69
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	3,94E+19	7,56E+18	3,90E+19	7,16E+18	1,18E+19	<b>2,10E+19</b>	1,50E+19



## Měření ztrátového činitele

Naměřené hodnoty  $\operatorname{tg} \delta$  [-] při teplotě vzorku 30 °C

č. měření	Nanojíl A (3 %)	Nanojíl B (3 %)	Nanojíl C (3 %)	LLDPE (0 %)
1	0,168	0,0218	0,00017	0,00012
2	0,00026	0,0207	0,00027	0,00009
3	0,0374	0,0234	0,00017	0,00011
4	0,0004	0,0208	0,00019	0,00012
5	0,00025	0,0187	0,00022	0,00014
průměr	<b>0,0412</b>	<b>0,0211</b>	<b>0,000204</b>	<b>0,000116</b>
s	0,06498	0,00154	0,00004	0,00002

## Měření elektrické pevnosti

Nanojíl A (3 %)

č. měření	1	2	3	4	5
$U_p$ [kV]	Při všech měřeních došlo k nárůstu proudu bez detekce průrazu.				

Nanojíl B (3 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
$U_p$ [kV]	19,25	19,96	21,52	21,65	19,52		
d [mm]	0,295	0,297	0,345	0,336	0,306		
$E_p$ [kV/mm]	65,25	67,21	62,38	64,43	63,79	<b>64,61</b>	1,6

Nanojíl C (3 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
$U_p$ [kV]	17,17	18,36	19,17	16,88	16,25		
d [mm]	0,347	0,371	0,398	0,35	0,382		
$E_p$ [kV/mm]	49,48	49,49	48,17	48,23	42,54	<b>47,58</b>	2,59

LLDPE (0 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
$U_p$ [kV]	22,09	21,27	22,21	21,29	21,36		
d [mm]	0,355	0,366	0,337	0,343	0,366		
$E_p$ [kV/mm]	62,23	58,11	65,91	62,07	58,36	<b>61,34</b>	<b>2,88</b>

## Měření mechanických vlastností

### Nanojíl A (3 %)

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>m</sub> [MPa]	18,06	15,68	14,49	15,46	15,5	18,47	16,36	16,41	13,96	19,33
A <sub>t</sub> [%]	356,84	289,2	260,62	286,08	296,4	376,6	324,26	315,76	250,7	400,36

### Nanojíl B (3 %)

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>m</sub> [MPa]	15,39	16,42	16,08	16,69	15,06	16,39	18,9	17,12	18,45	17,69
A <sub>t</sub> [%]	296,06	342,42	306,14	327,56	279,3	295,84	350,14	311,88	318,38	340,98

### Nanojíl C (3 %)

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8
R <sub>m</sub> [MPa]	18,11	15,59	18,51	20,76	18,38	12,67	14,94	17,66
A <sub>t</sub> [%]	367,18	312,12	369,5	428,86	384,08	223,9	282,62	358,98

### LLDPE (0 %)

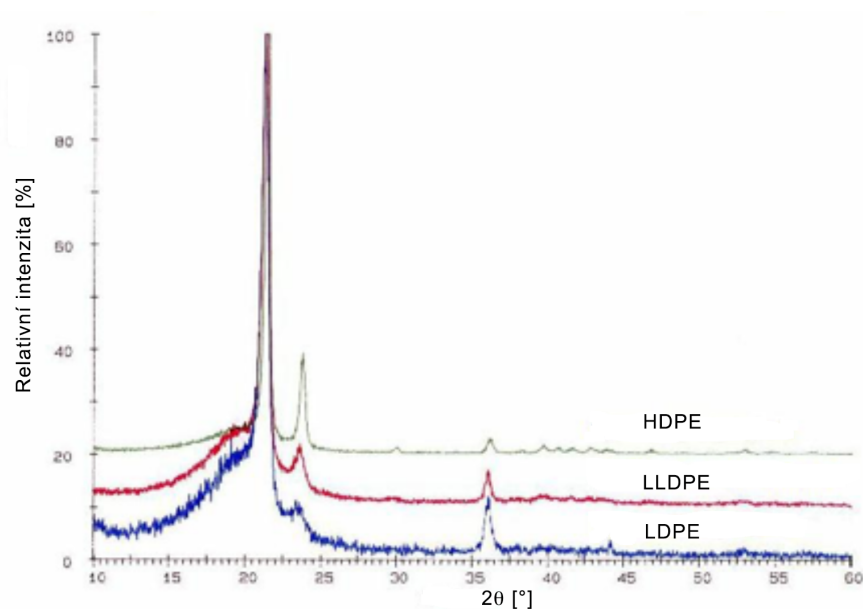
č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>m</sub> [MPa]	24,87	25,39	23,22	23,59	23,81	22,67	24,8	24,02	24,65	25,34
A <sub>t</sub> [%]	591,7	586,9	521,7	525,6	549,5	475,7	539,1	571,2	584,3	612,1

### Vyhodnocení

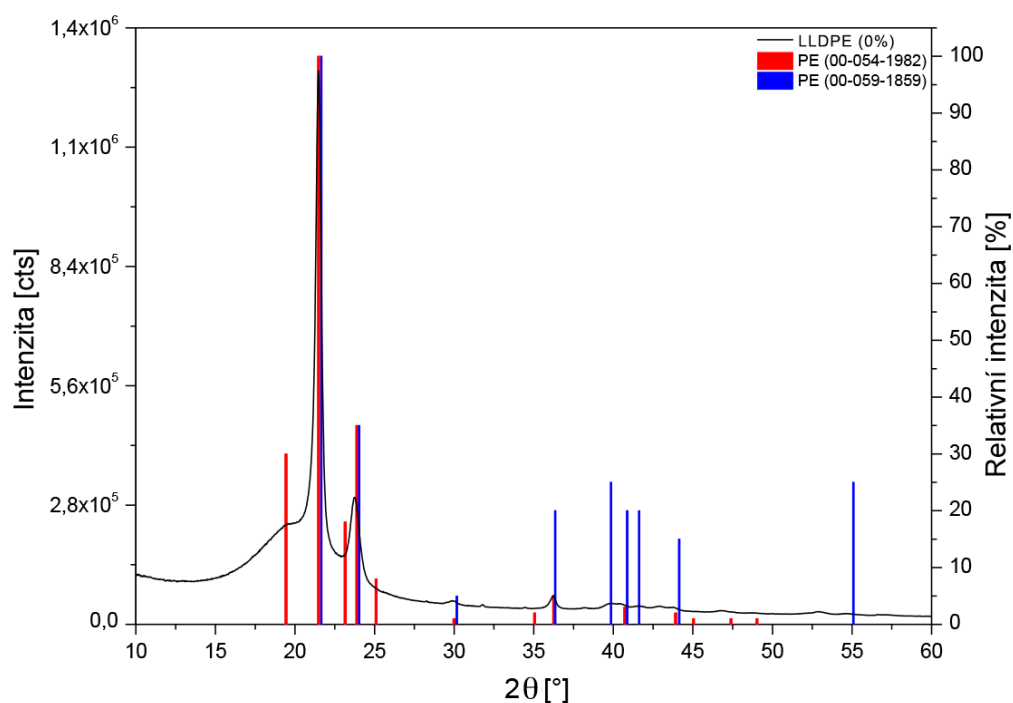
Směs	R <sub>m</sub> [Mpa]	s [Mpa]	A [%]	s [%]
Nanojíl A (3 %)	16,37	1,66	315,68	46,75
Nanojíl B (3 %)	16,82	1,18	316,87	22,10
Nanojíl C (3 %)	17,08	2,37	340,91	60,57
LLDPE (0 %)	24,24	0,87	555,78	39,08

## Příloha 3 Druhá fáze experimentu – naměřené hodnoty

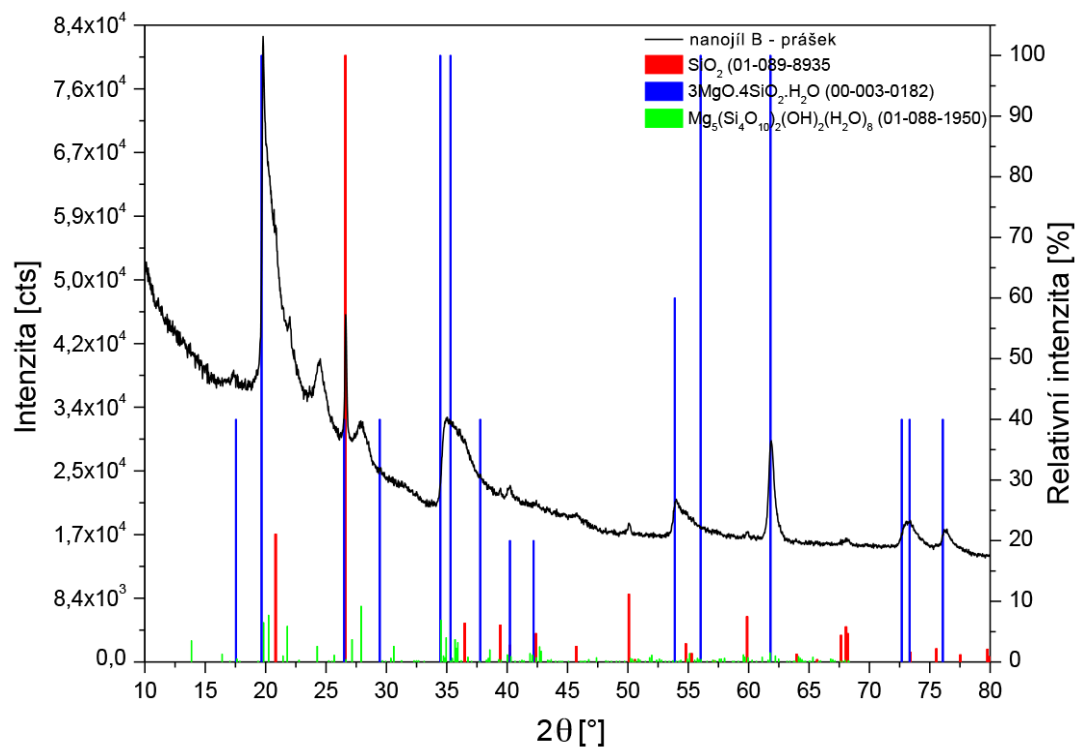
### Rentgenová krystalografie (XRD)



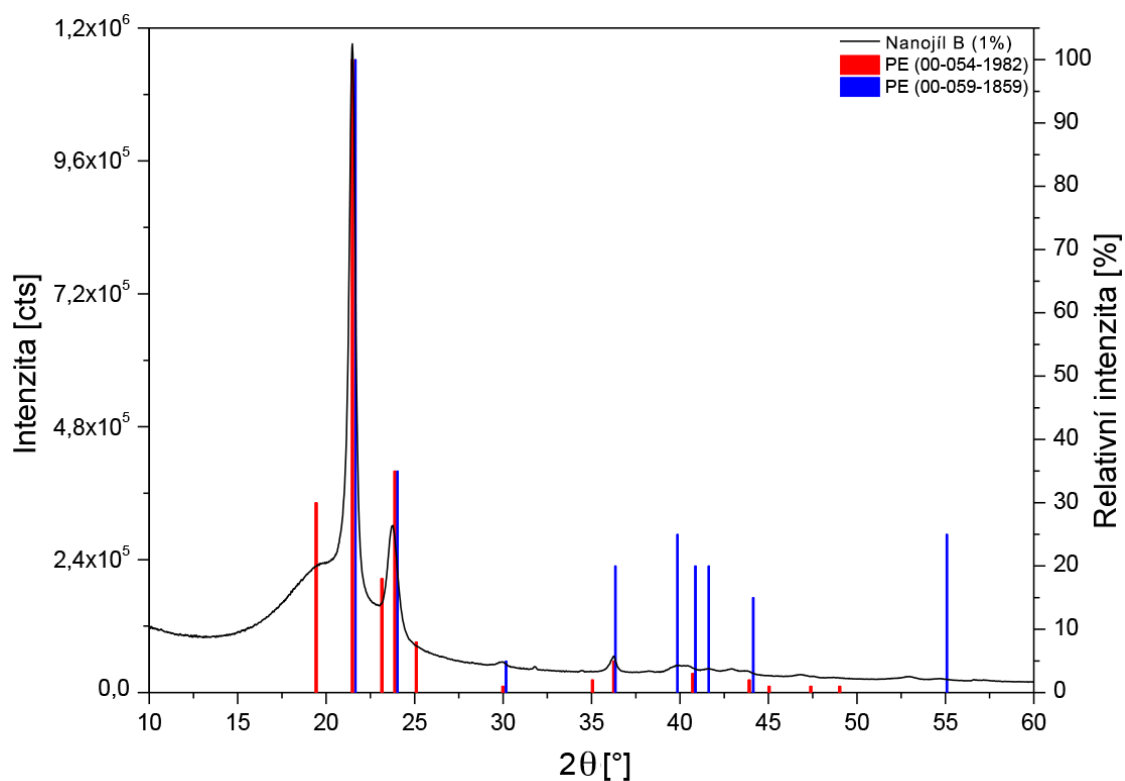
**Obr. 45** Charakteristické difraktogramy LLDPE pro porovnání s výsledky měření [56]



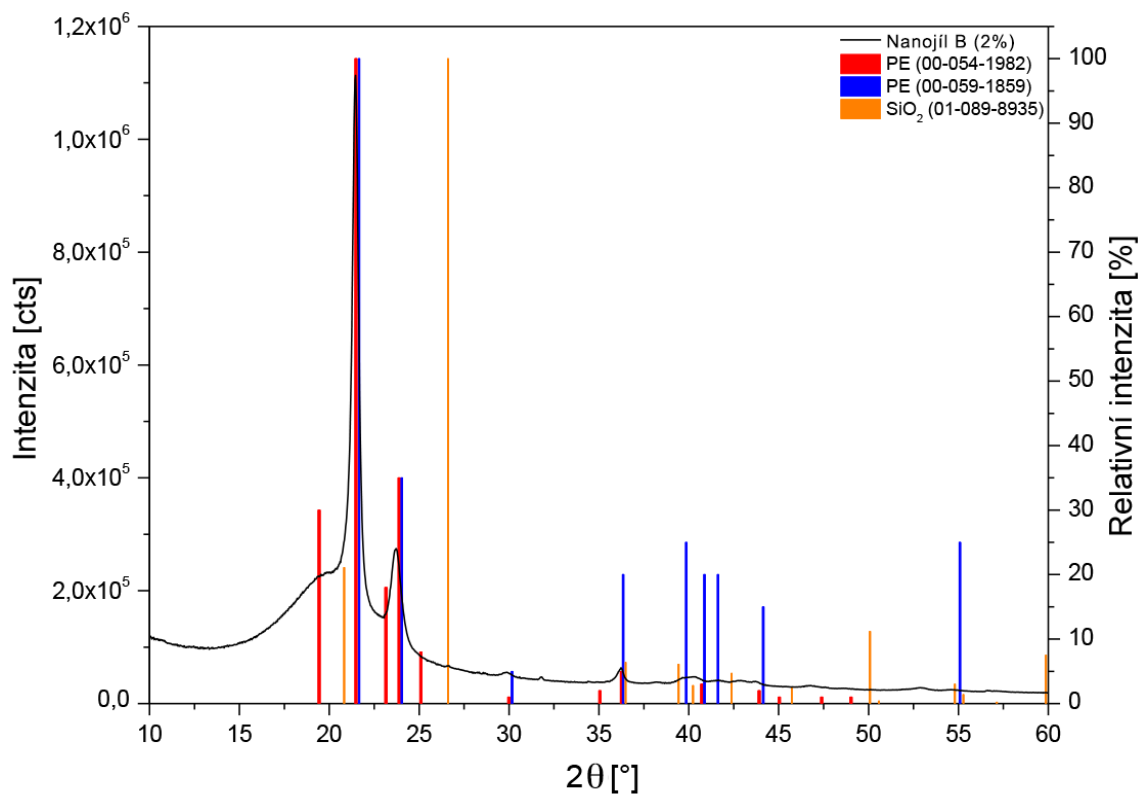
**Obr. 46** Difraktogram vzorku čistého LLDPE (0 %)



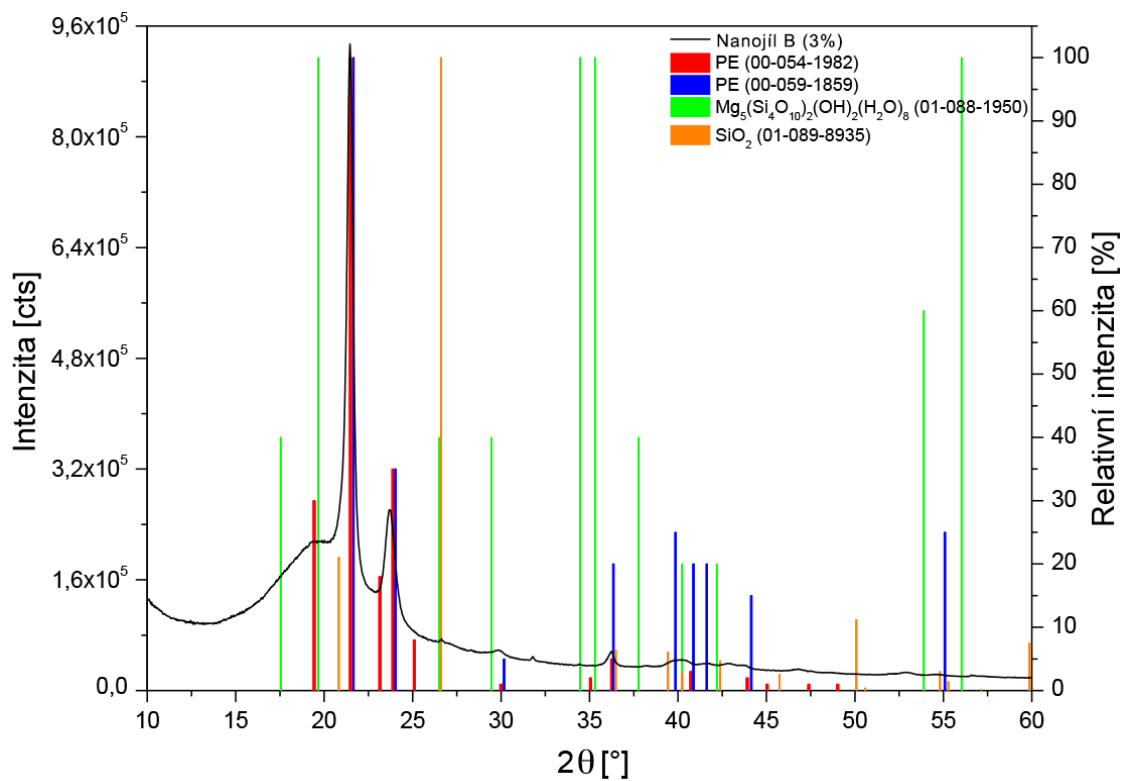
Obr. 47 Difraktogram práškového vzorku nanojilu B



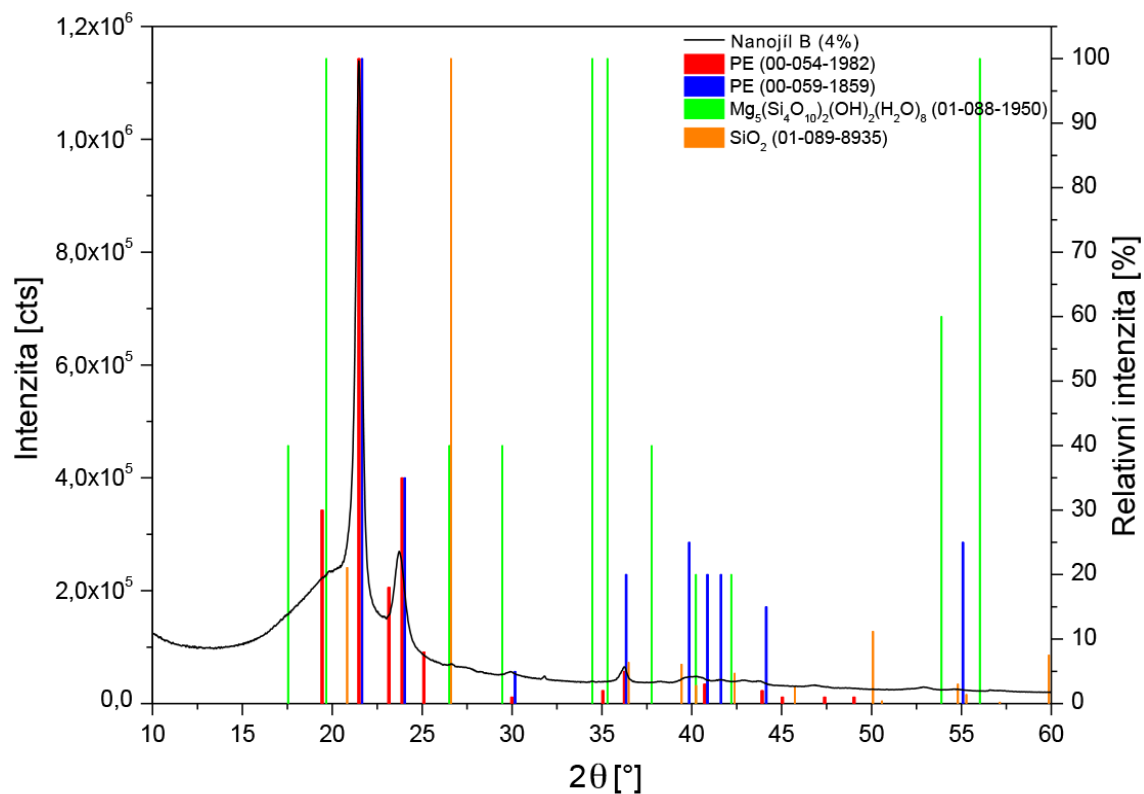
Obr. 48 Difraktogram vzorku Nanojil B (1 %)



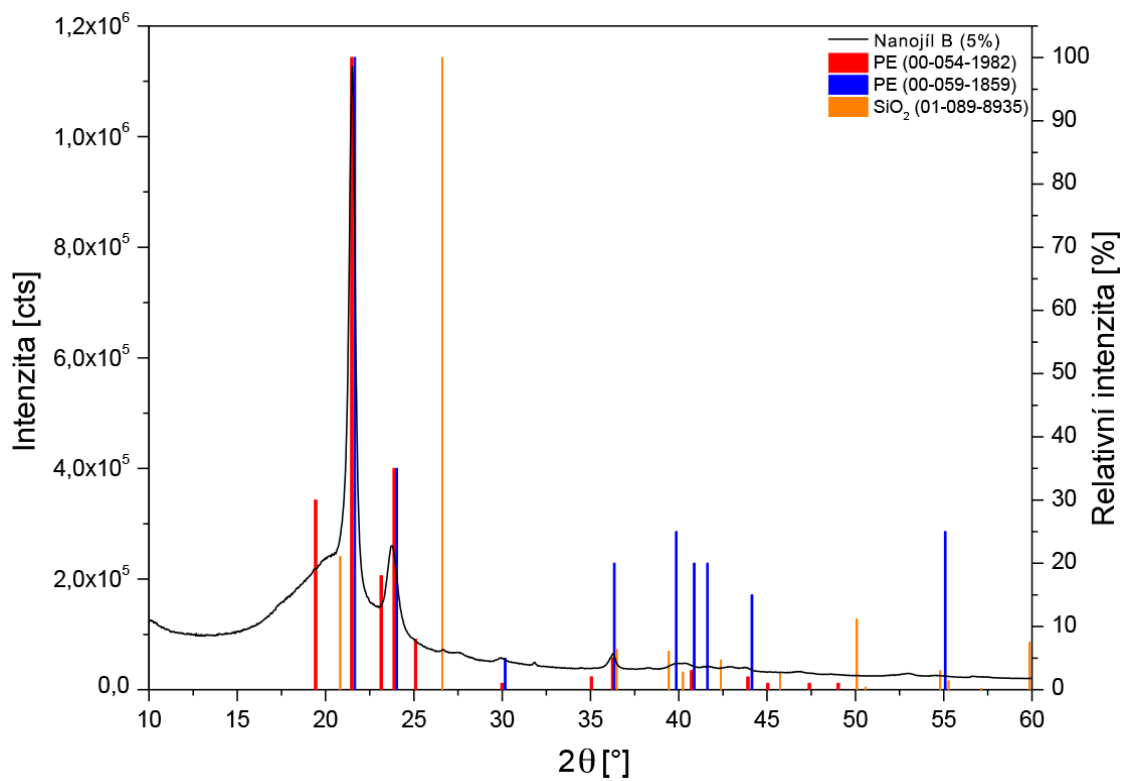
**Obr. 49** Difraktogram vzorku Nanojil B (2 %)



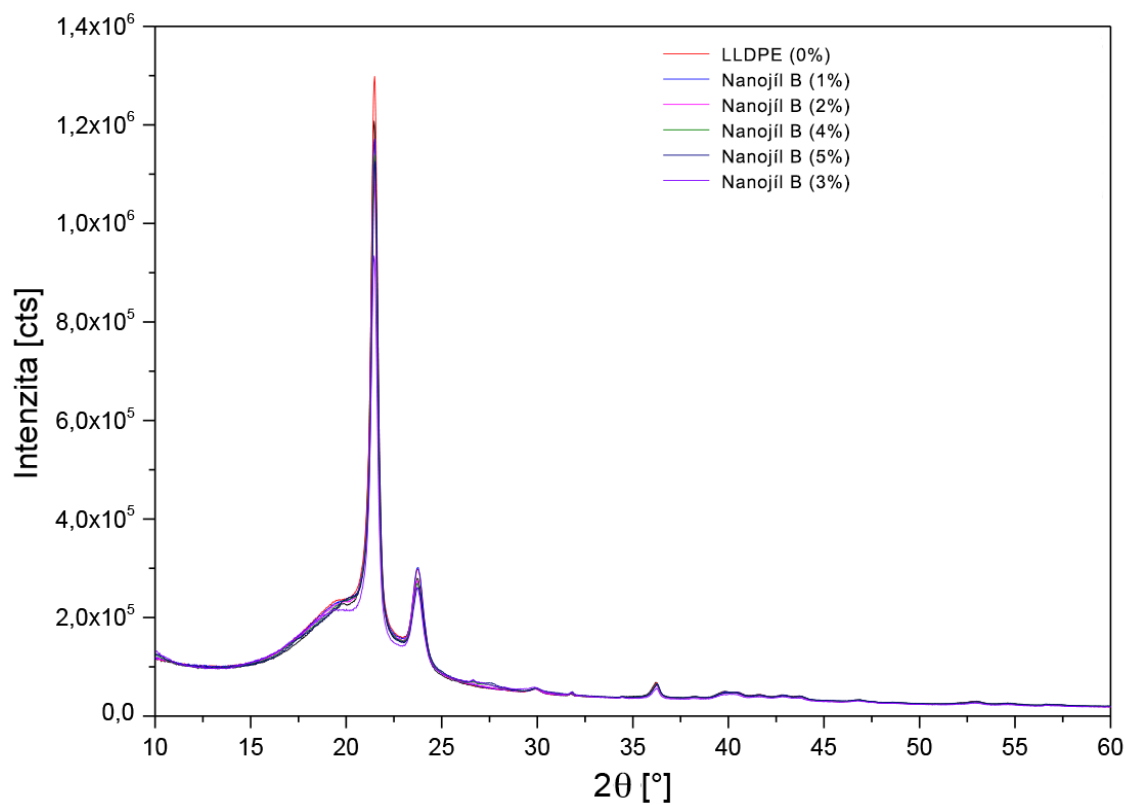
**Obr. 50** Difraktogram vzorku Nanojil B (3 %)



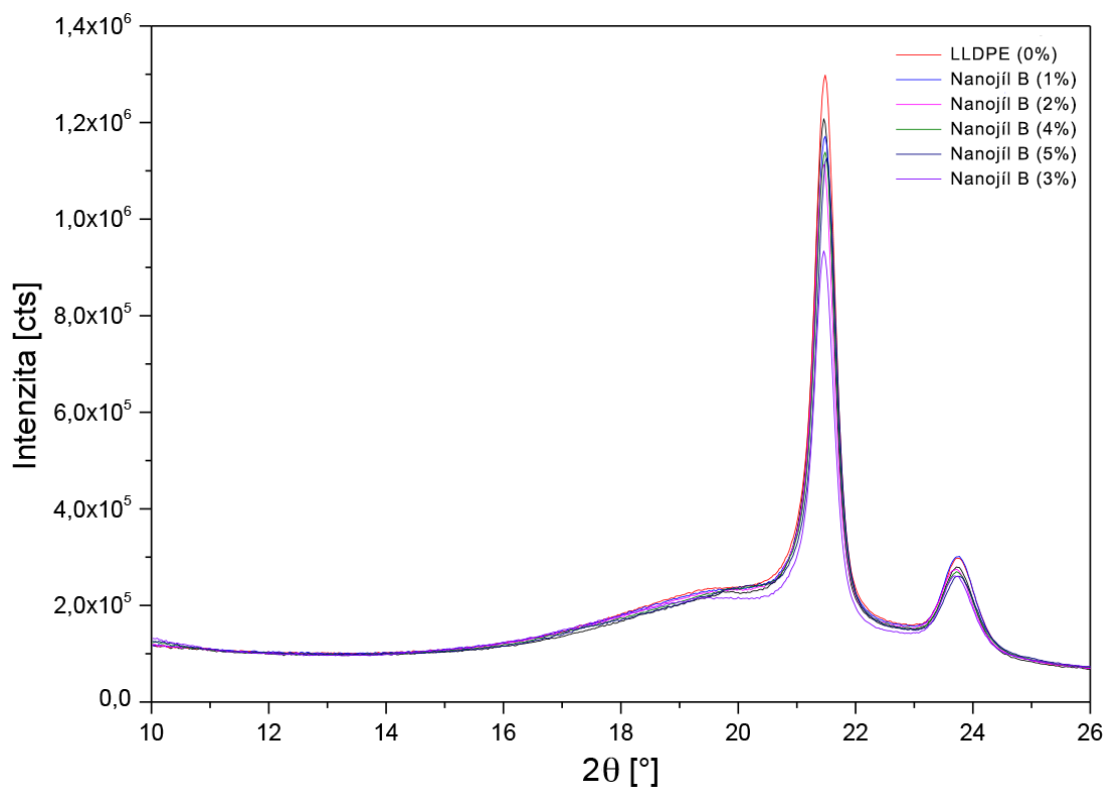
**Obr. 51** Difraktogram vzorku Nanojil B (4 %)



**Obr. 52** Difraktogram vzorku Nanojil B (5 %)

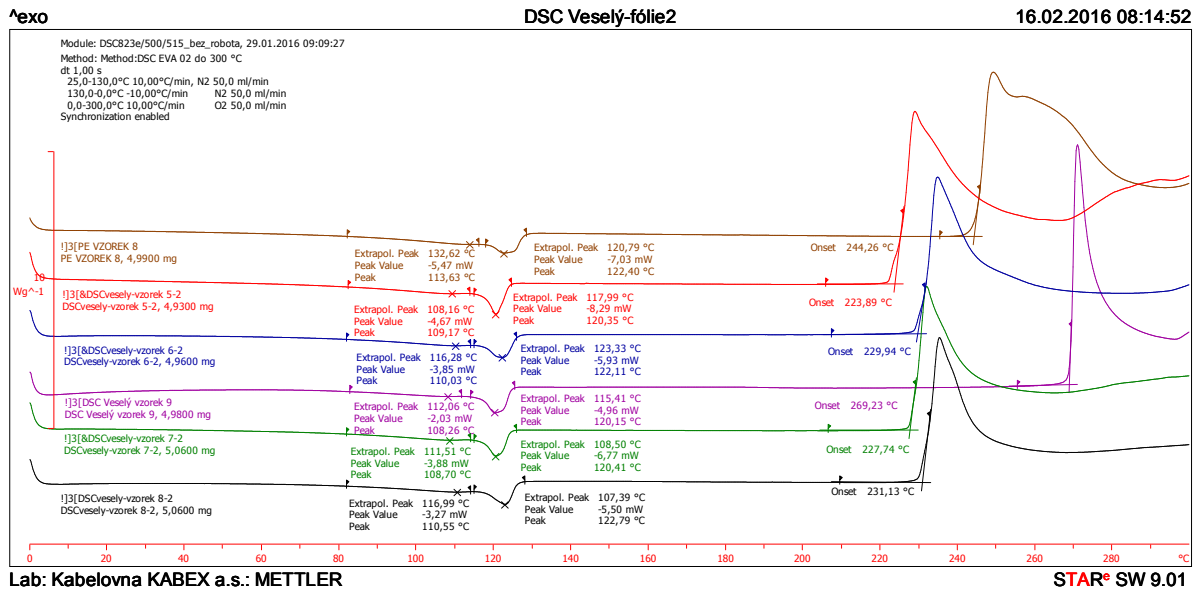


**Obr. 53** Porovnání difraktogramů jednotlivých vzorků

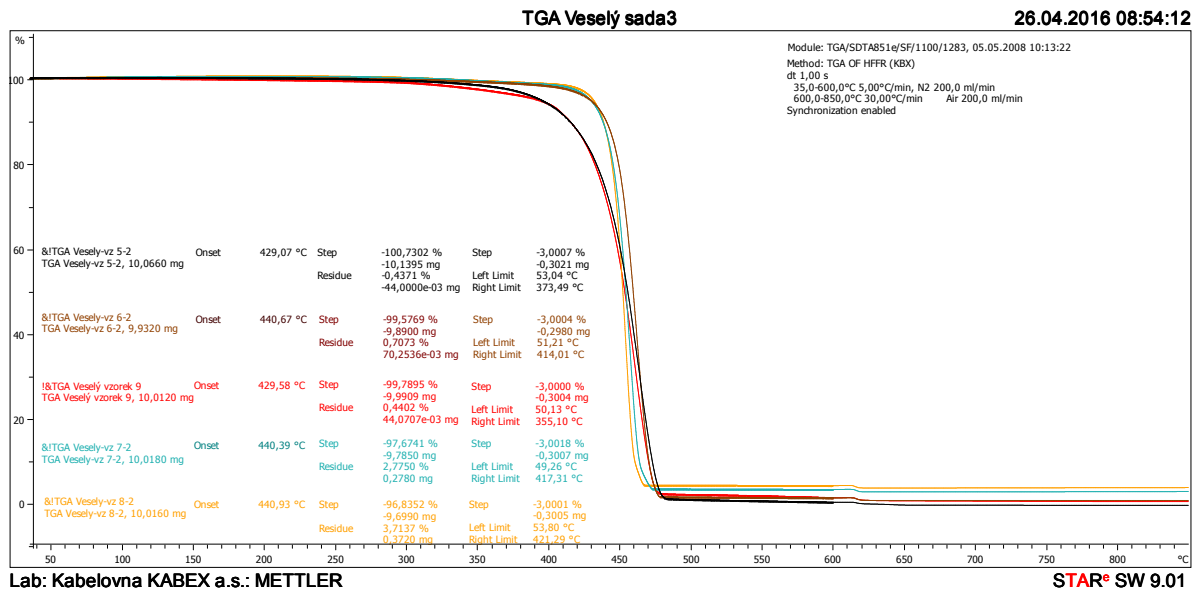


**Obr. 54** Porovnání difraktogramů jednotlivých vzorků – detail

## Diferenční skenovací kalorimetrie



## Termogravimetrická analýza





## Parametry určované z absorpčních a resorpčních charakteristik

### Nanojíl B (1 %)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	5-1	5-2	5-3	5-5	5-6		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	2,24E+16	2,49E+15	1,04E+16	4,25E+15	6,01E+15	<b>9,10E+15</b>	7,15E+15
$p_{il}$ [-]	5,20	1,08	5,41	5,24	4,95	<b>4,37</b>	1,66
$p_{i10}$ [-]	9,90	1,46	14,05	8,31	9,04	<b>8,55</b>	4,07
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	1,69E+19	1,90E+18	7,93E+18	3,38E+18	4,42E+18	<b>6,91E+18</b>	5,39E+18

### Nanojíl B (2 %)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	7,36E+15	9,65E+15	2,26E+16	1,86E+16	8,43E+15	<b>1,33E+16</b>	6,12E+15
$p_{il}$ [-]	4,39	4,76	4,82	4,68	4,72	<b>4,67</b>	0,15
$p_{i10}$ [-]	10,54	18,50	14,17	20,89	13,41	<b>15,50</b>	3,71
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	5,25E+18	6,72E+18	1,62E+19	1,34E+19	6,39E+18	<b>9,61E+18</b>	4,39E+18

### Nanojíl B.2 (3%)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	1,97E+16	5,19E+15	6,67E+15	7,46E+15	3,21E+15	<b>8,44E+15</b>	5,80E+15
$p_{il}$ [-]	3,95	3,76	3,83	3,47	3,30	<b>3,66</b>	0,24
$p_{i10}$ [-]	11,03	9,22	12,69	10,86	10,66	<b>10,89</b>	1,10
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	1,61E+19	3,96E+18	5,53E+18	6,23E+18	2,72E+18	<b>6,90E+18</b>	4,75E+18

### Nanojíl B (4 %)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	5,85E+15	2,53E+15	3,19E+15	2,91E+15	1,03E+16	<b>4,96E+15</b>	2,92E+15
$p_{il}$ [-]	3,75	3,66	3,61	3,72	3,93	<b>3,73</b>	0,11
$p_{i10}$ [-]	10,76	9,33	10,43	11,48	10,96	<b>10,59</b>	0,72
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	4,35E+18	1,90E+18	2,37E+18	2,15E+18	7,53E+18	<b>3,66E+18</b>	2,12E+18

## Nanojíl B (5 %)

Veličina	Vzorek					průměr	s
	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5		
$R_i$ [ $\Omega$ ]	1,42E+15	3,09E+15	2,23E+15	2,48E+15	1,36E+15	<b>2,12E+15</b>	6,56E+14
$p_{il}$ [-]	3,32	3,53	3,53	3,58	3,42	<b>3,48</b>	0,09
$p_{i10}$ [-]	7,86	9,64	9,53	10,18	8,47	<b>9,14</b>	0,85
$\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	1,12E+18	2,34E+18	1,61E+18	1,81E+18	1,06E+18	<b>1,59E+18</b>	4,70E+17

## Měření ztrátového činitele v závislosti na teplotě

## Nanojíl B (1 %)

$t_d$ [ $^{\circ}C$ ]	Měření č.1	Měření č.2	Měření č.3	Měření č.4	Měření č.5	Průměr	s
23	0,00463	0,00556	0,00408	0,00268	0,00627	<b>0,00464</b>	0,00124
30	0,011	0,012	0,00817	0,00451	0,00996	<b>0,00913</b>	0,00263
40	0,0238	0,0192	0,0208	0,0136	0,02	<b>0,01948</b>	0,00333
50	0,0267	0,0224	0,0273	0,0216	0,0285	<b>0,02530</b>	0,00277
60	0,019	0,0152	0,02	0,022	0,0205	<b>0,01934</b>	0,00229
70	0,0112	0,0094	0,0126	0,0145	0,0121	<b>0,01196</b>	0,00167
80	0,00676	0,00592	0,00786	0,00964	0,0073	<b>0,00750</b>	0,00125

## Nanojíl B (2 %)

$t_d$ [ $^{\circ}C$ ]	Měření č.1	Měření č.2	Měření č.3	Měření č.4	Měření č.5	Průměr	s
23	0,0174	0,0165	0,0158	0,0165	0,0192	<b>0,01708</b>	0,00118
30	0,0279	0,0265	0,0247	0,0271	0,0257	<b>0,02638</b>	0,00111
40	0,0275	0,0267	0,0253	0,029	0,0343	<b>0,02856</b>	0,00311
50	0,0187	0,0189	0,0177	0,0192	0,0267	<b>0,02024</b>	0,00327
60	0,012	0,0107	0,0107	0,0112	0,0156	<b>0,01204</b>	0,00184
70	0,00838	0,0081	0,00754	0,00811	0,0113	<b>0,00869</b>	0,00134
80	0,00646	0,00627	0,00599	0,00648	0,00858	<b>0,00676</b>	0,00093

## Nanojíl B.2 (3 %)

$t_d$ [ $^{\circ}C$ ]	Měření č.1	Měření č.2	Měření č.3	Měření č.4	Měření č.5	Průměr	s
23	0,0027	0,00466	0,00957	0,00532	0,0041	<b>0,00527</b>	0,00232
30	0,00477	0,00769	0,0146	0,00933	0,00666	<b>0,00861</b>	0,00334
40	0,0105	0,014	0,0223	0,0216	0,0172	<b>0,01712</b>	0,00448
50	0,0137	0,0172	0,0244	0,0303	0,0225	<b>0,02162</b>	0,00576
60	0,0133	0,0164	0,0233	0,0315	0,0213	<b>0,02116</b>	0,00626
70	0,012	0,0153	0,0224	0,0302	0,0198	<b>0,01994</b>	0,00626
80	0,011	0,0147	0,0223	0,0297	0,0189	<b>0,01932</b>	0,00644

## Nanojíl B (4 %)

$t_d$ [°C]	Měření č.1	Měření č.2	Měření č.3	Měření č.4	Měření č.5	Průměr	s
23	0,0312	0,0331	0,0393	0,0353	0,027	<b>0,03318</b>	0,00410
30	0,0427	0,0465	0,0591	0,0518	0,037	<b>0,04742</b>	0,00758
40	0,038	0,0437	0,0583	0,057	0,041	<b>0,04760</b>	0,00841
50	0,0281	0,0328	0,0463	0,0428	0,0293	<b>0,03586</b>	0,00735
60	0,0251	0,0287	0,0441	0,0377	0,0226	<b>0,03164</b>	0,00806
70	0,0244	0,0271	0,0443	0,037	0,0207	<b>0,03070</b>	0,00869
80	0,0227	0,025	0,0404	0,0333	0,0191	<b>0,02810</b>	0,00772

## Nanojíl B (5 %)

$t_d$ [°C]	Měření č.1	Měření č.2	Měření č.3	Měření č.4	Měření č.5	Průměr	s
23	0,0385	0,0404	0,0342	0,0371	0,0369	<b>0,03742</b>	0,00204
30	0,056	0,0544	0,0466	0,0481	0,0465	<b>0,05032</b>	0,00406
40	0,0483	0,0501	0,039	0,0466	0,0543	<b>0,04766</b>	0,00503
50	0,0412	0,0383	0,0306	0,0334	0,0413	<b>0,03696</b>	0,00428
60	0,0432	0,0377	0,029	0,0313	0,0387	<b>0,03598</b>	0,00516
70	0,0464	0,0393	0,0288	0,032	0,0416	<b>0,03762</b>	0,00641
80	0,0462	0,0375	0,0264	0,0299	0,0437	<b>0,03674</b>	0,00764

## LLDPE (0 %)

$t_d$ [°C]	Měření č.1	Měření č.2	Měření č.3	Měření č.4	Měření č.5	Průměr	s
23	0,00012	0,00017	0,0001	0,00011	0,00015	<b>0,00013</b>	0,00003
30	0,00012	0,00022	0,00023	0,00013	0,00013	<b>0,00017</b>	0,00005
40	0,00012	0,00023	0,0002	0,00013	0,00013	<b>0,00016</b>	0,00004
50	0,00012	0,00023	0,00022	0,00013	0,00015	<b>0,00017</b>	0,00005
60	0,00014	0,00026	0,00023	0,00014	0,00016	<b>0,00019</b>	0,00005
70	0,00014	0,00029	0,00025	0,00015	0,00018	<b>0,00020</b>	0,00006
80	0,00017	0,00031	0,00026	0,00018	0,0002	<b>0,00022</b>	0,00005

## Měření elektrické pevnosti

### Nanojíl B (1 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
U <sub>p</sub> [kV]	24,59	22,16	22,6	23,64	22,79		
d [mm]	0,290	0,276	0,275	0,301	0,290		
E <sub>p</sub> [kV/mm]	84,73	80,35	82,18	78,59	78,48	<b>80,87</b>	2,36

### Nanojíl B (2 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
U <sub>p</sub> [kV]	26,02	23,19	25,6	22,7	25,3		
d [mm]	0,317	0,289	0,307	0,296	0,315		
E <sub>p</sub> [kV/mm]	82,19	80,19	83,39	76,69	80,37	<b>80,56</b>	2,27

### Nanojíl B.2 (3 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
U <sub>p</sub> [kV]	20,54	22,48	22,74	23,62	19,37		
d [mm]	0,2558	0,2578	0,2512	0,2614	0,2586		
E <sub>p</sub> [kV/mm]	80,30	87,20	90,53	90,36	74,90	<b>84,66</b>	6,12

### Nanojíl B (4 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
U <sub>p</sub> [kV]	22,84	25,4	27,43	25,55	25,17		
d [mm]	0,323	0,292	0,315	0,280	0,316		
E <sub>p</sub> [kV/mm]	70,71	86,87	87,08	91,38	79,70	<b>83,15</b>	7,26

### Nanojíl B (5 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
U <sub>p</sub> [kV]	25,39	25,21	24,61	22,62	26,35		
d [mm]	0,314	0,287	0,298	0,297	0,305		
E <sub>p</sub> [kV/mm]	80,96	87,72	82,58	76,16	86,39	<b>82,76</b>	4,11

### LLDPE (0 %)

č. měření	1	2	3	4	5	Průměr	s
U <sub>p</sub> [kV]	22,09	21,27	22,21	21,29	21,36		
d [mm]	0,355	0,366	0,337	0,343	0,366		
E <sub>p</sub> [kV/mm]	62,23	58,11	65,91	62,07	58,36	<b>61,34</b>	2,88

## Měření mechanických vlastností

### Nanojíl B (1 %)

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>m</sub> [Mpa]	24,86	26,22	22,74	24,58	24,95	23,3	25,18	25,3	23,69	21,5
A [%]	614,78	651,15	542,36	582,82	630	562,95	625,16	602,81	586,07	534,87

### Nanojíl B (2 %)

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>m</sub> [Mpa]	24,79	24,17	24,19	25,84	20,95	24,42	23,3	23,07	23,95	24,57
A [%]	647,2	600,35	646,5	628,67	571,25	607,91	597,01	579,98	601,98	591,76

### Nanojíl B.2 (3 %)

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>m</sub> [Mpa]	25,52	23,44	23,78	24,1	24,99	19,15	19,33	22,77	22,91	21,82
A [%]	702,86	603,97	634,57	651,24	688,03	494,37	502,75	579,01	598,59	551,99

### Nanojíl B (4 %)

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>m</sub> [Mpa]	22,62	21,12	23,84	22,02	20,38	18,85	19,8	20,93	24,42	21,8
A [%]	556,52	525,54	628,04	537,86	502,7	445,63	488,95	514,9	581,9	533,71

### Nanojíl B (5 %)

č. měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>m</sub> [Mpa]	20,3	20,77	22,59	22,35	23,46	23,62	24,73	24,38	22,22	23,63
A [%]	566,6	514,94	578,79	574,43	574,38	586,65	594,03	590,8	539,59	599,69

### Vyhodnocení

Směs	R <sub>m</sub> [Mpa]	s [Mpa]	A [%]	s [%]
Nanojíl B (1 %)	24,23	1,34	593,3	36,54
Nanojíl B (2 %)	23,93	1,23	607,26	24,61
Nanojíl B.2 (3 %)	22,78	2,04	600,74	67,47
Nanojíl B (4 %)	21,58	1,65	531,58	47,81
Nanojíl B (5 %)	22,81	1,38	571,99	24,93
LLDPE (0 %)	24,24	0,87	555,78	39,08

## Příloha 4 Užiténý vzor

## UŽITNÝ VZOR

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-33162**  
(22) Přihlášeno: **12.12.2016**  
(47) Zapsáno: **14.03.2017**

(11) Číslo dokumentu:

**30 476**

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

*C08L 23/06* (2006.01)  
*C08K 3/20* (2006.01)  
*C08K 3/34* (2006.01)  
*C08K 5/09* (2006.01)

- (73) Majitel:  
Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň, CZ
- (72) Původce:  
prof. Ing. Václav Mentlík, CSc., Plzeň, CZ  
Ing. Ondřej Veselý, Holýšov, CZ
- (74) Zástupce:  
POLÁČEK a kol.  
patentoprávní a známková kancelář, Ing. Jiří  
Poláček, Dominikánská 6, 301 12 Plzeň

- (54) Název užiténého vzoru:  
**Kompozitní izolační materiál na bázi  
polymeru**

CZ 30476 U1

Úřad průmyslového vlastnictví v zápisném řízení nezjišťuje, zda předmět užiténého vzoru  
splňuje podmínky způsobilosti k ochraně podle § 1 zák. č. 478/1992 Sb.

CZ 30476 U1

**Kompozitní izolační materiál na bázi polymeru**Technické řešení

Technické řešení se týká kompozitního izolačního materiálu na bázi polymeru.

Dosavadní stav techniky

5 V oblasti kabelové techniky je v současnosti kladen vysoký důraz na použití speciálních izolačních materiálů, které jsou schopny eliminovat následky požáru. Tento trend je rovněž podporován rozvíjející se legislativou Evropské unie. Na takové izolační materiály jsou kladeny mnohdy protichůdné požadavky z hlediska chování při požáru, izolačních a mechanických vlastností.

10 Polymerní kompozitní materiály jsou progresivní oblastí techniky, kde můžeme sledovat neustálý vývoj nových materiálů. Speciální oblastí, na kterou je v současné době zaměřena značná pozornost odborné veřejnosti jsou tzv. polymerní nanokompozitní materiály. Mluvíme-li o takových materiálech, máme na mysli kompozity, ve kterých má alespoň jedna složka rozměry v řádu nanometrů. Díky tomuto uspořádání kompozitu je možné dosáhnout unikátních vlastností výsledného materiálu, protože v tomto případě roste vliv rozhraní mezi jednotlivými složkami kompozitu na celkové chování materiálu. Výsledné vlastnosti takového kompozitu pak nejsou pouhou  
15 samou vlastností jednotlivých jeho složek, nýbrž je možné dosáhnout vlastností zcela unikátních díky synergickému efektu.

20 Konvenčním řešením se v tomto oboru stalo použití hydroxidů kovů jako aditiv, která zajišťují ohniodolnost výsledných materiálů. Nejpoužívanějšími jsou v tomto směru hydroxid hlinitý, v oboru známý pod zkratkou ATH, následovaný hydroxidem hořečnatým, známý pod zkratkou MDH. Účinnost těchto kompozitů je silně závislá na stupni plnění těmito aditivami, a tak obvyklé plnění je 60 a více procent. Takto vysoký obsah aditiva vede sice k vyhovujícímu chování materiálů během požáru, ale způsobuje problémy při zpracování, instalaci a užívání kabelových tras z důvodu zhoršených mechanických a elektrických vlastností.

25 Montmorillonit je minerál spadající do rozsáhlé skupiny, tzv. jílových minerálů. Je součástí skupiny smektitů. Tato představuje jednu z nejdůležitějších skupin fylosilikátů. Jsou součástí prachu zvířeného ve vzduchu, součástí půd a horninotvorným minerálem. Struktura smektitu je složena ze dvou tetraedrických sítí, které mezi sebou uzavírají jednu dioktaedrickou, nebo trioktaedrickou síť. Podle typu mezivrstevné sítě se rozdělují na dioktaedrické a trioktaedrické smektity.

30 Podstata technického řešení

Technickým řešením je kompozitní izolační materiál na bázi polymeru. Tento materiál obsahuje 93 až 95 % hmotn. lineárního nízkohustotního polyetyleny, 3 až 5 % hmotn. lineárního nízkohustotního polyetyleny modifikovaného maleinanhidridem a 1,8 až 2,2 % hmotn. montmorillonitu, zbytek tvoří aditivum ve formě hydroxidu hlinitého.

35 Výhodou použití uvedeného nanoplňiva v oblasti kabelové techniky je možnost významného snížení obsahu konvenčního retardéru hoření při zachování oheň retardujících vlastností a zlepšení mechanických a elektrických vlastností výsledné směsi.

40 Technické řešení bylo stanoveno na základě dvoufázového experimentu, kdy byl v první fázi stanoven vhodný druh montmorillonitu a ve druhé fázi vhodný stupeň plnění tímto montmorillonitem z hlediska jeho užitečných vlastností popsaných pomocí diagnostického systému.

Dalším výhodným řešením je použití výše uvedené směsi v kombinaci s klasickým retardérem hoření například ATH či MDH, kde se právě příznivě projeví vliv nanoplňiva tím, že je možné snížit míru plnění retardérem hoření.

## CZ 30476 U1

Příklady uskutečnění technického řešení

## Příklad 1

Kompozitní izolační materiál obsahuje 93 % hmotn. matrice lineárního nízkohustotního polyetyleny (LLDPE), 5 % hmotn. kompatibilizátoru - lineárního nízkohustotního polyetyleny (LLPE) modifikovaného maleinhydridem, 2 % hmotn. vysoce čistého povrchově modifikovaného montmorillonitu a stopové množství konvenčního aditiva ve formě hydroxidu hlinitého (ATH).

Použitá matrice je v tomto příkladném provedení tepelně stabilizovaný komerčně dostupný lineární nízkohustotní polyetylen. Kompatibilizátorem je v tomto příkladném provedení lineární nízkohustotní polyetylen modifikovaný maleinhydridem tj. anhydridem kyseliny maleinové. Povrchově modifikovaným montmorillonitem je v tomto příkladném provedení vysoce čistý montmorillonit, jehož povrchová úprava je provedena na základě kvarterní amoniové chemie.

Vybrané parametry výsledné směsi důležité pro její užitnou hodnotu jsou uvedeny v Tab. 1.

Pevnost v tahu $R_m$ [MPa]	23,93
Tažnost A [%]	607,26
Vnitřní odpor $R_i$ [ $\Omega$ ]	$1,33 \cdot 10^{16}$
Rezistivita $\rho$ [ $\Omega \cdot m$ ]	$9,61 \cdot 10^{18}$
Ztrátový činitel $tg$ [-]	$6,8 \cdot 10^{-3}$
Elektrická pevnost $E_p$ [kV/mm]	80,56

Tab. 1

## Příklad 2

Kompozitní izolační materiál obsahující 53 % hmotn. matrice lineárního nízkohustotního polyetyleny (LLDPE), 40 % hmotn. konvenčního aditiva ve formě hydroxidu hlinitého (ATH), 5 % hmotn. kompatibilizátoru ve formě lineárního nízkohustotního polyetyleny (LLPE) a 2 % hmotn. vysoce čistého montmorillonitu povrchově modifikovaného pomocí kvarterní amoniové chemie.

Takto definovaná směs je vhodná pro další použití v kabelovém průmyslu a využívá synergického působení konvenčního retardéru hoření a montmorillonitu ve formě nanoplniva.

Průmyslová využitelnost

Technické řešení je uplatnitelné zejména v elektrotechnice, konkrétně do oblasti konstrukce kabelů, vodičů či izolátorů.



CZ 30476 U1

**NÁROKY NA OCHRANU**

1. Kompozitní izolační materiál na bázi polymeru, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje 53 až 93 % hmotn. lineárního nízkohustotního polyetyleny, 3 až 5 % hmotn. lineárního nízkohustotního polyetyleny modifikovaného maleinhydridem, 1,8 až 2,2 % hmotn. montmorillonitu, zbytek tvoří aditivum ve formě hydroxidu hlinitého.

---

Konec dokumentu

---