

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta elektrotechnická

Katedra technologií a měření

# **DISERTAČNÍ PRÁCE**

**Nanomateriály pro elektrotechniku**

Plzeň, 2017

**Ing. Lukáš Harvánek**

Fakulta elektrotechnická

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor  
v oboru

Elektrotechnika

**Ing. Lukáš Harvánek**

**Nanomateriály pro elektrotechniku**

*Školitel: prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.*

*Datum státní zkoušky: 27. 6. 2014*

*Datum odevzdání práce: 5. 5. 2017*

V Plzni, 2017

## **Prohlášení o duševním vlastnictví**

Tímto předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci na téma „Nanomateriály pro elektrotechniku“ zpracovanou během doktorského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně s použitím literatury a zdrojů uvedených v seznamu na konci této práce.

V Plzni, 3.5.2017

Ing. Lukáš Harvánek

.....

## **Poděkování**

Zejména bych rád poděkoval svému školiteli prof. Ing. Václavovi Mentlíkovi, CSc. za jeho trpělivost a čas, který mi věnoval během celého doktorského studia a za systematické vedení, rady a konzultace při zpracování práce. Dále děkuji za umožnění ročního studia na Brunel University v Londýně a půlroční studium na Beijing Institute of Technology v Číně.

Mé další poděkování patří Jaroslavu Bartoňovi za pomoc při realizaci experimentální části a celému kolektivu pod vedením prof. Václava Mentlíka, CSc. a doc. Pavla Trnky, Ph.D. Stejně jako ostatním kolegům a kolegyním z Oddělení elektrotechnologie na Katedře technologií a měření za rady a pomoc při zpracování.

V neposlední řadě bych rád poděkoval RNDr. Liboru Matějkovi, DSc. a Mgr. Sergii Ponyrko z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR za pomoc při přípravě prvních vyráběných vzorků a konzultace z oblasti chemie.

Rovněž bych rád vyjádřil obrovskou vděčnost celé své rodině a svým blízkým za dlouhodobou podporu během studia, a to především svým rodičům a přítelkyni.

**Nanomateriály pro elektrotechniku**

Největšími výhodami pevných polymerních dielektrik pro vysokonapěťové účely jsou zejména jejich elektrické a fyzikální vlastnosti. Proto hlavní myšlenkou a zaměřením této práce je posouzení, zda nanotechnologie může zlepšit elektrické vlastnosti stávajících izolačních materiálů a do jaké míry. Shrnutá vědecká činnost v předkládané disertační práci vznikla ve snaze vytvořit nový komplexní polymerní nanokompozit pro vysokonapěťovou izolační techniku. Výzkum se zaměřuje na návrh, posouzení a výrobu nového dielektrického materiálu.

Epoxidová pryskyřice, která je nejběžnějším polymerem ve vysokonapěťové elektroizolační technice, je použita jako jedna ze složek pro vytvoření nového elektroizolačního nanokompozitu. Za účelem zlepšení elektrických vlastností a modifikace epoxidové pryskyřice jsou implementována nanoplňiva do stávajícího polymerního základu. Byly vytvořeny 3 typy nanokompozitů, které obsahují různé druhy epoxidových pryskyřic, a to jak průmyslově používané (EpoxyLite<sup>®</sup> 220 TSA), tak i pouze experimentálně používané (DGEBA). Další odlišností jsou různé koncentrace hydrofobní nanosiliky (nanočástic), různé druhy nanovláknin (polyamid a polyimid) a různé metody výroby (sol-gel proces, mechanické míchání).

Správná dispergace nanočástic je nejdůležitějším faktorem pro konečné vlastnosti nanokompozitu, proto byl stanoven přesný postup výroby vzorků, který zahrnuje i návrh a sestavení formy. Příprava takového nanokompozitu nebyla jednoduchá a v průmyslových aplikacích bude třeba věnovat této problematice zvláštní pozornost. V našem případě dobrá a stabilní dispergace částic v polymerní směsi byla docílena mechanickým mícháním a ultrazvukovými vibracemi.

Pro získání relevantních informací byly stanoveny parametry a diagnostický systém pro ověřování nových materiálů obsahující jak elektrické a strukturální, tak i mechanické měřicí metody. Z výsledků měření byly vzniklé anomálie dielektrických vlastností nanokompozitu vysvětleny pomocí rozhraní mezi polymerním základem a plnivem a jejich vlivu na makroskopické vlastnosti kompozitu.

Měření na nově vzniklých nanokompozitech prokázalo, že modifikace epoxidové pryskyřice nanočásticemi zlepšují v některých případech fyzikální vlastnosti nanokompozitů a nanovlákniny mají tendenci se chovat jako bariéra a zvyšovat elektrickou pevnost.

## **Nanomaterials for electrotechnic**

The biggest advantages of using solid polymer dielectric materials for high voltage devices are specifically their electrical and physical properties. For this reason, the main idea and goal of this study is to assess to what extent nanotechnology can improve the electrical properties of existing insulation materials. This work's overview of scientific activities was created in an effort to create a comprehensive new polymer nanocomposites using high voltage insulation technology.

Epoxy resin, which is most common in the high polymer electro technique is used as one of the components to create a new electrical insulating nanocomposite. In order to improve the electrical properties and the modification of epoxy resins, nanofillers are injected into existing polymer base. Three types of nanocomposites were created containing various kinds of epoxy resins, namely two resins, the industrially used (EpoxyLite<sup>®</sup> 220 TSA) and the experimental (DGEBA). Other differences include various concentrations of hydrophobic nano-(nanoparticles), different nanofabrics (polyamide and polyimide), and various production methods (sol-gel process, mechanical stirring).

Proper dispersion of nanoparticles is the most important factor for the final properties of the nanocomposite, so it was determined the exact process of production samples, which also includes designing and building forms. The preparation of such nanocomposite was not easy, and industrial applications will need to pay special attention to this issue. In our case, a good and stable dispersion of the particles in the polymer blend was achieved by mechanical stirring and ultrasonic vibration.

To obtain information, a diagnostic system for testing new materials were set with parameters containing electrical, structural, and mechanical measurement methods. The measuring results caused anomalies to occur in the dielectric properties of the nanocomposite, which is explained by the interface between the polymeric base and a filler, as well as their effect on macroscopic properties of the composite.

Measurements on newly formed nanocomposites showed that modification of the epoxy resin nanoparticles improve the physical properties of nanocomposites in certain cases and the nanofabric tends to act as a barrier and increase dielectric strength.

## Nanomaterialien für die Elektrotechnik

Die größten Vorteile der festen Polymer-Dielektrika für Hochspannungszwecke sind vor allem deren elektrischen und physikalischen Eigenschaften. Der Hauptgedanke dieser Arbeit ist die Beurteilung, ob die Nanotechnologie die elektrischen Eigenschaften der bestehenden Isoliermaterialien verbessern kann und in welchem Maße. Die zusammengefasste wissenschaftliche Tätigkeit in der vorgelegten Dissertationsarbeit entstand in der Bemühung, einen neuen komplexen Polymernanokomposit zu bilden, wobei die Hochspannungsisoliertechnik genutzt wurde. Die Forschung dient der Vorbereitung, Beurteilung und Herstellung von einem neuen dielektrischen Material.

Das Epoxidharz, das eines des üblichsten Polymers in der Hochspannungsisoliertechnik ist, wird als eines der Bestandteile für die Schaffung eines neuen elektroisolierten Nanokompositums benutzt. Um die elektrischen Eigenschaften und Modifikationen des Epoxidharzes zu verbessern, sind die Nanofüllstoffe in der bestehenden Polymerbasis implementiert. Es wurden 3 Typen von Nanokompositen geschaffen, die unterschiedliche Sorten des Epoxidharzes beinhalten, die in der Industrie benutzt werden (EpoxyLite<sup>®</sup> 220 TSA), sowie jene, die nur experimental benutzt werden (DGEBA). Die nächsten Unterschiede sind verschiedene Konzentrationen der Hydrophobnanosilika (Nanopartikel), verschiedene Sorten der Nanofasern (Polyamid und Polyimid) und verschiedene Methoden der Herstellung (Sol-Gel Prozess, mechanische Mischung).

Die richtige Dispersion der Nanopartikel ist einer der wichtigsten Faktoren für die Endeneigenschaften des Nanokomposits. Deswegen wurde eine genaue Vorgehensweise zur Herstellung der Muster bestimmt, welche die Zusammensetzung des Werkzeuges beinhaltet. Die Vorbereitung eines solchen Komposits war nicht einfach und bei industriellen Applikationen ist es nötig, dieser Problematik besondere Aufmerksamkeit zu widmen. In unserem Fall wurde eine gute und stabile Dispergierung der Partikel in einem Polymergemisch durch mechanisches Mischen und Ultraschallvibrationen erzielt.

Für die Gewinnung von aussagekräftigen Informationen wurden Parameter und diagnostische Systeme zur Überprüfung der neuen Materialien bestimmt. Diese beinhalten sowohl elektrische und strukturelle als auch mechanische Messmethoden. Aufgrund der Ergebnisse wurden die entstehenden Anomalien der dielektrischen Eigenschaften von Nanokomposit mittels Schnittstelle zwischen Polymerbasis und Füllstoff und deren Einfluss auf makroskopischen Kompositeigenschaften erklärt.

Die Messung der neu entstehenden Nanokompositen hat bewiesen, dass die Modifikationen des Epoxidharzes durch Nanopartikel in manchen Fällen die physikalischen Eigenschaften der Nanokompositen verbessern und die Nanofasern die Tendenz haben, sich als Barriere zu verhalten und die elektrische Festigkeit zu erhöhen.

# OBSAH

<b>Seznam symbolů .....</b>	<b>9</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>11</b>
<b>1 Představení problematiky .....</b>	<b>13</b>
1.1 NANOTECHNOLOGIE A NANOMATERIÁLY .....	13
1.2 KOMPOZITY .....	15
1.2.1 Částicové kompozity.....	17
1.2.2 Vlákňové kompozity.....	18
1.2.3 Matrice - pojivo.....	19
1.3 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ .....	20
<b>2 Vývoj nanodielektrik a současná situace v elektrotechnice .....</b>	<b>23</b>
2.1 SOUČASNĚ POUŽÍVANÉ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY V EIS .....	26
2.2 PŘEHLED IZOLAČNÍCH MATERIÁLŮ NAsAZENÝCH V PRAXI.....	27
<b>3 Cíle práce .....</b>	<b>29</b>
<b>4 Diagnostika pevných dielektrik.....</b>	<b>32</b>
4.1 FENOMENOLOGICKÝ PŘÍSTUP .....	32
4.1.1 Absorpční a resorpční charakteristiky .....	33
4.1.2 Měření ztrátového činitele a relativní permitivity.....	35
4.1.3 Elektrická pevnost $E_p$ .....	38
4.2 STRUKTURÁLNÍ PŘÍSTUP .....	39
4.2.1 Termogravimetrie (TGA).....	40
4.2.2 Dynamická mechanická analýza (DMA).....	41
<b>5 Experiment .....</b>	<b>43</b>
5.1 POUŽITÉ PRYSKYŘICE A PLNIVA .....	44
<b>6 Nanokompozit TEOS .....</b>	<b>51</b>
6.1 PRVNÍ FÁZE .....	52
6.2 DRUHÁ FÁZE .....	56
<b>7 Komplexní nanokompozit DGEBA .....</b>	<b>61</b>
7.1 VÝROBNÍ PROCES.....	62
7.2 VÝSLEDKY A DISKUZE .....	66
7.3 TERMOMECHANICKÉ VLASTNOSTI A TEPELNÁ STABILITA .....	72
7.4 SHRNU TÍ .....	74



---

<b>8 Nanokompozit Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA .....</b>	<b>75</b>
8.1 VÝROBNÍ PROCES.....	75
8.2 PRŮBĚH MĚŘENÍ A PŘEHLED VZORKŮ.....	77
8.3 SHRNU TÍ .....	83
<b>9 Porovnání nanokompozitů s běžně používanými izolanty .....</b>	<b>84</b>
<b>10 Přínos disertační práce.....</b>	<b>87</b>
<b>11 Závěr .....</b>	<b>90</b>
<b>Publikační činnost autora.....</b>	<b>97</b>
<b>Přílohy .....</b>	<b>102</b>

## Seznam symbolů

C	[F]	kapacita
d	[mm]	tloušťka zkušební vzorku
E	[V·m <sup>-1</sup> ]	intenzita elektrického pole
E <sub>p</sub>	[kV·mm <sup>-1</sup> ]	elektrická pevnost
f	[Hz]	frekvence
G	[MPa]	modul pružnosti ve smyku
G'	[MPa]	elastický modul ve smyku
G''	[MPa]	ztrátový modul ve smyku
I	[A]	elektrický proud
i <sub>1</sub>	[A]	absorpční proud v 1. minutě od připojení napětí
i <sub>10</sub>	[A]	absorpční proud v 10. minutě od připojení napětí
i <sub>15</sub>	[A]	absorpční proud v 15. vteřině od připojení napětí
i <sub>60</sub>	[A]	absorpční proud v 60. vteřině od připojení napětí
m	[kg]	hmotnost
M <sub>m</sub>	[kg·mol <sup>-1</sup> ]	molární hmotnost
n	[-]	koeficient
P	[g/cm <sup>3</sup> ]	hustota
p <sub>i1</sub>	[-]	jednominutový polarizační index
p <sub>i10</sub>	[-]	desetiminutový polarizační index
R	[Ω]	odpor
R <sub>i</sub>	[Ω]	izolační odpor
r	[m]	rádus
T	[°C]	teplota
t	[h]	čas
T <sub>g</sub>	[°C]	teplota skelného přechodu
tg δ	[-]	ztrátový činitel
U	[V]	napětí
U <sub>pr</sub>	[V]	průrazné napětí
ε <sub>0</sub>	[F·m <sup>-1</sup> ]	permitivita vakua 8,854188·10 <sup>-12</sup> F·m <sup>-1</sup>
ε <sub>r</sub>	[-]	relativní permitivita
ρ <sub>v</sub>	[Ω·m]	vnitřní rezistivita

$\sigma$	[-]	směrodatná odchylka
()		čísla matematických rovnic
[]		čísla citačních odkazů

## Seznam zkratek

DSC		diferenční skenovací kalorimetrie
EP		epoxidová pryskyřice
EIS		elektrický izolační systém
FGE		fenylglycidyl ether
NC		nanocomposite (anglická zkratka)
NI		nulový indikátor
NPA		nanovláknina polyamidu
NPI		nanovláknina polyimidu
SEM		elektronový mikroskop
TGA		termogravimetrická analýza
	% hm.	procentní hmotnostní podíl
	[phr]	počet objemových dílů na sto dílů epoxidové pryskyřice
nm		nanometr ( $10^{-9}$ m)
$\mu\text{m}$		mikrometr ( $10^{-6}$ m)

## Úvod

O málokterých materiálech se dá říci, že jsou tak perspektivní jako kompozity. Zmiňují se o nich téměř všechny obory lidské činnosti - stavebnictví, strojírenství, elektrotechnika i vesmírný výzkum. Kompozity jsou heterogenní vícesložkové materiály složené ze dvou nebo více fází, které se liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Obvykle je jedna fáze v kompozitu spojitá – takovou fázi nazýváme matrice (nosná složka). Druhá složka kompozitu, plnivo, bývá v matici dispergována a tvoří nespojitou fázi.

Ve vysokonapěťové izolační technice se používají tříložkové kompozity. Epoxidová, polyesterová nebo silikonová matrice obsahuje jako výztuž obvykle skleněnou tkaninu, PET, PEN nebo polyimidovou fólii a další složkou je rekonstruovaná slída. Elektrické vlastnosti této skupiny materiálů lze charakterizovat vnitřní rezistivitou  $\rho_v$  řádu  $10^{13} \Omega \cdot m$ , ztrátovým činitelem  $\text{tg } \delta = 0,015$  a elektrickou pevností  $E_p = 35 \text{ kV/mm}$ .

Kompozity jsou charakteristické synergickým efektem, kdy výsledný materiál má výrazně lepší vlastnosti, než je algebraický součet jednotlivých složek samotných. Při porovnání mechanických vlastností předčí v mnoha případech i kovy. U zmíněného materiálu je možné ovlivňovat jeho vlastnosti modifikací jednotlivých složek či přidáním dalších. Přidání plniva se využívá například pro zvýšení tepelné nebo elektrické vodivosti. Plnivo je obvykle částicové. Například pro zvýšení elektrické pevnosti se využívá slídový papír, který je ve výrobním procesu prosycen pryskyřicí a připevněn na skleněnou nosnou tkaninu. Takto vzniklý kompozit kombinuje výhody vysoké mechanické pevnosti skleněných vláken a vysoké elektrické pevnosti slídy, kdy jednotlivé složky by samostatně nebyly použitelné.

Nevýhodou kompozitů je nehomogenní struktura, která ovšem vychází ze samotného principu těchto materiálů. Způsobuje materiálové defekty, které se v průběhu provozování materiálu zvětšují, a mohou tak limitovat životnost celého zařízení. Klíčem k řešení tohoto problému je zmenšování rozměrů jednotlivých složek (plniva). Je také dokázáno, že zlepšení jedné vlastnosti u směsí polymerů a polymerních kompozitů často vede ke zhoršení vlastnosti jiné. Příkladem je přídavek elastomeru do skelného polymeru, který sice zlepší rázovou houževnatost, ale zhorší tuhost a tepelné vlastnosti systému – pokles teploty skelného přechodu  $T_g$ .

Velmi slibnými jsou v této spojitosti polymerní nanokompozity, tvořené polymerní maticí a mikrořázově separovaným nanoplínivem, jehož alespoň jeden rozměr spadá do oblasti nanometrů ( $10^{-9} \text{ m}$ ). Odtud je odvozen používaný název těchto materiálů. Nanoplňiva umožňují v optimálním případě současné zlepšení několika vlastností bez snížení některé

z klíčových vlastností, a to přídavkem jen několika jednotek procentního hmotnostního podílu. Zásadním aspektem jejich aplikace je homogenní dispergace do polymerní matrice. Je ovšem nutné si uvědomit, že snížení rozměrů nanoplňiva pod hranici 100 nm s sebou přináší nové mechanismy vzájemného působení složek. Důležitou roli hraje interakce mezi složkami polymer - nanoplňivo a vznikající mezifáze.

Pro využití polymerních nanokompozitů v oblasti nanodielektrik se studují systémy s různými polymerními matricemi a nanoplňivy. Nejčastěji užívanými polymery jsou matrice na bázi epoxidů nebo polyolefinů. Používají se však i termoplasty jako polystyren, polyamid, atd. Termoplastické nanokompozity jsou snáze zpracovatelné a lze je recyklovat, avšak z hlediska mechanických a tepelných vlastností, jakož i odolnosti vůči agresivnímu prostředí, se obvykle preferují nanokompozity na bázi epoxidů. Co se týče nanoplňiv, nejvíce pozornosti je věnováno vrstevnatým silikátům (jíly) a anorganickým oxidům ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ). Diskutovanou možností je též aplikace malého množství nanočástic do stávajících (mikro-) kompozitních systémů s cílem modifikovat jejich vlastnosti pro konkrétní aplikaci.

Výzkum polymerních nanokompozitů se dotýká širokého materiálového spektra. Umožňuje navrhovat nové konstrukce s dříve běžnými hmotami nerealizované. Nové nanokompozity přinášejí další nové a překvapivé vlastnosti. Proto se i tato disertační práce zabývá vývojem nového elektroizolačního nanokompozitu bez anorganické složky s lepšími vlastnostmi ve srovnání se stávajícími používanými elektroizolanty.

# 1

## Představení problematiky

### 1.1 Nanotechnologie a nanomateriály

Podstata vyplývá z předpony **nano-**. Nano pochází z řeckého slova νανος (nanos) znamenající termíny jako malost, drobnost, trpasličtí. Značí se písmenem n a představuje předponu soustavy SI, která vyjadřuje jednu miliardtinu ( $10^{-9}$ ) základní jednotky.

Pro nanosvět jsou důležité rozměry. Základní jednotkou délky je metr (m), jedna miliardtina metru je jeden nanometr ( $1 \text{ nm} = 0,000\,000\,001 \text{ m} = 10^{-9} \text{ m}$ ). [1]

Definice pojmu **nanotechnologie** se v jednotlivých vědeckých oborech u různých autorů liší. Níže je vybráno několik širších pojetí.

**Nanotechnologie** je studium o použití materiálů, zařízení a systémů o rozměrech řádově nanometrů.

**Nanotechnologie** je populární termín pro vytváření a využití funkčních struktur s minimálně jedním charakteristickým rozměrem měřeným v nanometrech.

**Nanotechnologii** si lze představit jako vřezahrnující popis aktivit na úrovni atomů a molekul, které mají uplatnění v reálném světě. [2]

Nanotechnologickou, inženýrskou a technologickou komisí (National Nanotechnology Initiative strategic plan) je **nanotechnologie** definována takto:

**Nanotechnologie** je porozumění a kontrola nad hmotou o rozměrech zhruba od 1 do 100 nanometrů, kde unikátní jevy umožňují nová využití. Nanometr je jedna miliardtina metru. Nanotechnologie zahrnuje snímání, měření, modelování a manipulaci s hmotou v těchto rozměrech. [2]

**Nanomateriály** se vyznačují následujícími společnými znaky:

- a) Stavebními jednotkami jsou nanočástice s definovanými vlastnostmi: rozměry, tvarem, atomovou strukturou, krystalinitou, mezifázovým rozhraním, homogenním/heterogenním složením a chemickým složením. Rozměry jsou limitovány v oblasti od molekul k pevným částicím menším než 100 nm. Vlivem malých rozměrů v některých případech počet povrchových atomů převyšuje počet atomů ve vnitřním objemu.
- b) Tyto stavební jednotky jsou uspořádané v makroskopických multi-klastrových materiálech s velmi různorodým topologickým pořádkem. Chemicky identické částice mohou být těsně uspořádány a kompaktovány za vzniku hranic zrn. Částice mohou být oddělené nebo spojené koalescencí nebo podložkou a mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy či vrstvy.
- c) Stavební jednotky a jejich topologie mohou sloužit pro vytváření rozměrnějších materiálů vhodných pro technické aplikace. [2]

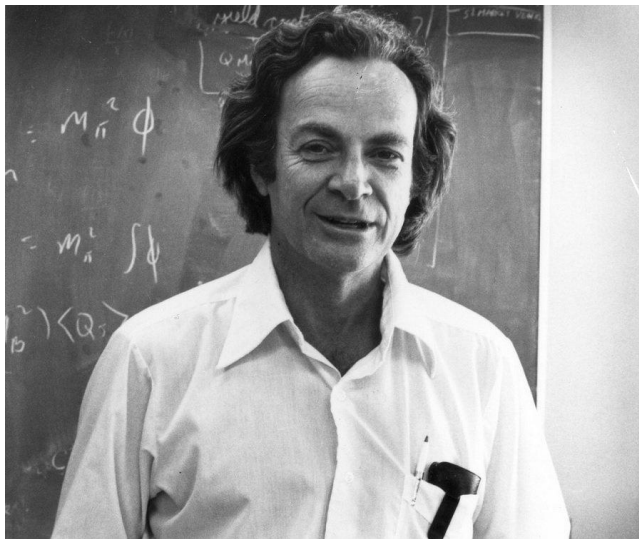
## Historie nanotechnologie

Není zcela jasné, kdy lidé začali poprvé využívat vlastností materiálů, které obsahovaly částice v řádu nanometrů. Již ve 4. st. n. l. byl vyroben římskými sklenáři pohár nazývaný jako *Lycurgský*, který je dnes umístěn v Britském muzeu v Londýně. Bylo zjištěno, že onen pohár je vytvořen ze skla obsahujícího stříbrné a zlaté nanočástice mající vliv na změnu barvy poháru při vložení světelného zdroje dovnitř nádoby. Je zcela možné, že již při budování sakrálních staveb si skláři jasně uvědomovali tuto skutečnost a záměrně se skly, obsahujícími nanočástice, tvořili barevné efekty mozaiky, aniž by věděli něco o nanostrukturách a nanotechnologiích. [3], [12]

## Nejznámější průkopníci nanotechnologie

Jako první průkopník považovaný za zvěstovatele nanotechnologie, který poukázal na oblast

„nanosvěta“, byl **Richard Philips Feynman** (Obr. 1). Tento americký fyzik přednesl a nastínil svou vizi v prosinci roku 1959 dnes již na legendární přednášce s názvem „There's Plenty of Room at the Bottom“ („Tam dole je spousta místa“). Jeho přednes pojednával o možnosti manipulace s objekty o nepatrných rozměrech. Tím jako první člověk v historii nastínil základy nanovědy a předpověděl možnost vytváření syntetických konstrukcí na molekulární úrovni. Neuvedl, jak se této problematice zhostit, ale přenechal ji jiným, kteří ji dovedli takřka po 40 letech do současného stavu i přes počáteční skepse vědecké komunity. [4], [7]



**Obr. 1:** Richard Philips Feynman (vlevo), Kim Eric Drexler (vpravo); (převzato z [4], [8])

Feynmanovy myšlenky byly popularizovány v 80. a 90. letech zejména díky **Kim Eric Drexlerovi** (viz Obr. 1) v jeho knihách - „Engines of Creation: The coming Era of Technology“ („Stroje stvoření: Nástup éry nanotechnologie“), 1986. V této knize autor popsal nanotechnologickou revoluci a svět, který je tvořen neuvěřitelně malými stroječky - nanoroboty podobným živým organismům, přičemž se jejich velikost bude pohybovat na molekulární úrovni. [7], [8]

## 1.2 Kompozity

Obecně lze říci, že kompozitní materiály jsou heterogenní systémy složené ze dvou nebo více chemicky a fyzikálně odlišných složek, respektive fází. Tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka se nazývá plnivo, spojitá a obvykle poddanější fáze mající jakousi funkci pojiva výztuže se nazývá matrice. Podle současného chápání pojmu kompozit musí být k zařazení vícefázového materiálu mezi kompozitními materiály splněny následující podmínky:

- podíl výztuže musí být větší než 5%;

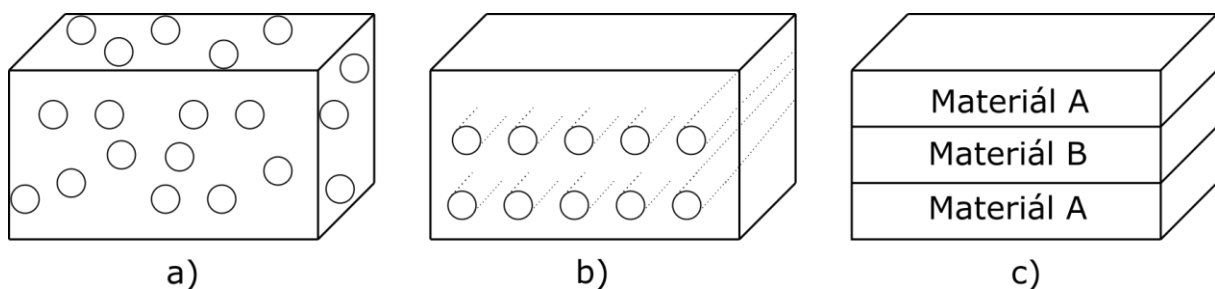


- mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti se liší, výztuž je významně pevnější v tahu a obvykle tužší než matrice;
- kompozit musí být připraven míšením složek. [9]

Nejvýznamnější přednosti kompozitů je tzv. **synergismus**, což znamená, že požadované vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek. To je velmi významná skutečnost vedoucí k získání kvalitativně zcela nových vlastnostem materiálů. [9]

Mezi další výhody kompozitních materiálů patří úspora hmotnosti, z níž vyplývá snadná manipulace a vysoká pevnost v porovnání s vlastní hmotností. Nevýhodou kompozitů je nedostatečná tažnost a vyšší cena. [77]

Obecně můžeme rozdělit kompozity na vláknové, částicové a vrstvené (laminátové) (viz Obr. 2). V této práci se budeme zabývat pouze částicovými a vláknovými kompozity.



**Obr. 2:** Uspořádání komponent uvnitř kompozitu - a) částicový, b) vláknový, c) vrstvený  
(převzato z [6])

Kompozitní materiály mohou obsahovat vyztužující fáze různých rozměrů. Dle tohoto vyjádření rozdělujeme kompozity následovně:

### ***Makrokompozity***

Makrokompozity obsahují výztuž o velikosti příčného rozměru  $10^0$  až  $10^2$  mm a jsou především používány ve stavebnictví (železobeton). [77]

### ***Mikrokompozity***

Mikrokompozity mají v průmyslu největší uplatnění a jejich největší příčné rozměry výztuže (vláken nebo částic) jsou v rozmezí  $10^0$  až  $10^2$   $\mu\text{m}$ . Oproti kovům a jejich slitinám mají mikrokompozitní materiály menší hustotu, a tedy příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tzn., že dosahují velké měrné pevnosti a měrného modulu. Mikrokompozity mají dobrou lomovou houževnatost, zatímco nanokompozity vyšší pevnost a tvrdost. [77]

### ***Nanokompozity***

Nanokompozity jsou kompozitní materiály s polymerní maticí, u kterých se rozměr částicové výztuže pohybuje v jednotkách nm. Vyznačují se mimořádně vysokým zpevňujícím efektem při minimálním obsahu výztuže. Účinně zlepšují vlastnosti zvláště u plastů, a to především tepelnou odolnost, pevnost, tuhost a odolnost proti hoření. Již 3 až 5% nanočásticové výztuže zvyšují odolnost proti tepelné deformaci na úroveň srovnatelnou s polymerem plněným 20 až 30 % standardních minerálních plniv a pevnost v tahu je až o 48 % vyšší. [77]

#### **1.2.1 Částicové kompozity**

Kompozit, jehož plnění může být klasifikováno jako částicové, se nazývá též partikulovaný kompozit. Částice je definována jako nevlákněný útvar a nemá žádný dlouhý rozměr s výjimkou destiček. Vyztužení s dlouhým rozměrem též brzdí růst počátečních trhlin kolmých k vyztužení, které by jinak mohlo vést k lomu, zvláště pak u křehkých matic. Oproti vláknům nejsou částice při zlepšování lomové odolnosti příliš účinné. [6], [10], [77]

Matrice částicových kompozitů je oproti vláknovým kompozitům hlavním nositelem všech podstatných mechanicko-fyzikálních vlastností. Nositelem tuhosti je v tomto případě i polymerní matrice. Princip vyztužení a zpevnění je u částicových kompozitů podstatně odlišný od vláknových kompozitů. Zvýšení tuhosti má u těchto materiálů dva mechanismy. V případě běžných kompozitů je to prostá náhrada částí nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem. Rychlost, s jakou roste modul pružnosti s obsahem plniva, je dán především tvarem a velikostí částic. V případě, že je maximální velikost částic menší než 0,5  $\mu\text{m}$ , se stává primárním efektem. Tento efekt má vliv na modul pružnosti v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a maticí. Daný jev je základem vysokého nárůstu modulu pružnosti. V případě, že velikost částí neklesá pod 0,5  $\mu\text{m}$ , má tento efekt pouze sekundární význam. [6], [10], [77]

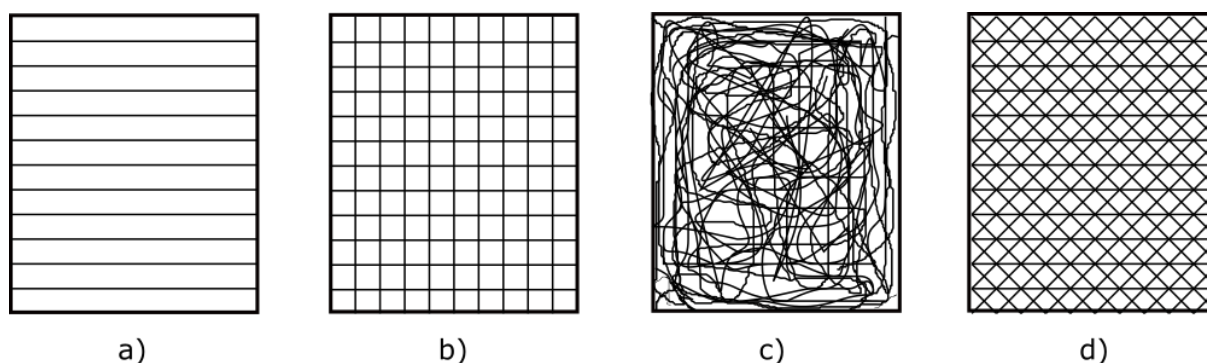
Přídavkem anorganického plniva do matrice se docílí redukce polymeračního smrštění, zvýší se modul pružnosti a sníží se koeficient teplotní roztažnosti. Typ použitého plniva má rozhodující vliv na vlastnosti výsledného materiálu.

Částicová plniva jsou však široce využívána ke zlepšení vlastností matricových materiálů, např. pro úpravu tepelné a elektrické vodivosti, zlepšení chování při zvýšených teplotách, k redukci tření, zvýšení odolnosti vůči opotřebení a otěru, pro zlepšení obrobitelnosti, zvýšení povrchové tvrdosti a k redukci smrštění. [77]

### 1.2.2 Vláknové kompozity

Materiály ve formě vláken se stávají zajímavou skupinou materiálů teprve v kompaktní formě, jako je tomu právě v kompozitech. Kompozitní - vlákny vyztuženými - materiály se skládají jednak z vláken s vysokou měrnou pevností, příp. tuhostí a jednak z rozmanitě úložného materiálu - matrice.

Vláknové výztuže dělíme dle jejich prostorového rozložení. Pro názornou ukázkou slouží Obr. 3, kde a) jednosměrné uspořádání kontinuálních vláken, b) dvouosá orientace, křížově položené jednosměrné prepregy nebo tkanina, c) rohož, nahodilá orientace kontinuálních nebo krátkých vláken (netkaná textilie), d) víceosá výztuž z kontinuálních vláken (sešité jednosměrné vrstvy nebo tkaniny). [77]



**Obr. 3:** Prostorové uspořádání výztuže (převzato z [5])

Nemalou výhodou vláknových kompozitů je možnost měnit jejich elastické vlastnosti a pevnost pouhou změnou prostorového uspořádání výztuže, jejího druhu (rohož, tkanina, atd.), poměru mezi obsahem výztuže a pojiva či technologie výroby. Použitím stejných komponentů (sklo, pryskyřice) můžeme tedy efektivně vyrobit velkou škálu odlišných materiálů. Tato možnost u tradičních materiálů prakticky neexistuje, nebo je velmi omezená. [15], [77]

Vlákna by se měla věnovat zvláštní pozornost, neboť skýtají rozsáhlé možnosti modifikace struktury a vlastností výsledného kompozitu. Velmi důležitý je také návrh tvaru, struktury a délky vláken, protože vnější zatížení se přenáší smykem a smykové napětí roste s délkou vlákna. Dalším ovlivňujícím faktorem je orientace vláken. Spojitá vlákna mohou být uspořádána v jednom směru osy vláken na úkor nízké pevnosti v příčném směru. Tuto nevýhodu lze částečně odstranit skládáním jednosměrných vrstev – vzniká tak dvousměrný laminát. [15], [77]

### 1.2.3 Matrice - pojivo

Pod pojmem matrice se rozumí materiál, kterým je prosycen systém výztuží a partikulárních komponentů tak, že po zpracování vzniká tvarově stálý výrobek. Nově vzniklá surovina se pak nazývá kompozitem.

Je požadována dobrá soudržnost matrice s materiálem vyztužující fáze – dokonalá smáčivost bez chemické reakce na mezifázovém povrchu matrice a výztuže, a často také její nízká hmotnost. V porovnání s vyztužující fází má zpravidla nižší pevnostní vlastnosti a větší plasticitu.

Úkolem matrice je zaručení geometrického tvaru, zavedení a přenos sil a ochrany výztuží (tj. přenos namáhání na výztuže, zajištění geometrické polohy výztuže a tvarové stálosti, ochrana výztuže před vlivy okolí).

Obecně existují dva základní druhy polymerních matic – termoplasty a reaktoplasty (dříve nazývané termosety). Další skupinou, uváděnou v některých zdrojích, jsou elastomery.

Původně se pro výrobu kompozitů používaly pouze vyztužené nenasyčené polyesterové (UP-R) nebo epoxidové (EP-R) pryskyřice. Tyto reaktivní pryskyřice tvoří i dnes většinu kompozitních aplikací. Mají tu přednost, že jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární a většinou při normální teplotě v tekutém stavu. I v případě, že jsou zpracovávány ve formě tavenin, je jejich viskozita nižší než viskozita taveniny termoplastů. Právě důležitým předpokladem je, že matrice musí mít vhodnou viskozitu a povrchové napětí, aby se výztuž smočila úplně a bez bublin. Viskozita reaktivních licích pryskyřic se pohybuje při teplotě zpracování řádově ve stovkách  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , zatímco u termoplastů dosahuje hodnot  $10^3$  až  $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . [9], [77]

Proto se reaktoplasty snadněji zpracovávají, smáčejí a lépe prosycují než výztuže. Energetické nároky na prosycování výztuží jsou ve srovnání s termoplasty nižší, protože zpracování probíhá při podstatně nižších teplotách. Zpracovatelské teploty termoplastů jsou mnohem vyšší a jsou omezeny teplotou rozkladu. Právě jejich viskozita při zpracování je ve srovnání s termosety sto až tisícinásobná. [9], [77]

#### Termoplasty

Hlavními zástupci skupiny termoplastů jsou polystyren (PS), polypropylen (PP), polyetylen (PE), polykarbonát (PC), polyetyléntereftalát (PET), polyamid (PA), polymetylmetakrylát (PMMA) a další. Termoplasty jsou tuhé látky, které měknou a tečou při zvýšení teploty nad jistou hodnotu charakteristickou pro daný polymer. Po ochlazení pod tuto teplotu opět přejdou do pevného skupenství.

Charakteristickým strukturním znakem termoplastů jsou velmi dlouhé molekuly (makromolekuly) vytvořené opakováním stejných strukturních jednotek (několik tisíc až několik milionů). Z toho důvodu bývá tento typ makromolekul označován jako polymer. Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Vzájemná chemická vazba makromolekul není pevná, nejčastěji je tvořena Van der Waalsovými interakcemi, vodíkovými můstky apod. [6], [77]

### **Reaktoplasty**

Reaktivní pryskyřice tvoří skupinu reaktoplastů nejčastěji používanou při výrobě kompozitů. Jsou to kapalné nebo tavitelné pryskyřice, které se buď samostatně, nebo za pomoci jiných složek - tvrdidel, tj. iniciátoru, katalyzátoru, urychlovačů, aldehydů (fenolů) apod. - vytvrzují polyadici nebo polymeraci bez odštěpení těkavých složek (ČSN 64 2001). [9], [77]

Mezi nejdůležitější typy reaktivních pryskyřic patří:

- Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)
- Vinylesterová (VE) nebo fenakrylátové (PFA) pryskyřice
- Epoxidové pryskyřice (EP)
- Fenolické pryskyřice (FE)
- Metakrylátová pryskyřice (MA)
- Izokyanátová pryskyřice

Reaktivní pryskyřice se vytvrzují smícháním s tvrdidly. Mezi nejdůležitější tvrdidla patří iniciátory a urychlovače, ale také aldehydy.

Tvrdidla jsou sloučeniny, které iniciují katalyticky polymerizaci pryskyřic MA, UP, VE nebo FE, příp. ovlivňují vytvrzování v průběhu polyadice epoxidových (EP) nebo izokyanátových pryskyřic.

Urychlovače jsou látky, které pokud jsou přidány v malém množství, urychlují síťovací reakci.

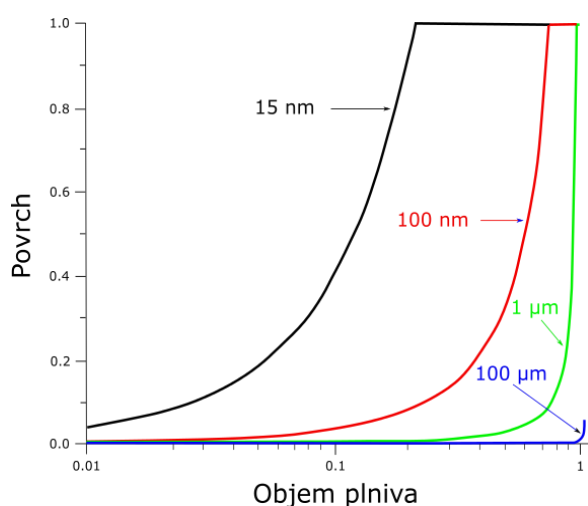
### **1.3 Vlastnosti nanokompozitů**

Nanokompozity představují další aktuální trend v materiálovém výzkumu, jenž se začíná v posledních letech stále více uplatňovat. Nanokompozity jsou dvoufázové materiály tvořené polymerní maticí a zpevňující fází, jejíž alespoň jeden rozměr spadá do oblasti nanometrů ( $10^{-9}$  m). Odtud je odvozen používaný název nanokompozit.

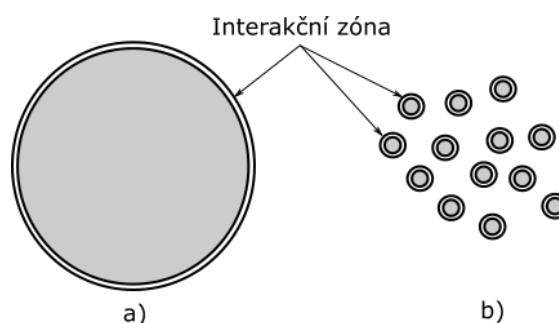
Tato aktivní fáze je taková látka, která disponuje některými zajímavými vlastnostmi

(tj. magnetickými, elektrickými) a je rovnoměrně rozptýlena v matrici. Hlavní úlohou interní matrice je pevně spojovat a nést jednotlivé nanočástice a zároveň bránit jejich přímému kontaktu mezi sebou. Přednostmi aktivní látky, ve formě nanočástic, jsou její odlišné fyzikální vlastnosti oproti objemovému materiálu.

Neexistuje žádné uspokojivé vysvětlení pro důvod zlepšení vlastností polymerních nanokompozitů. Zajímavá vlastnost, která je všeobecně uznávána, je obrovský nárůst plochy povrchu k objemu částic nanomateriálů - viz Obr. 4 (počet atomů vytvářejících povrch nanočástic je poměrně vyšší než počet atomů uvnitř částice) [14]. Například u částic, které mají plošně kubicky centrované a uzavřené uspořádání a obsahují 55 atomů, mají 42 atomů na povrchu a povrchové atomy tak představují 77 % jejich celkového počtu. [12] To znamená, že menší částice vykazují podstatně větší plochu pro interakci s matricí (polymerem) než větší částice se stejným objemem. Tuto skutečnost ukazuje i Obr. 5.



**Obr. 4:** Poměr povrchu rozhraní / objemu plniva (převzato z [14])



**Obr. 5:** Interakční zóna částic (převzato z [13])

Hlavní vliv na makroskopické vlastnosti se získávají již při velmi malé koncentraci nanočástic, díky mezifázové ploše nanočástic. Z tohoto důvodu jsou fyzikální vlastnosti nanokompozitu silně ovlivněny dispergací a kvalitou rozhraní mezi nanočásticemi a matricí. Vytvořené shluky - aglomeráty - mají rozdílné vlastnosti než kvalitně dispergované částice.

Vytvoření homogenního prostředí v nanokompozitu není snadný úkol, protože částice mají velkou tendenci se shlukovat. Stupeň disperze může být zlepšen úpravou povrchu nanočástice nebo delším výrobním procesem (delší doba míchání, atd.). [13]

Zásadní význam pro zajištění správné disperze plniva v polymerní matrici mají také chemické vazby mezi organickými a anorganickými složkami.

Zatímco tradiční mikrokompozity využívají více než 50 % hm. materiálu výztuže, nanokompozity mohou vykazovat zlepšení vlastností při jednotkách procent hmotnosti.

Nové chování v nanoměřítku není nutně předvídatelné od toho, co bylo pozorováno u materiálů s větším měřítkem. Nejvýznamnější změny ve vlastnostech nanokompozitu nejsou způsobeny snížením velikosti, nýbrž jsou pozorovatelné u nově vzniklých fenoménů, jako je převaha mezifázových jevů a kvantových mechanismů. [13], [14]

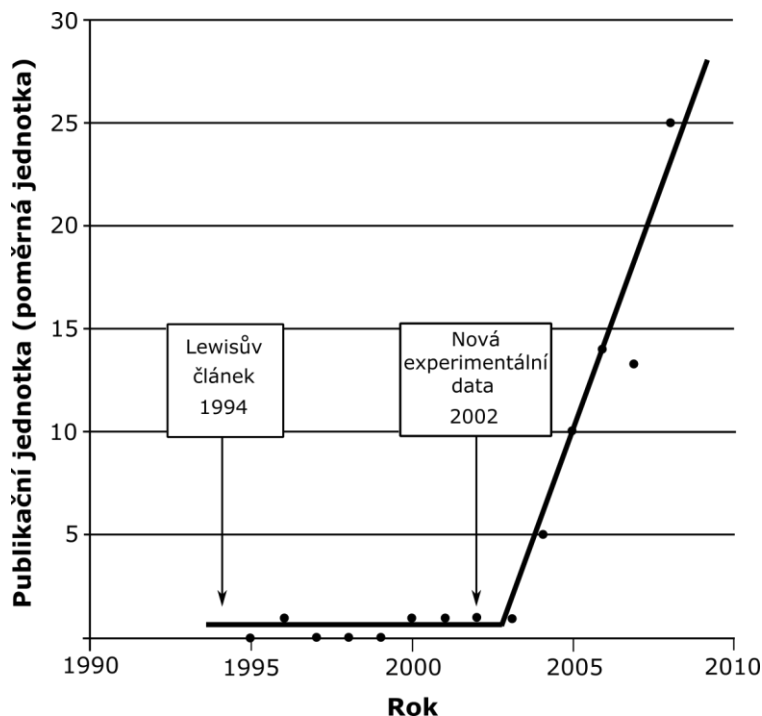
# 2

## Vývoj nanodielektrik a současná situace v elektrotechnice

Z kapitoly „Historie nanomateriálů“ je zřejmé, že první nanoplniva se používala již ve 4. st. n. l. římskými skláři, kteří si ale neuvědomovali tuto skutečnost. V oblasti nanodielektrik byl vývoj mnohem delší. První pokusy s polymery a plnivy se uskutečnily v nedávné minulosti (20. století) a jednalo se víceméně o snahy jednotlivců. Jeden z prvních patentů (US Pat. 4760296) zabývající se elektroizolační technikou pochází z roku 1988 od autorů Johnston a Markovitz. Ti popisují experiment, ve kterém zlepšili elektrické vlastnosti přidáním plniva submikronových rozměrů do izolačního systému na základě epoxidu a slídy v izolaci cívek generátoru. [18], [14] Podobná práce zaměřující se na nanosiliku (Henk et al. 1999) popisuje vzrůst napěťové odolnosti v polymeru při zmenšování velikosti plniva. V roce 1994 se o průlom zájmu u odborné společnosti zasloužil prof. T. J. Lewis, který sepsal své teoretické pojednávání o nanodielektrikách. [21], [14] Celosvětový zájem nastal ovšem až po zveřejnění prakticky zaměřených prací angloamerického týmu pod vedením prof. J. Keith



Nelsona (Nelson et al. 2002 [17]). Zobrazení vývoje počtu publikací v databázi Compendex™ při vyhledávání termínů „nanodielectrics“ a „dielectric nanocomposite“ je na Obr. 6. Z obrázku je jasně vidět, že termíny „nanodielectrics“ a „dielectric nanocomposite“ jsou fenoménem 21. století.



**Obr. 6:** Publikační aktivita v oblasti nanodielektrik (převzato z [14])

Další veliký přínos pro tento vědní obor přinesl vznik specializovaných periodik při významných institucích a profilování odborníků - Institute of Physics (Stevens 2005), Institute of Electrical and Electronics Engineers (Dissado a Fothergill 2004, Nelson a Schadler 2008) či Institute of Electrical Engineers of Japan (Tanaka 2006). První globální přehled perspektivních nanomateriálů publikoval již výše zmíněný a uznávaný vědec Tanaka se svým týmem v roce 2004. [14]

Z odborných článků [19], [20], [21] lze pozorovat určitý trend v použití nanočástic. Nejdříve byly použity jednoduché částice na bázi oxidů, jakou jsou  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_3$  různých tvarů a velikostí. Později se začala používat složitější nanoplňiva jako jsou nanojíly nebo uhlíkové materiály (uhlíkové nanotrubičky, fullereny, uhlíková nanopěna). V posledním desetiletí se začalo experimentovat i s hybridními (chemicky na rozhraní mezi silikony a oxidem křemičitým) nanočásticemi POSS [21], [23] - oligomerní silsesquioxan, kterými se také zabývala Fakulta elektrotechnická v Plzni [64].

Že nanodielektrika jsou oblast, o kterou je široký zájem, svědčí počet patentů, které byly podány v posledních letech. Níže je uvedeno několik vybraných patentů:

- **US 9117818 B2** - Dielektrické nanokompozity a způsoby výroby  
Tento patent popisuje vytvoření nového dielektrického materiálu. Jedná se o substrát, (folie) na který je napařován polymer obsahující nanočástice - nanokompozitní dielektrický film. **CN 104262655 A** - obsahuje PI; **CN 103554533 A** - obsahuje PA. Proces výroby - sol-gel proces. [24]
- **US 6762237 B2** - Nanokompozitní dielektrika  
Americký patent se týká nového nanokompozitního dielektrika obsahujícího polymerní matici a v ní dispergované uhlíkové nanotrubičky. [25]
- **US 7884149 B2** - Nanostrukturované dielektrické kompozitní materiály  
Nanokompozitní materiál vhodný pro elektrickou izolaci obsahuje polymer smíchaný s homogenně distribuovaným nanoplňivem. Materiál je vyroben smísením polymeru s nanočásticemi, na které působí smyková síla zabraňující aglomeraci plniva. [26]
- **WO 2004034409 A1** - Nanometrické kompozity zlepšených dielektrických struktur  
Tento patent popisuje teorii nanokompozitů jako Maxwell-Wagnerův proces, který snižuje mezipovrchovou polarizaci. Autoři aplikují nanočástice  $\text{TiO}_2$  a mikročástice  $\text{TiO}_2$  do polymerního základu a porovnávají jejich výsledky. [27]
- **WO2012134452 A1** - Dvoučásticová nanokompozitní dielektrika  
Popisuje nanokompozitní dielektrika, která mohou začlenit do polymerního základu dva typy nanočástic. Jeden druh je menší než druhý a tím vyplňuje mezery, které se vytvořily mezi většími částicemi - zvýšení elektrické pevnosti. [28]

O nanotechnologie v oblasti elektrotechniky mají zájem i komerční subjekty a ne jen lidé z akademické sféry. To dokazuje projekt ANASTASIA (Advanced NAno-Structured TApeS for electrotechnical high power Insulation Applications), který se započal 1. 1. 2010 a byl ukončen 31. 12. 2012. Anastasia byl společný výzkumný projekt financovaný Evropskou unií ze 7. rámcového programu pro výzkum a technologický rozvoj. Na projektu se podíleli jak průmysloví výrobci, výzkumné laboratoře, akademické instituce, tak koncoví uživatelé generátorů. Celkově se zúčastnilo 9 institucí. Cílem tohoto projektu byl vývoj „radikálně“ inovovaných elektroizolačních pásek používaných pro vysokonapěťové izolační systémy velkých generátorů a jejich výrobní proces s cílem zvýšit energetickou účinnost elektrotechnického systému a tím nahradit dosud využívané heterogenní vícevrstvé materiály, které se skládají ze skelné tkaniny, slídy a polymeru. Záměrem také bylo snížit tloušťku pásky nejméně o 30 %. [29], [30]

Během prací byla začleňována anorganická nanoplniva, a to zejména kvůli zvětšení homogenizace materiálu. Jako demonstrace sloužila statorová tyč vyrobená z různých druhů pásek impregnovaná modifikovanou pryskyřicí (modifikování nanosilikou nebo nanojílem). Vědci prokázali významné zlepšení izolačního materiálu integrujícího nanočástice v pásce nebo pryskyřici.

Nejslibnější páska vedoucí k dokončení celého projektu je s označením BM104B15 nazývaná „New Nanosilica & Boron Nitride Tape“, která obsahuje nanočástice siliky a nitridu boru. Toto složení zlepšuje elektrickou životnost přibližně 4,5 - 5,8krát a tepelnou vodivost o 43 %.

Nano-impregnované pásky bylo jednodušší vyrobit ve stávajících výrobních systémech než u výroby nano-modifikovaných pryskyřic. Vědci by tedy měli být schopni rychle vyrobit pásky pro další optimalizaci finálního designu.

Jak sama tvrdí vytvořená pracovní skupina: „*Toto není konec*“, shodli se, že zkušenosti z těchto materiálů jsou v současné době omezeny a věří, že další vylepšení současně vzniklého materiálu povede k dalšímu zlepšování elektrických vlastností. [29], [30]

Protože nanotechnologie byla nejdříve použita po delší dobu v polovodičové, biologické a senzorové oblasti, využití této technologie v izolačních systémech se teprve pomalu rozvíjí.

## 2.1 Současně používané kompozitní materiály v EIS

Kompozitní materiály jsou v elektroizolační technice velmi používané, a proto se jedná o širokou skupinu materiálů vznikající spojením nosné složky, pojiva a plniva. Jako nosná složka je běžně používán papír, bavlněná tkanina, skleněná tkanina, polyesterová, polyetylenafthalátová (PEN), polyetylentereftalátová (PET) nebo polyamidová fólie a polyesterové rouno. Mezi pojiva zahrnujeme nejčastěji epoxidové, polyesterové nebo silikonové pryskyřice. Mezi poslední složku, tedy plniva, patří v případě elektroizolační techniky nejčastěji slída ve formě slídového papíru. [31], [32]

Jak vyplývá z předchozího odstavce, existuje celá řada výrobků, které různí výrobci označují různými jmény. Principiálně se ale jedná o dále uvedené materiály.

### Tvrzené papíry

Tvrzené papíry se používají spíše pro konstrukční oblast. Podle zpracování použité pryskyřice existují různé varianty lišící se v detailech vlastností jak elektrických, tak mechanických. Jako pojivo se u tohoto materiálu převážně používá fenolformaldehydová pryskyřice. Tento materiál se vyznačuje poměrně vysokými dielektrickými ztrátami ( $\tan \delta$  mezi 0,06 až 0,1) a

relativně nižší elektrickou pevností  $E_p$  (8 až  $10 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ ). Izolační odpor po 24 hodinách ve vodě se pohybuje od  $10^6$  až do  $10^{10} \Omega$ . [31]

### **Tvrzené tkaniny**

Mezi výhody tvrzených tkanin patří jejich mechanické a kluzné vlastnosti. Proto jsou výhodné pro výrobu ložisek a podobných prvků. Jako u předešlého materiálu i zde existují varianty lišící se jemností tkaniny, pojivem a tím i finálními vlastnostmi. Jako pojivo se u vytvrzených tkanin využívá nejčastěji fenolformaldehydová pryskyřice. Tento materiál se vyznačuje elektrickou pevností  $E_p$  pohybující se v rozmezí 4 až  $5 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  a hodnota izolačního odporu po 24 hodinách ve vodě činí  $10^7 \Omega$ . [31]

### **Tvrzené skleněné tkaniny**

Velkou výhodou tvrzené skleněné tkaniny je, že ji lze používat i ve ztížených podmínkách. Vyniká také výbornými elektrickými a mechanickými vlastnostmi. Jako nosný materiál slouží skleněná tkanina a jako pojivo epoxidová pryskyřice, polyestery, silikonové pryskyřice, které mají výrazně lepší elektrické vlastnosti společně s materiály s polyamidy/ bismaleinimidy. Jejich permitivita  $\epsilon$  je  $4 \div 5$ , ztrátový činitel  $\text{tg} \delta = 0,05$ , elektrická pevnost  $E_p = 10$  až  $15 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  a izolační odpor po 24 hodinách ve vodě je  $5 \cdot 10^8 \Omega$ . [31]

### **Tvrzené vrstvené dřevo**

Tvrzené vrstvené dřevo je vrstvený, pod tlakem vytvrzený materiál z přírodního bukového dřeva, spojující přednosti přírodního materiálu a syntetických pryskyřic. Technologický proces výroby ovlivňuje finální vlastnosti materiálu. Svými elektrickými vlastnostmi se blíží tvrzeným papírům a tkaninám - vnitřní rezistivita  $\rho_v = 10^{10} \div 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ , ztrátový činitel  $\text{tg} \delta = 10^{-2}$  a elektrická pevnost  $E_p = 45 \div 70 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Používá se nejčastěji na konstrukční části i ve výrobě transformátorů, neboť má vysokou schopnost absorpce oleje. [31]

## **2.2 Přehled izolačních materiálů nasazených v praxi**

Každý výrobce elektroizolačních materiálů používá jiná označení pro své produkty, která mohou být slovní nebo číselná. Údaje o níže zmíněných izolantech byly získány přímo od výrobců (COGEBI Tábor, TechLep) prostřednictvím katalogových listů, které obsahují charakteristiku materiálů, parametrické přehledy ale i sortimentové údaje o rozměrech vyráběných druhů. Vybrané materiály jsou v kapitole 9 dále porovnány s nově vytvořenými nanokompozity.

***Relanex***

Relanex je tvořen skleněnou tkaninou, která slouží ve struktuře materiálu jako nosná složka. Pojivo je tvořeno novolakovou epoxidovou pryskyřicí, která spojuje skleněnou tkaninu se slídovým papírem. [33]

***Relastik***

Relastik je obdobný kompozit jako Relanex, ale skleněná tkanina je nahrazena polyesterovou folií. To zapříčinilo zkrácení vytvrzovacího procesu pojiva a snížení teplotní závislosti ztrátového činitele. [34]

***Kartit***

Kartit je materiál, který je tvořen celulózovým papírem a pojivem formaldehydovou pryskyřicí. Kartitové izolanty se vyznačují vysokou mechanickou a elektrickou pevností. [36]

***Kalastik***

Kalastik je tepelně flexibilní při pokojové teplotě, plastický a lepkavý při zvýšených teplotách. Je vytvořen ze slídového papíru (slída muskovit) a polyethylentereftalátové fólie, které jsou spojeny epoxidovou pryskyřicí. [35]

***Sklotextit***

Sklotextit je kompozitní materiál vytvořený skleněnou tkaninou a epoxidovou pryskyřicí. Materiál má nízký ztrátový činitel, vysokou elektrickou pevnost a tepelnou odolnost. Mimo dobrých mechanických, elektroizolačních a fyzikálních vlastností má i vysokou klimatickou odolnost a minimální nasákavost. [37]

***Thermikanit***

Thermikanit je flexibilní izolační materiál, který neobsahuje azbest. Je složen ze slídového papíru, skleněné tkaniny a silikonové pryskyřice. Tento materiál má excelentní tepelné vlastnosti. Odolává teplotám do 1200 °C. [38]

# 3

## Cíle práce

Hlavní myšlenkou předložené práce je nová konstrukce elektroizolačního materiálu bez anorganické bariery s odpovídajícími elektrickými vlastnostmi - komplexní nanokompozit.

Na rozdíl od současného vysokonapětového izolačního systému, který je tvořen třemi složkami, tzn. nosnou skleněnou tkaninou, elektrickou bariérou ve formě rekonstruované slídy a pryskyřičním pojivem, je koncepce nového komplexního nanokompozitu bez anorganické složky (slídový papír) při stejných elektroizolačních vlastnostech. To bude mít výhodu absence drahého dovozového materiálu.

Aplikací stávajících syntetických materiálů na základě epoxidové pryskyřice modifikované nanosložkou jako matricí a nanovlákninou jako plnivem dostaneme materiál využívající všech možností, které nabízejí nanodielektrika.

S ohledem na současný stav problematiky nanokompozitních dielektrik mají cíle práce několik etap. První se zabývá volbou vhodné matrice a její modifikace nanopřísadou a optimalizací technologie přípravy materiálu.

Druhá etapa má za úkol stanovení parametrů a diagnostického systému pro prověření

vyvíjených nanokompozitů. Dále získání výpovědischopných výsledků a následné porovnání získaných hodnot s běžně používanými elektroizolačními materiály.

Pro dokončení první etapy je nejdříve třeba sjednotit poznatky o nanokompozitních dielektrikách, které jsou popsány převážně v zahraniční literatuře. Díky této rešeršní činnosti lze vytipovat vhodnou matici a plniva pro vytvoření zcela nového nanokompozitu. Dále je zapotřebí provést syntézu a analýzu nanokompozitu, které pomůžou pochopit chování a vliv nanosložek v polymerním základu (viz kap. 1.3). Tato analýza pomůže vytvořit přehled o výrobě vzorků a tím i kompletně optimalizovat vlastní výrobní proces. Dále pomůže objasnit problém s dispergací nanočástic a vytváření nežádoucích shluků.

První cíle budou dosaženy následujícími kroky:

- vytipování vhodného plniva a matrice pro vytvoření nového nanokompozitu,
- návrh konstrukce a vyhotovení formy,
- syntéza nanokompozitu, analýza a pochopení chování a vlivu nanosložek v pojivu,
- optimalizace procesu výroby vzorků a vyřešení správné dispergace částic a zatékavosti epoxidové pryskyřice do nanovlákniny,
- vlastní realizace vzorku.

Pro dokončení druhé etapy je nutné určit parametry, které se budou měřit pro vyšetření vlastností materiálu a stanovit diagnostický systém. Jelikož zkušenosti s diagnostikovaním nanokompozitních dielektrik jsou všeobecně malé, je zapotřebí vytvořit další studie o již využívaných metodách měření a navrhnout nové diagnostické metody (viz kap. 4). Dosažené výsledky budou porovnány s dosud používanými izolačními materiály, konkrétně se bude jednat o produkty společností COGEBI Tábor (viz. kap. 9). V konečném stádiu se bude optimalizovat složení polymerního základu.

Druhé cíle budou dosaženy následujícími kroky:

- stanovení parametrů a diagnostického systému pro prověřování nanokompozitu,
- detailní interpretace dosažených výsledků,
- porovnání nově vzniklého nanokompozitu s dosud používanými izolačními materiály,
- optimalizace složení nového nanokompozitu.

V této disertační práci je hlavním cílem vývoj nových izolačních materiálů - nanokompozitů a změření jejich dielektrických vlastností. Celá cesta vývoje a šetření nových materiálů je rozdělena do následujících 8 kroků:

1. Nároky a parametry
  - *Stanovení požadavků na parametry nového materiálu*
2. Stanovení diagnostického systému
  - *Určení diagnostického systému pro vyšetřování vlastností nového nanokompozitu*
3. Matrice nanokompozitu
  - *Výběr pryskyřice jako matrice nového nanokompozitu*
4. Modifikace matrice
  - *Volba vhodné nanopřísady do matrice*
5. Precizování technologie
  - *Technologie vmísení a stanovení množství nanopřísady, optimalizace procesu*
6. Vlastní realizace nanokompozitu
  - *Celkové schéma výroby vzorků, příprava formy, postup výroby - dispergace částic, optimalizace technologie*
7. Ověření vlastností nových nanokompozitů
  - *Proměření metodami diagnostického systému výpovědischopných parametrů nových nanokompozitů*
8. Srovnání vlastností nanokompozitů
  - *Srovnání elektrických vlastností nanokompozitů s běžnými vn izolanty*



# 4

## Diagnostika pevných dielektrik

Pro potřeby práce bylo nutné navrhnout diagnostický systém, kterým by bylo možné určovat vlastnosti nového materiálu a zároveň vybrat co nejvíce výpovědischopných parametrů, které budou o daném systému podávat potřebné informace. Byly stanoveny jednotlivé metody a postupy pro měření elektrických vlastností nově vzniklých nanokompozitů. Je nutné respektovat nové skutečnosti a vlastnosti nanokompozitů oproti běžným materiálům, neboť zkušenosti s chováním těchto materiálů nejsou tak veliké. Je uveden souhrn a podrobnější popis použitých diagnostických metod. Při diagnostice silnoproudých zařízení používáme dva základní přístupy k diagnostikovanému objektu, a to fenomenologický a strukturální. [31]

### 4.1 Fenomenologický přístup

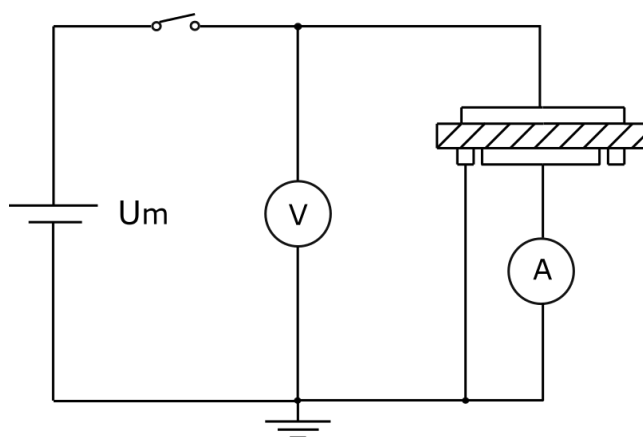
Při fenomenologickém přístupu se zaměřujeme jen na reakci diagnostikovaného objektu na přiložené vstupní diagnostické signály. Strukturální přístup se zaměřuje na změny ve struktuře materiálu. Fenomenologické metody můžeme rozdělit na stejnosměrné a střídavé.

### 4.1.1 Absorpční a resorpční charakteristiky

Tato metoda je jedna ze základních stejnosměrných měřících metod. Jedná se o určení izolačního odporu  $R_x$ , polarizačních indexů v první minutě  $p_{i1}$  a v desáté minutě  $p_{i10}$ , vnitřní rezistivity  $\rho_v$  a povrchové rezistivity  $\rho_p$ . Nesmíme také opomenout určení parametrů, kterými jsou redukované resorpční křivky (RRK) a plochy pod absorpčními a resorpčními křivkami. [31]

Zdroj napětí pro tato měření musí být dostatečně stabilní. Doporučené napěťové hladiny jsou 500, 1000, 5000, 10000 a 15000 V. Pokud měřený odpor závisí na polaritě napětí, je to nutné uvést. [31]

Nejpoužívanější metodou měření absorpčních a resorpčních proudů je **voltampérmetrová metoda** s tříelektrodovým měřícím systémem, která je znázorněna na Obr. 7. Postup a zapojení měření doporučuje norma ČSN IEC 93. [69]



**Obr. 7:** Voltampérmetrová metoda (převzato z [31])

Na základě změřených hodnot absorpčního proudu je touto metodou vypočítána vnitřní rezistivita  $\rho_v$  a polarizační indexy  $p_i$  (jednominutový a desetiminutový).

Hlavním měřícím přístrojem je zvolen Elektrometr Keithley 6517A (viz Obr. 8), který umožňuje přesná měření nízkých proudů a vysokých impedancí, odporu a náboje. Tento přístroj obsahuje navíc integrovaný zdroj napětí ( $\pm 1$  kV), který usnadňuje měření objemového a povrchového odporu nejrůznějších materiálů. [41] Použitý tříelektrodový měřící systém - model 8009 Keithley (viz Obr. 8 a Obr. 5 - Příloha B) o průměru měrné elektrody 50 mm, šířce vzduchové mezery 1 mm a průměru ochranné elektrody 75 mm.

Model 8009 dovoluje měření vnitřní rezistivity do řádu  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  a povrchovou rezistivitu do řádu  $10^{17} \Omega$ . Jeho umístění do elektromagneticky stínící schránky spolehlivě eliminuje vliv vnějších rušivých polí. [42], [43]

Před měřením je nutné diagnostikované vzorky zbavit povrchového náboje a uvést je do elektrostaticky stabilního stavu. Toho je dosaženo vložení vzorků mezi zatížené a uzemněné měděné folie (viz Obr. 6 - Příloha B), a to nejméně po dobu 24 hodin. Při měření je dodržen i požadavek stálé teploty zacloněním laboratoře. Celé měření je řízeno automatickým měřicím softwarem VEE Pro od společnosti Agilent Technologies. Pomocí tohoto softwaru je možné programovat a nastavit měření a určit výstup do programu Microsoft Office Excel. Výsledkem měření je soubor v Excelu obsahující naměřené charakteristiky vybíjecího a nabíjecího proudu. Uspořádání přístrojů zachycuje Obr. 8.



**Obr. 8:** Měřicí soustava na měření absorpčních proudů

Výpočet jednodominutového polarizačního indexu  $p_{i1}$  se provádí podle následujících vztahů (1):

$$p_{i1} = \frac{R_{60}}{R_{15}} = \frac{i_{15}}{i_{60}} = \frac{i_{a15} + i_{\infty}}{i_{a60} + i_{\infty}} \quad (1)$$

kde  $R_{15}, R_{60}$  odpory v 60 a 15 sekundě od přiloženého napětí [ $\Omega$ ]

$i_{15}, i_{60}$  odpovídající absorpční proudy [A]

$i_{\infty}$  vodivostní ustálené proudy [A] [31]

Výpočet vnitřní rezistivity  $\rho_v$  se provádí při použití uvedeného elektrodového systému podle vztahu (2) [42]:

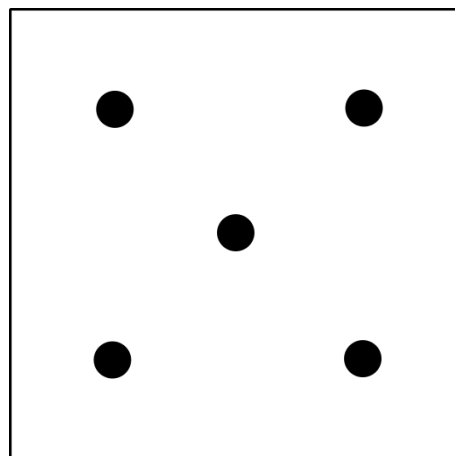
$$\rho_v = \frac{22,9 \cdot U}{d \cdot I} \quad (2)$$

kde  $\rho_v$  vnitřní rezistivita [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]

$U$  aplikované napětí [V]

d	průměrná tloušťka vzorku [mm]
I	protékající proud v 6000 s [A].

Měření tloušťky vzorků, které je důležité jak pro výpočet vnitřní rezistivity, tak pro změření relativní permitivity, bylo provedeno mikrometrickým měřidlem. U každého vzorku bylo naměřeno 5 hodnot rozložených rovnoměrně po celé ploše, ne ovšem v blízkosti okrajů, viz Obr. 9. Naměřené hodnoty jsou zprůměrovány. Tímto způsobem byly eliminovány případné drobné chyby měření či nerovnoměrnosti povrchu vzorku.



Obr. 9: Měření tloušťky vzorků

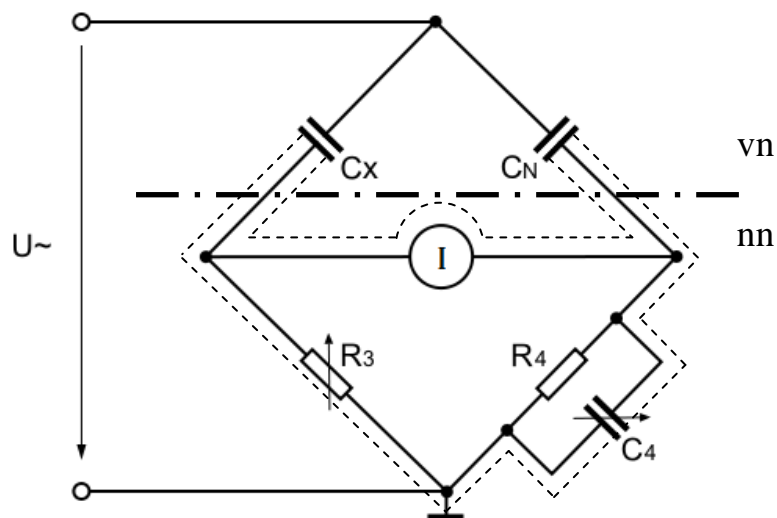
#### 4.1.2 Měření ztrátového činitele a relativní permitivity

Na začátku této kapitoly je nutno podotknout, že pokud chceme získat objektivní obraz v této oblasti, je nutné měřit závislost  $\text{tg } \delta$  a  $\epsilon_r$  na napětí, teplotě a frekvenci. Tyto poznatky plynou z teorie a jsou podpořeny praktickými zkušenostmi - viz norma s doporučeními pro měření a určování permitivity a ztrátového činitele ČSN IEC 250 [70]. Další skutečností, která je v této oblasti rozhodující, je frekvenční závislost těchto parametrů. Pro praktické měření v oblasti průmyslové a pro frekvence, které jsou této oblasti blízké, používáme můstkové metody. Pro vyšší kmitočty řádově nad desítky kHz pak metody rezonanční. [31]

V diagnostice elektrických zařízení a strojů je nejpoužívanější metoda zapojení **Scheringova můstku** pro měření ztrátového činitele  $\text{tg } \delta$ .

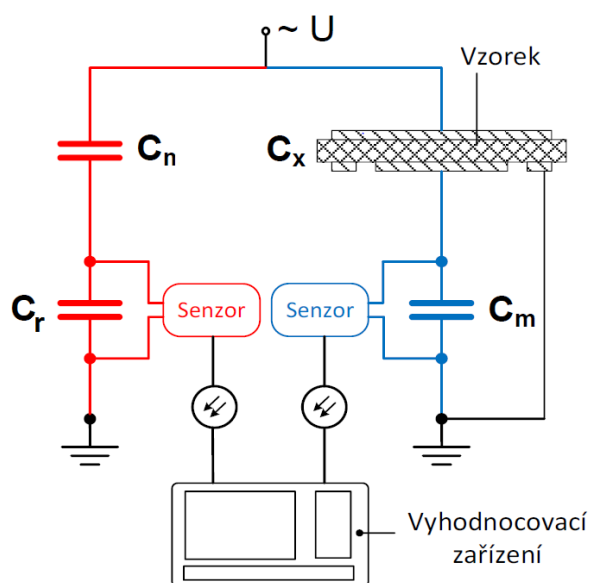
Princip Scheringova můstku můžeme vidět na Obr. 10. Z tohoto zapojení je patrné, že se můstek skládá ze dvou částí. První je umístěna ve vysokonapětovém prostoru zkušebny a druhá pak slouží k vyvažování mimo tento prostor. Galvanické oddělení obou částí tvoří vzorek v příslušném elektrodovém systému a kapacitní normál, který je obvykle realizován jako vysokonapětový kondenzátor s plynným dielektrikem. Nesmí dojít v demonstrovaném zapojení ke vzniku částečných výbojů. Nízkonapětová část slouží k vyvážení můstku odporovou a kapacitní dekádou  $R_3$  a  $C_4$ . Dekádou  $R_3$  se vyrovnává kapacitní složka náhradního sériového obvodu a další dekáda  $C_4$  slouží k vyvážení odporové složky. Vyvážení indikuje nulový indikátor I. Nízkonapětovou část můstku je nutno stínit a také je nutno před každým vlastním měřením provést eliminaci parazitních kapacit potenciálním regulátorem.

Jeho úkolem je generace a zavedení potenciálů vzniklých díky okolním rušivým polím a vazbou prvků můstku proti zemi. [31]



**Obr. 10:** Scheringův vysokonapěťový můstek (převzato z [75], [31])

Dnešní **automatické můstky** vychází z výše uvedeného principu a slouží k zobrazení  $\text{tg } \delta$ ,  $C_x$ ,  $U_{zk}$ . Tento můstek byl použit na měření nanomateriálů, o jejichž výsledcích je diskutováno dále. Jeho schéma je možné vidět na Obr. 11.



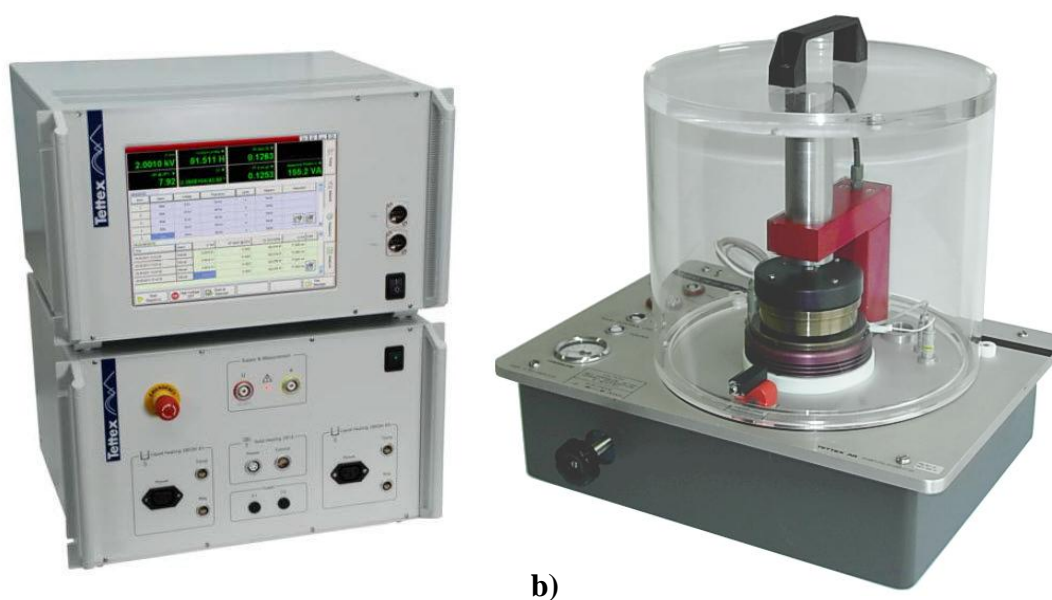
**Obr. 11:** Automatický můstek (převzato z [40])

Jeho výhodou oproti konvekčním můstkům je, že nemusí být úplně vyvážený, neboť se měří fázový úhel mezi dílčími napětími na obou nízkonapěťových impedancích. Větve můstku se skládají z nízkonapěťových kondenzátorů  $C_m$  a  $C_r$  a dále z vysokonapěťových kondenzátorů  $C_n$  a  $C_x$ . Napětí jsou digitalizována senzory 1 a 2 s bateriovým napájením. Vytvořené digitalizované signály jsou přenášeny optickými kabely do počítače, kde jsou zpracovány

s použitím rychlé Fourierovy transformace a poté je určen ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$ . Z dělicího poměru měřicí větve se určuje  $C_x$ . [31]

Pro měření ztrátového činitele  $\text{tg } \delta$  a relativní permitivity  $\epsilon_r$  byl využit analyzátor pevných dielektrik 2830/2831 společnosti TETTEX s tříelektrodotvým měřícím systémem umožňujícím regulaci teploty a tlaku dosednutí elektrod na vzorek - Tettex 2914.

Analyzátor pevných dielektrik TETTEX 2830/2831, který je vyobrazen na Obr. 12 a), používá při měření metodu dvojitého vektrometru, kde je měřen proud  $I_N$  tekoucí v referenčním kondenzátoru  $C_N$  a proud  $I_X$  v kondenzátoru  $C_X$ . O napájení obou větví se stará vestavěný zdroj. Proudů jsou měřeny nastavitelnými bočníky a následně digitalizovány. Získaná data jsou následně zpracovávána vestavěným PC. [44], [45]



**Obr. 12:** a) Analyzátor dielektrik Tettex 2830/2831; b) Elektrodotvým systémem Tettex 2914

*(převzato z [46],[47])*

Tříelektrodotvým měřícím systémem Tettex 2914 nacházející se na Obr. 12 b), se skládá ze stíněné měřicí elektrody o průměru 49,5 mm a izolované vysokonapěťové elektrody umístěné na základní desce. Obě elektrody je možné vyhřívat do 200 °C. Zařízení má zabudovaný hydraulický systém, sloužící k pohybu horní elektrody ve vertikálním směru. Manometr ukazuje měrný tlak mezi elektrodou a měřeným vzorkem. Pro měření našich vzorků byl nastaven tlak na empirickou hodnotu 3 N/cm<sup>2</sup>. Testovací buňka je vybavena bezpečnostním spínačem ve víku, který slouží k sepnutí zdroje. [47], [48]

### 4.1.3 Elektrická pevnost $E_p$

Napěťové zkoušky jsou jedny z nejdůležitějších aplikací při testování elektroizolačních materiálů a elektrických zařízení. Podávají informaci o nejdůležitějším parametru – elektrické pevnosti zkoumaného objektu.

**Elektrická pevnost  $E_p$**  je hlavním sledovaným parametrem, protože její hodnota je určující pro návrh a konstrukci izolačního systému všech elektrických strojů a zařízení. Elektrický průraz nastává při takovém porušení izolace objektu, kdy výboj zcela přemostí zkoušenou izolaci a napětí mezi elektrodami se sníží prakticky na nulu. K elektrickému průrazu dochází v pevných dielektrikách. O přeskoku mluvíme v souvislosti s průrazným výbojem v plynném nebo tekutém prostředí. Termín průraz se užívá, jde-li o průrazný výboj pevným dielektrikem. Podle druhu přiloženého napětí rozeznáváme zejména zkoušky stejnosměrným, střídavým a impulzním napětím. Tyto a následující uvedené definice a postupy shrnuje norma ČSN IEC 60-1-3. [31], [32]

Elektrická pevnost  $E_p$  se určuje podle vztahu (3) [31]:

$$E_p = \frac{U_{pr}}{d} \quad (3)$$

kde  $E_p$  elektrická pevnost [kV/mm]  
 $U_{pr}$  průrazné napětí [kV]  
 $d$  tloušťka vzorku [mm]

Výsledná elektrická pevnost se určuje na základě aritmetického průměru (4) po sobě následujících měření s četností měření 5.

$$\bar{E}_p = \frac{\sum_{i=1}^m E_{pi}}{m} \quad (4)$$

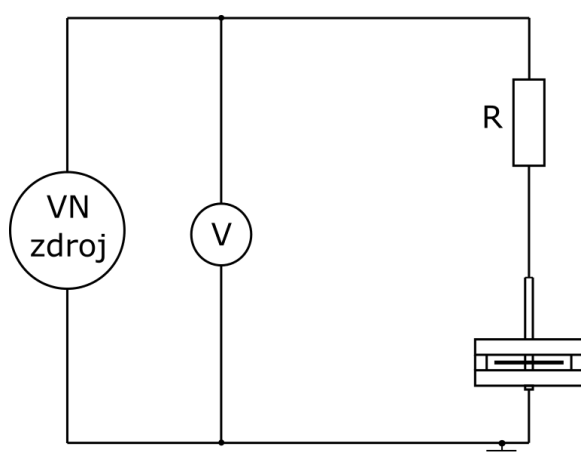
kde  $E_{pi}$  hodnota elektrické pevnosti při  $i$ -tém měření [kV/mm]  
 $\bar{E}_p$  aritmetický průměr elektrické pevnosti [kV/mm]  
 $m$  celkový počet měření [-].

Pro měření elektrické pevnosti byl v naší laboratoři vyroben speciální měřicí systém s elektrodami o průměru 6 mm umožňující jejich úplnou sousost, kde byl tento průměr převzat z elektrod na měření pásek. Tento průměr není normalizován pro měření elektrické pevnosti pevného dielektrika. Na základě toho bylo provedeno měření pomocí normalizovaných válcových elektrod o průměru 20 a 70 mm s četností 20. Konečný výsledek

elektrické pevnosti materiálu byl totožný s naším novým zařízením s elektrodami o průměru 6 mm. Proto bylo zařízení používáno jako plnohodnotný měřicí systém. Měřicí systém byl vytvořen za účelem většího využití plochy vzorku pro získání většího počtu změřených hodnot. Každý vzorek je měřen na pěti místech se stejným uspořádáním jako při měření tloušťky vzorku - Obr. 9

Jako zdroj zkušebního napětí byl použit Siemens LM 30 Power Module a Siemens SM 4 Control Module (viz Obr. 7 - Příloha B).

Schéma zapojení při měření elektrické pevnosti pevného dielektrika je na Obr. 13 a Obr. 14 zachycuje uspořádání pro měření elektrické pevnosti.



**Obr. 13:** Schéma pro měření  $E_p$



**Obr. 14:** Uspořádání při měření  $E_p$

## 4.2 Strukturální přístup

Strukturální přístup sleduje přímo změny ve struktuře materiálu. Výsledky v tomto přístupu jsou tedy výpovědischopnější. Jejich zaměření je občas velmi úzké, a proto potřebují speciální a často velmi nákladné instrumentální vybavení s vyškolenou obsluhou. I když se jedná o destruktivní metodu, velikou výhodou je, že pracujeme s velice malým množstvím testovacího materiálu, a to v řádech miligramů. Před samotnou aplikací strukturálních analýz je nutné zvážit mnoho aspektů, například složení zkoumaného materiálu, v jaké formě je materiál dodáván, jaké vlastnosti a s jakou přesností chceme měřit apod. Postupy, které se počítají mezi tyto měřicí metody, lze rozdělit do několika skupin [31], [58]:

- Metody založené na zjišťování hmotnosti
  - Termogravimetrie (TG)
  - Plynová chromatografie (GC)
  - Gelová permeační chromatografie (GPC)



- Metody založené na měření energie
  - Diferenční termická analýza (DTA)
  - Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)
- Metody založené na zjišťování mechanických vlastností
  - Termomechanická analýza (TMA)
  - Dynamická mechanická analýza (DMA)
- Metody pracující s jinými principy
  - Infračervená spektroskopie IR (s Fourierovou transformací, FT-IR)
  - Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)
- Metody použitelné pro ON-LINE diagnostiku
  - Měření koncentrace ozónu v chladícím vzduchu strojů
  - Rozbor příměsí v chladícím vodíku

Pro nově vzniklé měřené nanokompozity jsme použili ze strukturálních metod pouze termogravimetrii (TG) a dynamickou termickou analýzu (DMA). Proto v následující části práce budou představeny blíže pouze tyto dvě metody.

#### 4.2.1 Termogravimetrie (TGA)

Termogravimetická analýza (TGA) nebo zkráceně termogravimetrie (TG) je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti (přírůstek nebo úbytek) vzorku. Patří mezi dynamické a statické analytické metody, tudíž je hmotnost sledována buď jako dynamická metoda při změnách teploty, nebo jako statická metoda při konstantní teplotě.

Při zahřívání diagnostikovaného vzorku dochází k uvolňování plynné složky, což zapříčiňuje snížení hmotnosti daného vzorku. Může také docházet k opačným jevům, při nichž vzorek při zahřívání reaguje s plynem, a zvýší tak svou hmotnost. Názorným příkladem tohoto jevu může být oxidace neušlechtilých kovů, kdy vzniká oxid nebo hydroxid příslušného kovu.

Podmínkou k použití termogravimetrie je schopnost změny hmotnosti při působení vysokých teplot. Pokud vzorek odolává (degraduje, nezplyňuje se), je pro tuto metodu nepoužitelný.

Výsledkem měření je termogram, jehož tvar je ovlivněn rychlostí ohřevu. Vysoká rychlost ohřevu může vést k opominutí malých změn, které mohou být pro charakterizaci vzorku značně významné. Začátek křivky je vodorovný (prodleva) a znázorňuje vyhřívání pece a ustálení podmínek měření. Poté začne klesat v ose y v určitých intervalech, což znázorňuje úbytek hmotnosti ze vzorku z důvodu degradace. Tyto poklesy trvají do doby, než je vzorek celý zdegradovaný a dospěl do stavu, kdy už se neuvolňují další složky. [31], [39], [58], [77]

Jako kritérium pro posuzování je zvolena teplota 3% úbytku hmotnosti. Tato hodnota je obecně přijímána a prakticky ověřenou mezí ztráty funkčnosti izolačního systému z pohledu izolačních materiálů. [77]

V naší laboratoři byl použit přístroj TA Instruments SDT Q600 s teplotním rozsahem až 1500 °C (viz Obr. 15). Přístroj umožňuje simultánní záznam změny hmotnosti a vývoje tepelného toku v průběhu ohřevu vzorku (tj. simultánní analýza TGA + DSC). K přístroji lze jednoduše připojit také infračervený spektrometr, a analyzovat tak složení rozkladových plynů v průběhu celé zkoušky.



**Obr. 15:** TA Instruments SDT Q600

#### 4.2.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza je analýza sledující viskoelastické chování materiálu zatíženého oscilující silou jako funkci teploty, která leží typicky v rozmezí -120 °C do 600 °C. To znamená, že vzorek materiálu je vystaven kromě teplotního programu také navíc mechanickému namáhání, nejčastěji ve formě vibrací o volitelné frekvenci a volitelné amplitudě způsobujících deformaci zkoumaného materiálu. [58]

S pomocí DMA lze vyhodnotit mnoho parametrů, jako příklad uveďme teplotu skelného přechodu, teplotu tavení, hustotu zesítní, krystalinitu, elastický a ztrátový modul polymerních materiálů, stabilitu a viskozitu. [58]

Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu ( $E^*$ ): reálná část, která reprezentuje elastický modul ( $E'$ ) a imaginární část, která představuje ztrátový

modul ( $E''$ ). Celkový tzv. komplexní modul je  $E^* = E' + E''$ . Tato separace měření popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu.: elasticitu (vratnou složku, která charakterizuje schopnost materiálu akumulovat energii) a viskozitu (ztrátovou složku, která charakterizuje schopnost materiálu energii rozptýlit, tedy ztratit). Jednotlivé složky modulu pružnosti v tahu se značí  $E'$ ,  $E''$  a ve smyku  $G'$ ,  $G''$ . [58], [78]

V naší laboratoři byl použit na měření vzorku přístroj TA Instruments DMA Q800 s teplotním rozsahem  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (viz Obr. 16).



**Obr. 16:** TA Instruments DMA Q800 (převzato z [79])

# 5

## Experiment

Na pracovišti KET ET ZČU v Plzni se studiu polymerních nanokompozitů a testování jejich elektrických vlastností věnujeme již několik let. Během této cesty byl vývoj rozdělen do několika etap, ve kterých byly zkoumány nově vzniklé nanokompozity lišící se svým složením nebo způsobem výroby. Osobně jsem se na vývoji začal podílet od roku 2011, kdy započala práce na vývoji méj diplomovou práci, ve které jsem se zabýval problematikou nanokompozitu ve složení DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - TEOS. Tímto materiálem jsem se dále zaobíral i ve svém doktorském studiu. Jelikož nanokompozit TEOS se vyrábí složitou metodou tzv. sol gel procesem z tetraethoxysilanu, dalším cílem bylo vytvořit materiál, který bude jednodušší na výrobu a zabezpečí co nejnižší cenu za použití malého množství materiálu. Proto následovalo další vytváření nového nanokompozitu. Při tomto vývoji polymerního nanokompozitu jsme testovali několik polymerních matric na bázi epoxidů a nanoplňiva - hydrofilní nanosiliku (Aerosil) a hydrofobní nanosiliku (Aerosil R 974). Poslední fáze ukázala novost výzkumu ve využití nanovlákniny a v komplexní struktuře polymerního nanokompozitu obsahující kombinaci nanoplňiv s různou dimenzionalitou.

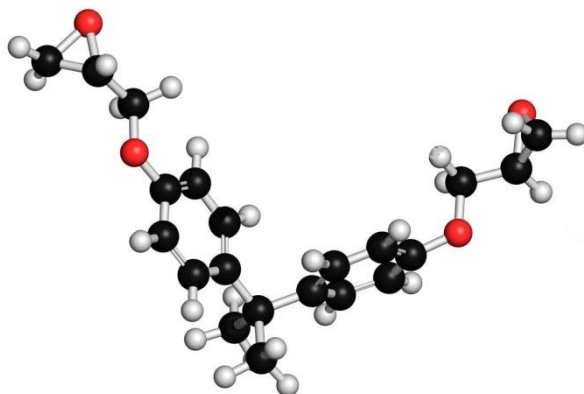
## 5.1 Použité pryskyřice a plniva

Tato kapitola se zabývá jednotlivými složkami nově vzniklých nanokompozitů. Jsou zde popsány vlastnosti a chemické složení epoxidových pryskyřic, ale i použítá plniva.

### Epoxidová pryskyřice DGEBA

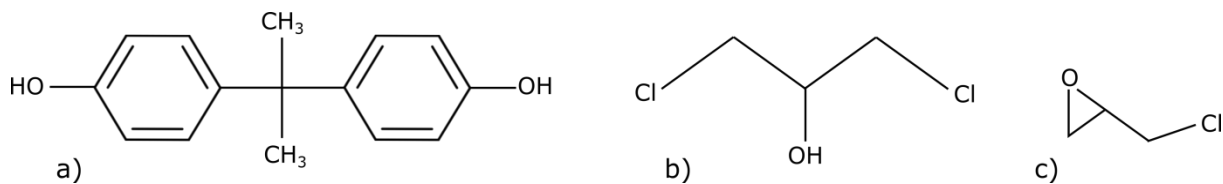
Pryskyřice založené na bázi bisfenolu A jsou nejběžnějšími epoxidovými pryskyřicemi díky jejich uplatnění v široké škále produktů a relativně nízké ceně. Variabilita jejich použití je velká, používají se jako licí směsi, lepidla, laky, laminační směsi a matrice pro výrobu kompozitních (vyztužených) dílů.

Jako první matrice byla použita epoxidová pryskyřice DGEBA s molární průměrnou hmotností  $M_m \sim 377$  a hustotou 1,16 g/ml při 25 °C. [49] Atomová struktura epoxidové pryskyřice je na Obr. 17, kde atomy jsou reprezentovány jako koule s konvekčním barevným označením: černý atom znázorňuje uhlík, bílý vodík a červený kyslík. [53] Tato matrice byla vybrána pro své dobré vlastnosti, jakými jsou vysoká tepelná a chemická odolnost, vysoká pevnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům, vynikající přilnavost na různé povrchy a také kvůli jednoduchému vytvrzování bez vzniku těkavých látek.



**Obr. 17:** Atomová struktura EP DGEBA, (převzato z [53])

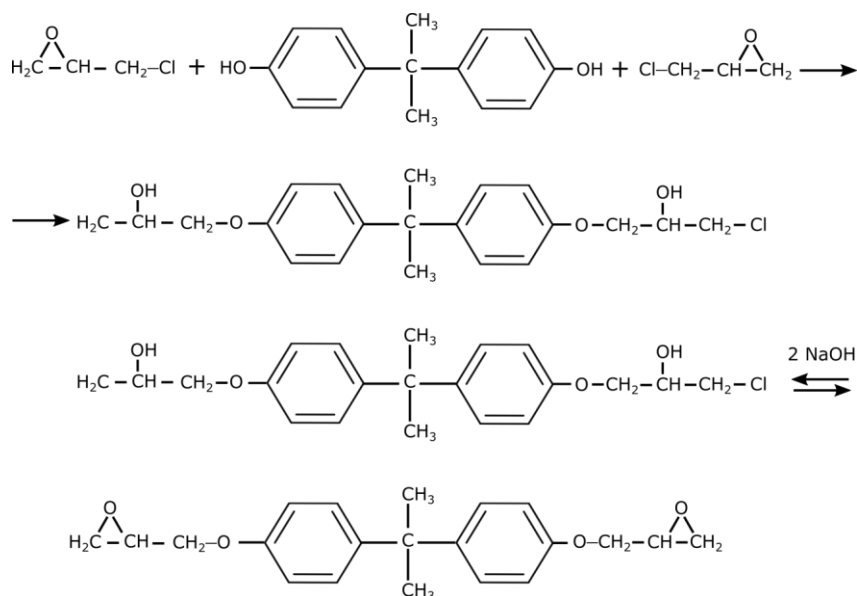
Základní stavební jednotkou této epoxidové pryskyřice je 2,2-bis(4-hydroxyfenyl) propan, zvaný bisfenol A - Obr. 18 a) - neboli dian, který reaguje s epichlorhydrinem - Obr. 18 c) - v přítomnosti hydroxidu sodného.



**Obr. 18:** a) Bisfenol A, b) Dichlorhydrin, c) Epichlorhydrin (převzato z [52])

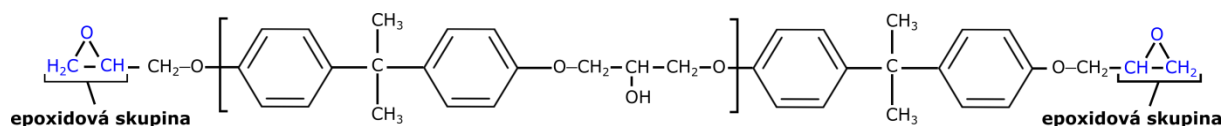
V prvním kroku probíhá adice epoxidové skupiny na hydroxyl fenolu dianu, tato reakce je

katalyzovaná přítomností alkálií, vzniká diandichlorhydrinéter. Ve druhém kroku dochází k odštěpení chlorovodíku z diandichlorhydrinéteru a následně vznikají oxiranové skupiny (Obr. 19).



**Obr. 19:** Reakční mechanismus vzniku EP DGEBA, (převzato z [52])

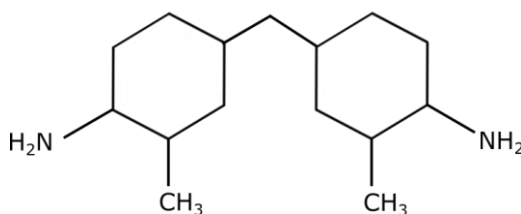
Epoxidové skupiny mohou dále reagovat s hydroxylovou skupinou další molekuly dianu za vzniku vyšších oligomerů (Obr. 20). V závislosti na chemické struktuře a použitém tvrdidle, popřípadě modifikujících složkách, mají nejširší rozsah vlastností. Podle molárního poměru dianu k epichlorhydrinu se získávají pryskyřice s různou molekulovou hmotností. [51], [52]



**Obr. 20:** Strukturální vzorec EP DGEBA (převzato z [50])

### Laromin<sup>®</sup> C260

Pro vytvrzení epoxidové pryskyřice DGEBA bylo použito tvrdidlo Laromin<sup>®</sup> C260 neboli 4,4'-Methylenbis (2-methylcyclohexylamine), které se řadí mezi diaminová síťovadla - strukturální vzorec je vyobrazen na Obr. 21.



**Obr. 21:** Strukturální vzorec Laromin<sup>®</sup> C260, (převzato z [55])

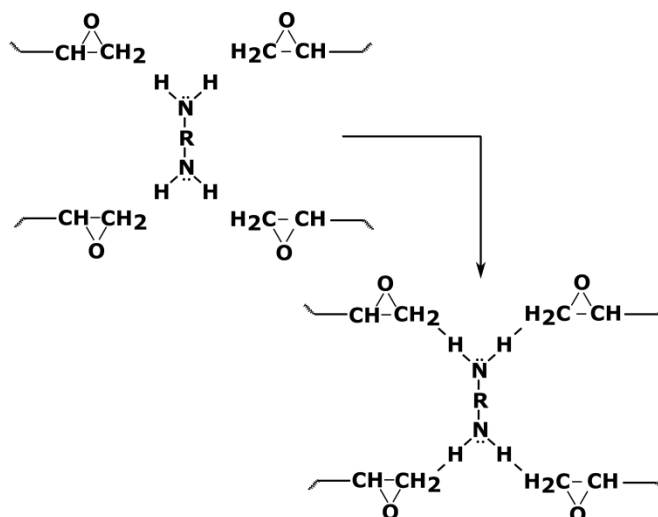
Mezi hlavní výhody tohoto diaminu patří cena (cca 2500 Kč / 250 ml), nízká viskozita, velmi snadno se s ním pracuje a reakce síťování probíhá za krátký čas. Vlastnosti Laromin<sup>®</sup> C260 se nacházejí v Tab. 1.

**Tab. 1:** Vlastnosti Laromin<sup>®</sup> C260 [54]

Vlastnosti	Jednotka	Hodnota
Čistota	%	≥ 99
Obsah vody (EN ISO 760)	%	≤ 0,5
Hustota při 20 °C	g/cm <sup>3</sup>	~0,944
Bod tuhnutí	°C	(-7,1)-(-0,6)
Bod vzplanutí	°C	173
Teplota vznícení	°C	275
Viskozita při 23 °C	mPa·s	100-140
Ekvivalentní hmotnost vodíku		60

### Síťování EP DGEBA a Laromin<sup>®</sup> C260

EP jsou v nevytvrzeném stavu technicky nepoužitelné. Obsahují větší procento hydroxylových skupin, takže jsou navlhavé a nemají dostatečnou mechanickou odolnost. Po technické stránce je lze použít až po zesítnění - zreagování epoxidových skupin. Tyto skupiny jsou velmi reaktivní kvůli energeticky bohatému epoxidovému kruhu, který se ochotně otevírá.



**Obr. 22:** Postup tvoření reakční sítě pryskyřice DGEBA s tvrdidlem Laromin<sup>®</sup> C260, (převzato z [56])

Vytvrzování EP je proces, ve kterém se pomocí chemických reakcí převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové monomery na netavitelné a nerozpustné polymery, které mají převážně trojrozměrnou strukturu. Při vytvrzování se neodštěpují žádné vedlejší produkty a dochází jen k velmi malému smrštění. Po vytvrzení dostává EP zcela nové

vlastnosti. Mění se na pevnou hmotu a vykazuje velmi dobré mechanické a především elektrické vlastnosti v široké oblasti teplot. [51], [52], [56]

Na Obr. 22 se nachází síťová reakce mezi epoxidovou pryskyřicí DGEBA a síťovadlem Laromin<sup>®</sup> C260.

### EpoxyLite<sup>®</sup> 220 TSA

EpoxyLite<sup>®</sup> TSA 220 je impregnační lak na základě bisfenolu F od firmy ELANTAS. Jedná se o jednosložkovou pryskyřici jantarové barvy. Tato pryskyřice se vyznačuje vysokou viskozitou 5000 mPa·s při pokojové teplotě a velmi strmým poklesem viskozity po zahřátí. Už při 50 °C vykazuje hodnotu 500 mPa·s. Díky této vlastnosti dochází ke zjednodušení technologického procesu výroby vzorků. Lak je zcela vytvrzen při 165 °C po 12 hodinách, po 6 minutách je doba gelovatění. V Tab. 2 jsou udány vlastnosti pryskyřice po vytvrzení. [59], [60]

**Tab. 2:** Vlastnosti tvrzené pryskyřice EpoxyLite<sup>®</sup> TSA 220 [59]

Vlastnosti	Jednotka	Hodnota
Tvrdość podle Shoera při 25 °C	-	92
Tepelná třída	°C	220
Teplota zesknění	°C	150
Pevnost v tahu	N·mm <sup>-2</sup>	110
Poměrné prodloužení při přetržení	%	2,5
Součinitel teplotní roztažnosti	K <sup>-1</sup>	50·10 <sup>-6</sup>
Tepelná vodivost	W·m·K <sup>-1</sup>	0,21
Absorpce vody při 23 °C	%	0,12
Elektrická pevnost	kV·cm <sup>-1</sup>	260
Vnitřní rezistivita	Ω·cm	10 <sup>13</sup>
Ztrátový činitel při 20 °C	-	0,003
Relativní permitivita při 20 °C	-	3,6

### Silikonové oxidy

Oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>) vyniká tvrdostí, kterou si je schopný udržet po celou dobu. Vyskytuje se velmi hojně v zemské kůře a v přírodě se běžně vyskytuje jako křemičitý písek.

Syntéza nanosiliky byla během poslední doby značně vylepšována. Šlo o tepelnou hydrolyzu silanu, kde výsledné nanočástice měly tendenci se shlukovat. Takto vyráběný oxid křemičitý SiO<sub>2</sub> se prodává dodnes pod označením AEROSIL.

V dnešní době je možné přesně definované nanočástice, které jsou vysoce kompatibilní s cílovou maticí, získat pomocí tzv. sol - gel procesu. Pomocí této techniky lze funkcionalizovat povrch nanočástice - například hydrofilní/hydrofobní vlastnost.



Tato nanoplniva jsou běžně užívána v termoplastových i reaktoplastových izolačních materiálech s hustotou od 1-20 % v závislosti na typu polymerní matrice. [14]

AEROSIL je vysoce disperzní, amorfni a velmi čistý oxid křemičitý, který je vyráběn hydrolyzou silikonového tetrachloridu v plamenu kyslíkovodíku za vysoké teploty. Je to bílý kyprý prášek tvořený z kulovitě tvarovaných částic. AEROSIL má různě velké částice, pod obchodním označením lze najít AEROSIL 50-380, kde velikost primárních částic je u AEROSILU 380 cca 7 nm a u AEROSIL OX 50 cca 40 nm. AEROSIL nemá jasně definovanou velikost částic, částice jsou uvedeny podle procentuálního zastoupení daných velikostí. [14]

Pro náš výzkum byly vybrány 2 typy AEROSILU. Jako první byl použit **hydrofilní** oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ) dodávaný společností Sigma - Aldrich ve formě bílého nanoprášku. Fyzikálně chemická data demonstruje Tab. 3.

**Tab. 3:** Vlastnosti hydrofilní siliky  $\text{SiO}_2$

Vlastnosti	Jednotka	Hodnota
Specifický povrch	$\text{m}^2/\text{g}$	175 - 225
Průměrná velikost částice	nm	12
Vlhkost	$\text{g/l}$	$\leq 0,5$
pH		3,7 - 4,7
Obsah $\text{SiO}_2$	hm. %	$\geq 99,8$

Jako druhý typ nanočástic byl vybrán produkt s výrobním označením **AEROSIL R 974**, kterým je **hydrofobní** oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ), připravený modifikací hydrofilní siliky se specifickým povrchem  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Vzhledem k takto velké ploše se zlepšuje zahušťování materiálu a tixotropní efekt. V důsledku malé velikosti nanočástic je transparentní celý systém. Fyzikálně - chemická data prezentuje Tab. 4. [57]

**Tab. 4:** Vlastnosti hydrofobní siliky  $\text{SiO}_2$

Vlastnosti	Jednotka	Hodnota
Specifický povrch	$\text{m}^2/\text{g}$	$170 \pm 20$
Obsah uhlíku	hm. %	0,7 - 1,3
Průměrná velikost částice	nm	10
Vlhkost	$\text{g/l}$	$\leq 0,5$
pH		3,7 - 4,7
Obsah $\text{SiO}_2$	hm. %	$\geq 99,8$

### Nanovláknina NPA

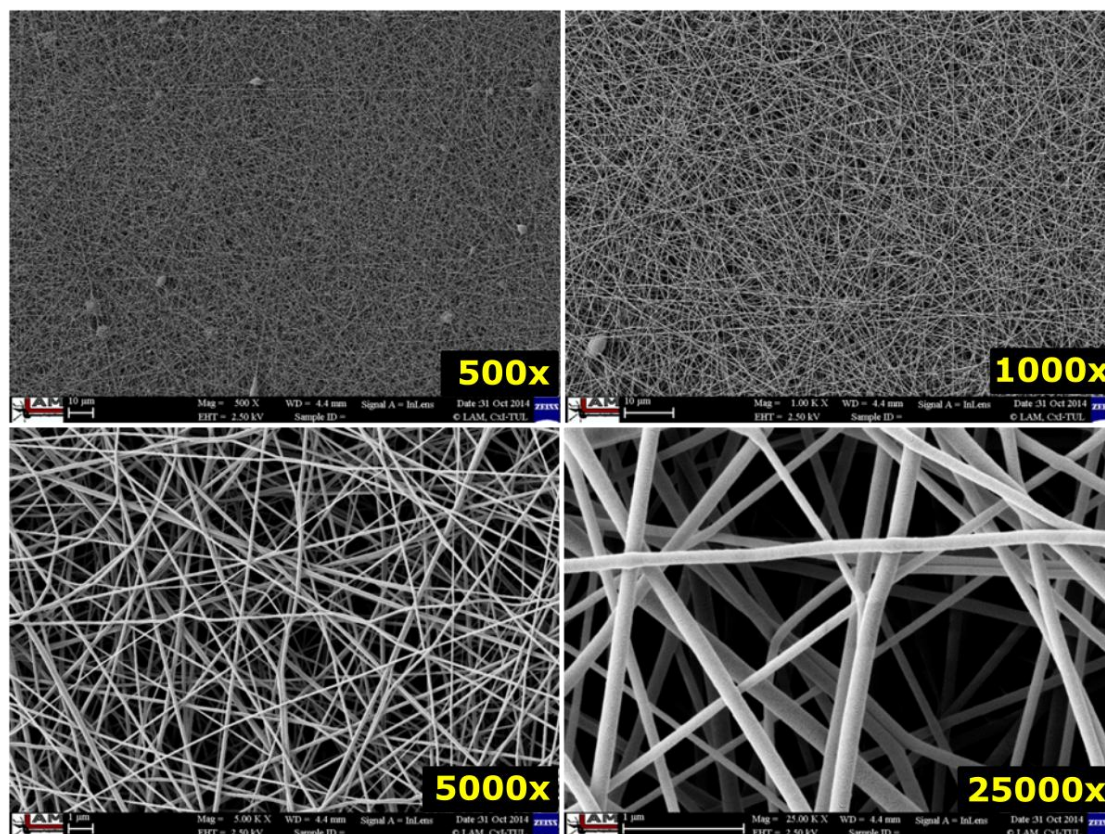
Plnivovou složkou systému je nanovláknenná vrstva polyamidu 6 (Ultramid 27 B - BASF) o molekulové hmotnosti  $30\,000 \text{ g/mol}$  vhodného pro tyto účely svojí nízkou viskozitou. Je

nejpříznivější pro tvorbu nanovláken v elektrostatickém poli. Vlákna jsou tvořena z polymerního roztoku tvořeného 13 % polyamidu 6 a 87 % kyseliny mravenčí/kyseliny octové, 2 : 1 o výsledné viskozitě 436,3 (mP/s). Vytvořená nanovláknna mají dobré mechanické vlastnosti při výhodné hydrofobicitě materiálu.

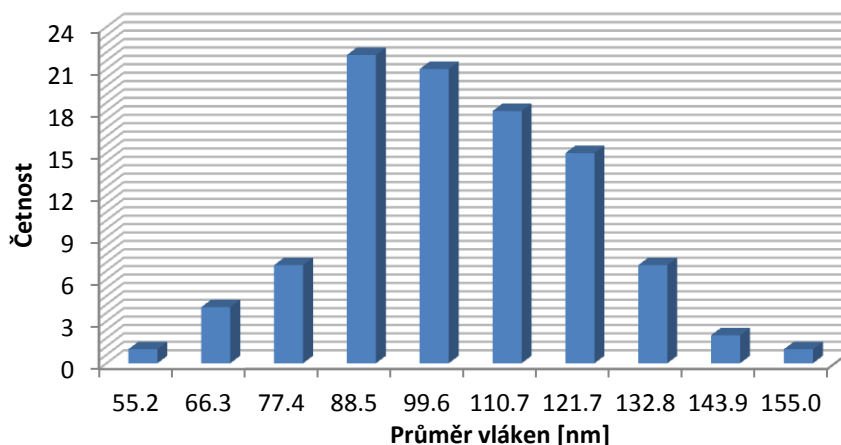
**Tab. 5:** Vlastnosti nanovlákniny NPA [63]

Vlastnosti	Jednotka	Hodnota
Plošná hmotnost	g/m <sup>2</sup>	4
Tloušťka vrstvy	μm	84
Průměr vláken ve struktuře	nm	98,918
Zaplnění	%	25 - 30
Přibližná hodnota vlákna	mN/tex	42
Navlhavost vrstvy	%	8 – 11
Prodyšnost vrstvy	g/m <sup>2</sup> /24h	> 20 000

To tvoří výhodné předpoklady pro dobrou manipulovatelnost s vláknennými vrstvami. Výhodná se jeví i poměrně příznivá cena výchozího materiálu. Bod tavení polyamidů (podle ISO 3146) je 220 °C, hustota (podle ISO 1183) je 1,12 - 1,15 g/cm<sup>3</sup>, syková hmotnost 780 kg/m<sup>3</sup>, velikost kulatých pelet je 2 – 2,5 mm, nasákavost po nasycení ve vodě 23 °C je 8,5 %. Tab. 5 demonstruje vlastnosti nanovláknenné vrstvy NPA. [63]



**Obr. 23:** SEM snímky NPA nanovlákniny

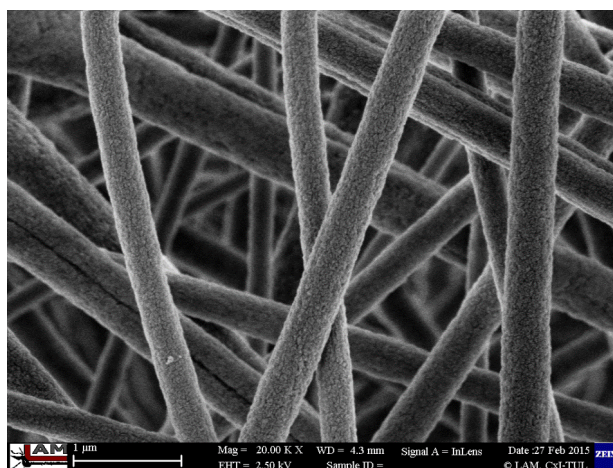


**Obr. 24:** Četnost průměru vláken nanovlákniny

Na SEM snímcích (Obr. 23) nanovláknenné polyamidové vrstvy je dobře patrná homogenita nanovlákniny s minimem defektů. Vlákná jsou válcovitého tvaru bez výraznějších odchylek od střední hodnoty jejich průměru 98,9 nm při směrodatné odchylce 28,2 nm. Na Obr. 24 je znázorněna četnost průměru vláken nanotkaniny.

### Nanovláknina NPI

Vyrobenou vrstvou je nanovláknenná struktura vyrobena z polyimidu z BTDA a PMDA monomerů - P84<sup>TM</sup> Granulat SG od firmy Hppolymer v granulátovém tvaru o velikosti 2 - 3 mm. Jedná se o výrobu vláken z polymerního roztoku v elektrostatickém poli o hmotnostní koncentraci 10 % v polárním rozpouštědle - dimethylacetamide.



**Obr. 25:** SEM snímek NPI vlákniny

Vyrobenou vrstvou je nanovláknenná struktura o plošné hmotnosti 5,2 g/m<sup>2</sup>. Střední průměr vláken je 377 ± 81 nm při 70% porositě (viz Obr. 25). Na SEM snímku nanovláknenné polyimidové vrstvy je dobře patrná homogenita s minimem defektů.

# 6

## Nanokompozit TEOS

V této kapitole jsou uvedeny výsledky měření provedených na KET/ET FEL ZČU v Plzni na vzorcích označených PS1 - PS18. Jedná se o nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - silikátové fáze, připravený in-situ sol - gel procesem z tetraethoxysilanu (TEOS). Tento vývoj je rozdělen do dvou fází. V první fázi bylo vyrobeno devět vzorků PS1 - PS9, které obsahovaly různou koncentraci silikátové fáze TEOS a katalyzátor BF<sub>3</sub>MEA (dále jen BF<sub>3</sub>). Tento katalyzátor sloužil pro modifikaci procesu výroby na tzv. bezvodý sol-gel proces.

Výsledky měření z první série lze shrnout do několika závěrečných vět:

- Vzorky plněné nízkým obsahem TEOS, respektive pod 5% hm., dosahují lepších elektrických vlastností.
- Zvýšením obsahu nanoplňiva TEOS dochází zejména ke zhoršování ztrátového činitele  $\tan \delta$  v závislosti na teplotě.
- Přítomností a množstvím katalyzátoru BF<sub>3</sub> se zhoršují též elektrické vlastnosti.
- V první měřicí sérii dopadly nejlépe vzorky pouze ze základní epoxidové pryskyřice s tvrdidlem Laromin<sup>®</sup> C260 (PS1) a s nejnižší koncentrací TEOS (PS2).

- Jako další krok je příprava materiálů, které budou obsahovat minimální koncentraci TEOS, tedy pod 5% hm., a minimální nebo žádné množství katalyzátoru  $\text{BF}_3$ .

Na základě dosažených výsledků z první fáze byl vytvořen nový soubor devíti vzorků, který obsahoval již menší procentuální obsah silikátové fáze TEOS.

## 6.1 První fáze

Začneme-li znovu od začátku, studovaný nanokompozit byl tvořen epoxidovou pryskyřicí DGEBA tvořící matici, jež byla vyplněná nanosilikou. V tomto případě byla epoxidová pryskyřice užita z důvodu dostupnosti, rozšířenosti a díky svým dobrým elektroizolačním vlastnostem. Pro samotné vytvrzení této pryskyřice byl použit Laromin<sup>®</sup> C260.

### Výroba nanokompozitu

Nanosilika, oxid křemičitý, byl vytvořen procesem sol-gel z tetraethoxysilanu (TEOS). Sol-gel proces slouží převážně pro přípravu skel a keramických materiálů. Jde v podstatě o transformaci kapalného systému (koloidní *sol*) na pevnou fázi (*gel*). Jeho výhodou je možnost syntézy za pokojové teploty a skutečnost, že organické polymery mohou být přidány v počáteční fázi, v níž nanočástice v sol fázi zůstávají rozptýleny rovnoměrně v řádu nanometrů. Pro přípravu siliky ve studovaném materiálu byl použit typ hydrolytické polykondenzace. Nutnou součástí k provedení této metody je voda, která se z materiálu obtížně odstraňuje a zhoršuje elektrické vlastnosti. Z tohoto důvodu byl následně proces modifikován na tzv. *bezvodý sol-gel proces* za využití katalyzátoru  $\text{BF}_3\text{MEA}$  – borontrifluorid monoethylamin (dále jen  $\text{BF}_3$ ), kterým lze částečně odstranit nevýhody použití vody.

Soudržnost studovaného nanokompozitu, tj. kompatibilita organické (epoxidové pryskyřice) a anorganické (silika) fáze, byla navíc zvýšena činidlem GTMS - glycidylxypropyl trimethoxysilan.

### Přehled vzorků a průběh měření

**Tab. 6:** Přehled měřících parametrů

Fenomenologické		Strukturální
Stejnoseměrné	Střídané	
Vnitřní rezistivita ( $\rho_v$ )	Ztrátový činitel ( $\text{tg } \delta$ )	Termogravimetrie (TG)
Polarizační indexy ( $\rho_{i1}, \rho_{i10}$ )		

Při diagnostikování vzorků bylo použito několik fenomenologických (stejnoseměrných i



střídavých) a strukturálních měřících metod. Použité přístroje jsou popsány v kapitole 5: Použité přístroje a průběh měření. Měřené parametry jsou zobrazeny v Tab. 6. a přehled měřících vzorků se nachází v Tab. 7.

**Tab. 7:** Přehled vyšetřovaných vzorků a jejich vlastnosti

Vzorek	Složení nanokompozitu					
	Epoxid	Tvrdidlo	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
PS1	DGEBA	Laromin® C260				
PS2	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	5		
PS3	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	10		
PS4	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0,1
PS5	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0,3
PS6	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	10	BF <sub>3</sub>	0,1
PS7	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	20	BF <sub>3</sub>	0,1
PS8	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	20	BF <sub>3</sub>	0,3
PS9	DGEBA	Laromin® C260	GTMS	x=0,3	BF <sub>3</sub>	0,1

### Polarizační indexy $p_i$

Z níže uvedené Tab. 8 je patrné, že z pohledu absorpce, vzorky s vyšším obsahem TEOS (PS6, PS7, PS8) nedosahují dostatečných hodnot polarizačních indexů (v praxi se běžně vyskytují hodnoty 3 - 5). Dále je patrné, že vzorky obsahující katalyzátor BF<sub>3</sub> při 5% hm. TEOS (PS4, PS5) dosahují nižších hodnot polarizačních indexů než vzorky se stejným procentuálním zastoupením TEOS (PS2). Jako nejlepší vzorek se jeví vzorek PS2, který obsahuje nízký obsah TEOS (5 % hm.) a neobsahuje žádný katalyzátor BF<sub>3</sub>.

**Tab. 8:** Polarizační indexy  $p_i$

Vzorek	Polarizační indexy [-]		Silikátová fáze - složení (% hm.)			
	$p_{i1}$	$p_{i10}$				
PS1	2,71	3,37				
PS2	3,44	5,97	TEOS	5		
PS3	1,66	1,59	TEOS	10		
PS4	2,70	3,00	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0,1
PS5	2,10	2,75	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0,3
PS6	1,60	2,29	TEOS	10	BF <sub>3</sub>	0,1
PS7	1,49	2,12	TEOS	20	BF <sub>3</sub>	0,1
PS8	1,61	2,66	TEOS	20	BF <sub>3</sub>	0,3
PS9	1,44	2,45	GTMS	x=0,3	BF <sub>3</sub>	0,1

### Vnitřní rezistivita $\rho_v$

Z níže uvedené Tab. 9 vyplývá, stejně jako v případě polarizačních indexů, že vzorky s menším obsahem TEOS a bez přítomnosti katalyzátoru BF<sub>3</sub> dosahují nejvyšších hodnot

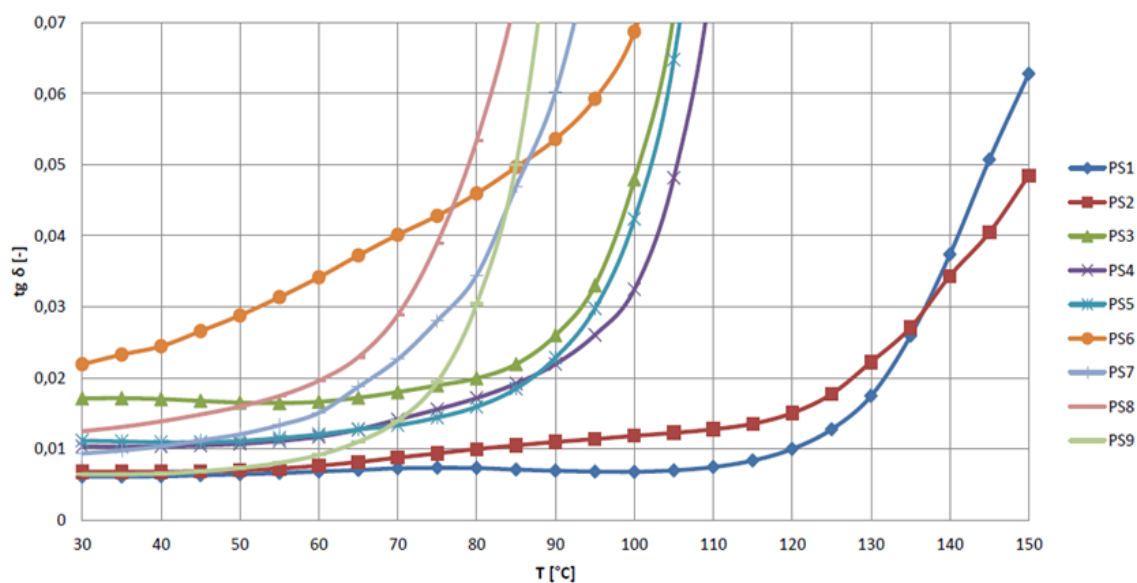
vnitřní rezistivity, a to v řádech  $10^{13}$   $\Omega\cdot\text{m}$ . Nejlepší hodnoty dosahuje vzorek PS2 s 5% obsahem TEOSu. Naopak nejhorších hodnot dosahují vzorky PS6, PS7, PS8 a PS9 s vyšším množstvím TEOSu než 10 % hm. Katalyzátor  $\text{BF}_3$  v množství 0,3 % hm. snižuje hodnotu  $\rho_v$  o jeden řád, což opět potvrzuje tvrzení, že katalyzátor  $\text{BF}_3$  má negativní vliv na elektrické vlastnosti.

**Tab. 9:** Vnitřní rezistivita  $\rho_v$

Vzorek	Vnitřní rezistivita $\rho_v$ [ $\Omega\cdot\text{m}$ ]	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
PS1	1.76E+13				
PS2	2.74E+13	TEOS	5		
PS3	1.69E+12	TEOS	10		
PS4	2.41E+13	TEOS	5	$\text{BF}_3$	0,1
PS5	1.23E+12	TEOS	5	$\text{BF}_3$	0,3
PS6	1.38E+11	TEOS	10	$\text{BF}_3$	0,1
PS7	2.47E+11	TEOS	20	$\text{BF}_3$	0,1
PS8	2.70E+11	TEOS	20	$\text{BF}_3$	0,3
PS9	4.52E+11	GTMS	x=0,3	$\text{BF}_3$	0,1

### Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ v závislosti na teplotě

Pro elektroizolační účely jsou za optimální hodnotu považovány výsledky v řádu  $10^{-2}$ , lépe však  $10^{-3}$ . Právě tuto závislost ukazuje Obr. 26, kde je možné vidět, že nejlepšího výsledku dosahuje vzorek jak PS1, tak i vzorek PS2. Avšak žádný vzorek nedosahuje ideální hodnoty 0,001. Vzorky, jejichž parametry při zvýšení teplotě jsou horší než u základní pryskyřice, buď obsahují vysoký procentní obsah TEOS (větší než 5 % hm.), anebo obsahují katalyzátor  $\text{BF}_3$ . Jedná se zejména o vzorky PS5 až PS9.



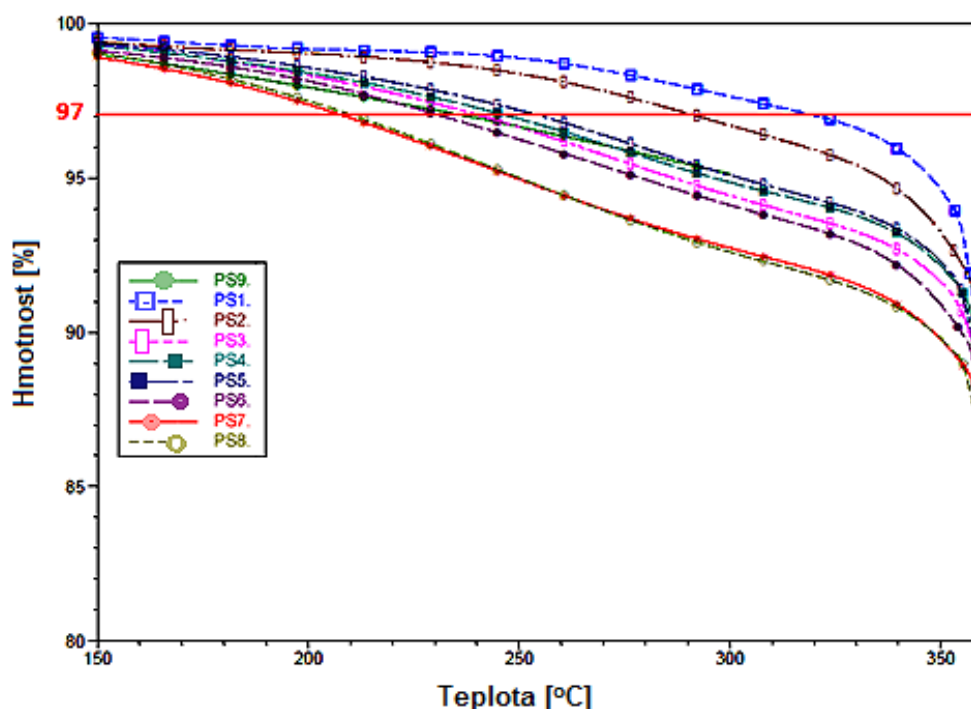
**Obr. 26:** Závislost  $\text{tg } \delta$  na teplotě T

## Termogravimetrie

Jako kritérium pro posuzování byl zvolen 3% úbytek hmotnosti. V Tab. 10 je možnost vidět konkrétní hodnoty teplot jednotlivých vzorků a Obr. 27 ukazuje průběh jednotlivých vzorků. Je jednoznačné, že nejdříve dosáhl tohoto kritéria vzorek PS7 s 20% obsahem TEOS a nižším obsahem katalyzátoru  $\text{BF}_3$ . Dále výše zmíněného kritéria dosáhl vzorek PS8 plněný s 20% obsahem TEOS a vyšším obsahem katalyzátoru  $\text{BF}_3$ .

**Tab. 10:** Hodnoty teploty při dosažení 3%ního úbytku hmotnosti

Vzorek	$T_{97\%}$ [°C]	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
		TEOS	$\text{BF}_3$	$\text{BF}_3$	$\text{BF}_3$
PS1	321,12				
PS2	292,65	TEOS	5		
PS3	241,59	TEOS	10		
PS4	248,03	TEOS	5	$\text{BF}_3$	0,1
PS5	255,53	TEOS	5	$\text{BF}_3$	0,3
PS6	232,15	TEOS	10	$\text{BF}_3$	0,1
PS7	209,01	TEOS	20	$\text{BF}_3$	0,1
PS8	211,32	TEOS	20	$\text{BF}_3$	0,3
PS9	238,19	GTMS	$x=0,3$	$\text{BF}_3$	0,1



**Obr. 27:** Výřez průběhu získaný termogravimetrií

Jako nejlepší vzorky se ukazují PS1 a PS2 s minimálním nebo s žádným obsahem TEOS. Tím je znovu dokázáno, že čím je větší obsah TEOS, tím jsou horší veškeré elektroizolační



vlastnosti. Cykloalifatické diaminy mají poměrně dobrou uspořádanost krystalické mřížky s pevnými místy, kam se monomery napojují, a vytvoří se tak pravidelná struktura. Je proto možné, že kvůli tomu nám vyšly výsledky s nižší koncentrací lépe než u koncentrací vyšších, což nám ukazují termogramy. Vypadá to, že se zvýšením koncentrace TEOS a  $\text{BF}_3$  dochází ke zvýšení úrovně amorfni fáze ve sloučenině, což by se ovšem mělo projevit na mechanických vlastnostech.

### **Závěry z pohledu použitého plniva**

Vzorky obsahovaly plnivo silikátové fáze připravené in situ sol-gel procesem z tetraethoxysilanu (TEOS). Z pohledu elektrických vlastností je zřejmé, že čím je menší obsah TEOSu, tím jsou lepší elektrické vlastnosti. Jak je vidět v Tab. 8 a Tab. 9, vzorky PS2 (5 % hm.) a PS1 (bez plniva TEOS) dosahují nejlepších hodnot vnitřní rezistivity  $\rho_v$  a polarizačních indexů  $p_i$ . Naopak vzorky PS7 - PS8 obsahující 20 % hm. dosahují vnitřní rezistivity pouze v řádu  $10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ . Z výsledku je tedy patrné, že vyšší plnění má jednoznačně negativní vliv na elektrické i zjišťované termomechanické vlastnosti.

### **Závěry z pohledu použitého katalyzátoru**

Použitý katalyzátor měl zásadní vliv na elektrické vlastnosti. Jako katalyzátor byl použit  $\text{BF}_3\text{MEA}$  – borotrifluorid monoethylamin. Vzorky PS4 - PS8 využívající  $\text{BF}_3$  jsou nevhodné jako izolační materiál. Jak je opět vidět z Tab. 9, vzorky plněné stejným procentuálním obsahem TEOS se liší v hodnotách vnitřní rezistivity  $\rho_v$  právě díky procentuálnímu obsahu katalyzátoru  $\text{BF}_3$ . Jako názorná ukázka poslouží vzorky PS4 (TEOS - 5 % hm.;  $\text{BF}_3$  - 0,1 % hm.) a PS5 (TEOS - 5 % hm.;  $\text{BF}_3$  - 0,3 % hm.). Vzorek PS4 s obsahem 0,1 % hm. dosahuje vnitřní rezistivity v řádu  $10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ . U vzorku PS5 se vlivem zvýšení koncentrace  $\text{BF}_3$  snížila vnitřní rezistivita o jeden řád, tedy na  $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$ .

## **6.2 Druhá fáze**

Druhá etapa vzorků vyplynula z měření uvedených v první etapě. Zkoumané nanokompozity epoxid/ $\text{SiO}_2$  již obsahují nízkou koncentraci TEOS (pod 5 % hm.) a nízký obsah  $\text{BF}_3$  (pod 0,05 % hm.). V této etapě se začalo více používat činidlo GTMS (glycidylxypropyl trimethoxysilan), které zlepšuje kompatibilitu organické a anorganické fáze tím, že vytváří mezi oběma fázemi silnou interakci tvorbou kovalentní vazby. Systém se poté stává více homomogenním. Složení jednotlivých nanokompozitů je v Tab. 11. Cílem je nalezení nanokompozitu s vlastnostmi, které by dosahovaly optimálních hodnot.

**Tab. 11:** Přehled vzorků v druhé etapě

Vzorek	Složení nanokompozitu					
	Epoxid	Tvrdidlo	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
PS10	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	1		
PS11	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	2		
PS12	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	3		
PS13	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	7		
PS14	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0.05
PS15	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0.01
PS16	DGEBA	Laromin® C260			GTMS	0.05
PS17	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	5	GTMS	0.02
PS18	DGEBA	Laromin® C260	TEOS	5	GTMS	0.05

Při diagnostikování vzorků v druhé etapě byly použité stejné fenomenologické i strukturální měřicí metody jako v první fázi - viz Tab. 6. Jako první vyšetřující parametr je polarizační index.

### Polarizační index $p_i$

Z níže uvedené Tab. 12 je patrné, že vzorky s vyšším obsahem TEOS (PS13) a stejně tak s nízkým obsahem TEOS (PS10) nedosahují vhodných hodnot polarizačních indexů. Dále můžeme říci, že činidlo GTMS má negativní vliv v kombinaci s TEOS na polarizační indexy, jak je tomu ve vzorcích PS17 a PS16. Katalyzátor BF<sub>3</sub> celkově snižuje hodnoty polarizačních indexů, jak se prokázalo v první fázi. Z této skupiny vzorků se nejlépe jeví PS11 a PS12, které obsahují 2 a 3 % hm. TEOS.

**Tab. 12:** Polarizační indexy  $p_i$ 

Vzorek	Polarizační indexy [-]		Složení nanokompozitu			
	$p_{i1}$	$p_{i10}$	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
PS10	2.24	2.61	TEOS	1		
PS11	3.59	5.39	TEOS	2		
PS12	3.59	5.61	TEOS	3		
PS13	2.97	3	TEOS	7		
PS14	2.17	3.86	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0.05
PS15	2.32	4.39	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0.01
PS16	3.63	4.29			GTMS	0.05
PS17	2.81	2.89	TEOS	5	GTMS	0.02
PS18	2.18	1.83	TEOS	5	GTMS	0.05

### Vnitřní rezistivita $\rho_v$

Z pohledu vnitřní rezistivity je zcela jasné, že katalyzátor BF<sub>3</sub> zhoršuje izolační vlastnosti. Toto tvrzení je možné prokázat v Tab. 13 u vzorků PS14 a PS15. Vnitřní hodnota zde

dosahuje hodnot řádu  $10^{12} \Omega \cdot m$ .

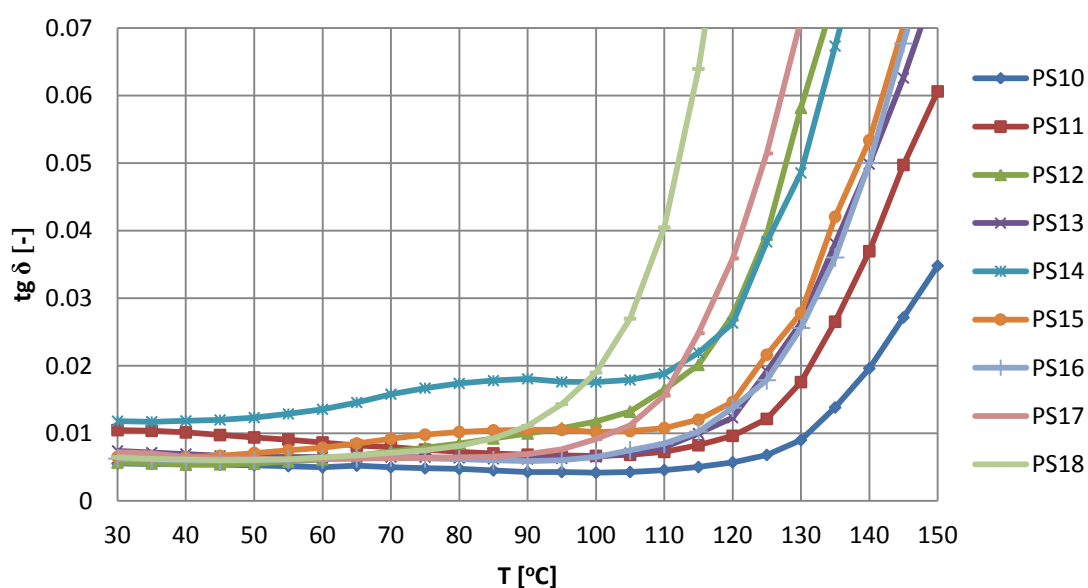
**Tab. 13:** Vnitřní rezistivita  $\rho_v$

Vzorek	Vnitřní rezistivita $\rho_v$ [ $\Omega \cdot m$ ]	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
		TEOS			
PS10	1.077E+13	TEOS	1		
PS11	6.426E+13	TEOS	2		
PS12	2.242E+13	TEOS	3		
PS13	1.909E+13	TEOS	7		
PS14	3.213E+12	TEOS	5	BF3	0.05
PS15	3.979E+12	TEOS	5	BF3	0.01
PS16	4.238E+13			GTMS	0.05
PS17	1.845E+13	TEOS	5	GTMS	0.02
PS18	5.919E+12	TEOS	5	GTMS	0.05

Nejlepších výsledků naopak dosahuje vzorek PS11 obsahující 2 % hm. TEOSu. Činidlo GTMS v kombinaci pouze s čistou epoxidovou pryskyřicí zlepšuje vnitřní rezistivitu, ale v kombinaci s TEOS ji naopak zhoršuje.

### Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ v závislosti na teplotě

Měření ztrátového činitele  $\text{tg } \delta$  v závislosti na teplotě probíhající při 500 V ukázalo, že nejhorší tepelnou stabilitu má vzorek PS18 obsahující činidlo GTMS v 0,05 % hm. obsahu. Z tohoto pohledu lze usoudit, že složky jakými jsou  $\text{BF}_3$  a GTMS zhoršují tepelnou stabilitu celého systému. Nejlepší průběh má vzorek PS10, který obsahuje nejmenší množství TEOS a neobsahuje žádné jiné složky. Jednotlivé průběhy jsou znázorněny na Obr. 28.



**Obr. 28:** Ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$  v závislosti na teplotě

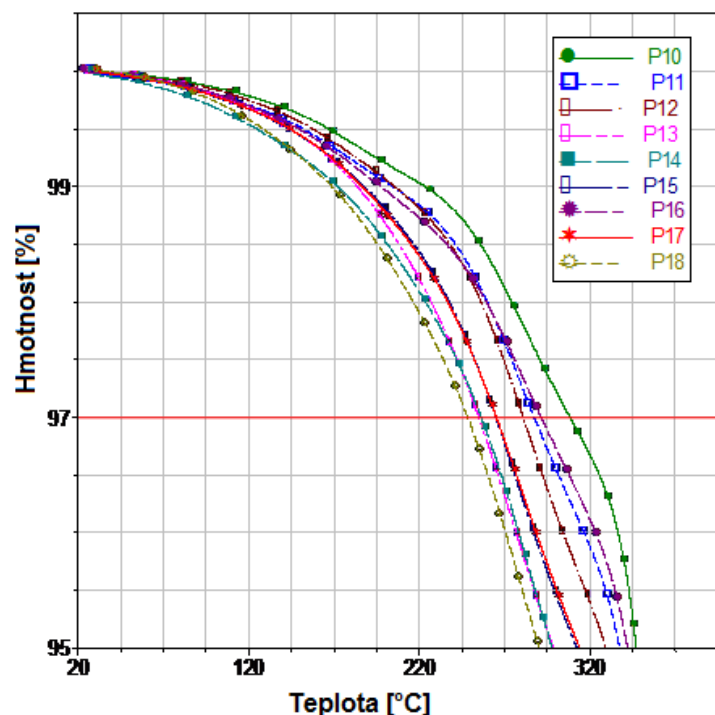
## Termogravimetrie

Na dodaných vzorcích byla provedena termogravimetrie (TGA). V případě TGA byla vyhodnocena teplota, při níž dojde k 3% úbytku hmotnosti (viz Obr. 29). Tato empirická hodnota je obvykle považována za kritérium, při kterém přestává izolační systém plnit svou funkci. V Tab. 14 jsou označeny teploty při dosažení 3% úbytku hmotnosti vzorku.

**Tab. 14:** Hodnoty teploty při dosažení 3% úbytku hmotnosti

Vzorek	T <sub>97%</sub> [°C]	Silikátová fáze - složení (% hm.)			
		TEOS			
PS10	308	TEOS	1		
PS11	287	TEOS	2		
PS12	281	TEOS	3		
PS13	255	TEOS	7		
PS14	256	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0.05
PS15	265	TEOS	5	BF <sub>3</sub>	0.01
PS16	292			GTMS	0.05
PS17	265	TEOS	5	GTMS	0.02
PS18	248	TEOS	5	GTMS	0.05

Je jednoznačné, že nejdříve dosáhl kritéria vzorek PS18 s 5% obsahem TEOS a 0,05% obsahem GTMS. Dále výše zmíněného kritéria dosáhly nejrychleji vzorky PS13 a PS14, které jsou složené z vysokého obsahu TEOS a zároveň vyššího obsahu BF<sub>3</sub>. Jako nejlepší se ukazují vzorky PS10 a PS16 s jednocentním, a nebo s žádným obsahem TEOS.



**Obr. 29:** Výřez průběhů získaných termogravimetrií

**Shrnutí a závěr nanokompozitu TEOS**

Z první etapy a z pohledu elektrických vlastností bylo zřejmé, že čím menší obsah TEOSu, tím jsou lepší elektrické vlastnosti. Toto samé tvrzení podporovalo i množství  $\text{BF}_3$  - čím menší obsah katalyzátoru, tím jsou lepší elektrické vlastnosti.

Z druhé etapy je patrné, že čistá epoxidová pryskyřice dosahuje nejlepších elektrických vlastností. Přidáním i malého množství TEOS (1 % hm.) se projeví zejména na zhoršení ztrátového činitele a snížení teploty při 3% úbytku hmotnosti (TGA). Každý vzorek obsahující katalyzátor  $\text{BF}_3$  v porovnání s čistou epoxidovou pryskyřicí DGEBA má horší elektrické vlastnosti. Z tohoto důvodu lze konstatovat, že tzv. bezvodý sol-gel proces má negativní vliv na elektrické a termomechanické vlastnosti materiálu. Činidlo GTMS, které mělo zlepšit homogenitu celého systému nanokompozitu v kombinaci s TEOS, opět zhoršuje elektrické vlastnosti.

Z výše uvedených skutečností je patrné, že silikátová fáze TEOS, katalyzátor  $\text{BF}_3$  a činidlo GTMS zhoršují elektrické vlastnosti čisté epoxidové pryskyřice DGEBA s Larominem<sup>®</sup> C260. Na základě tohoto shrnutí jsme rozhodli, že tímto směrem cesta nepovede, a proto s danou problematikou - TEOS se nebudeme dále zabývat a začali jsme pracovat na novém kompozitním systému: DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 -  $\text{SiO}_2$  hydrofobní - NPA.

# 7

## Komplexní nanokompozit DGEBA

Jedná se o komplexní nanokompozit obsahující kombinaci nanoplňiv různého typu - nanočástice hydrofobní siliky (AEROSIL R 974) jako modifikátor matrice a polyamidovou nanovlákninu, Ultramid – Polyamid 6 rozvlákněný v elektrostatickém poli jako plnivo. Polymerní matricí je epoxidová síť na bázi diglycidylether bisfenolu A (DGEBA) a cykloalifatického diaminu (Laromin<sup>®</sup> C260). Podrobnější popis jednotlivých komponentů se nachází v kapitole 5.1 - Použité pryskyřice a plniva. Tomuto výslednému složení předcházelo několik vývojových fází.

V prvním kroku jsme hledali plnivo, které by vhodně působilo na vývoj materiálu. V souladu se současným stavem vědění jsme zvolili hydrofilní a hydrofobní nanosiliku, kde se ukázalo, že hydrofobní nanosilika dosahuje lepších elektrických vlastností. Následovalo experimentování s tímto materiálem a následné použití polyamidové nanovlákniny jako plniva nanokompozitu. Nastal ovšem problém s prosycením nanovlákniny, a proto bylo pro zlepšení zatékavosti použito reaktivní ředidlo fenylglycidylether (FGE).

Dále je popsán podrobný vývoj komplexního nanokompozitu DGEBA. V první části je

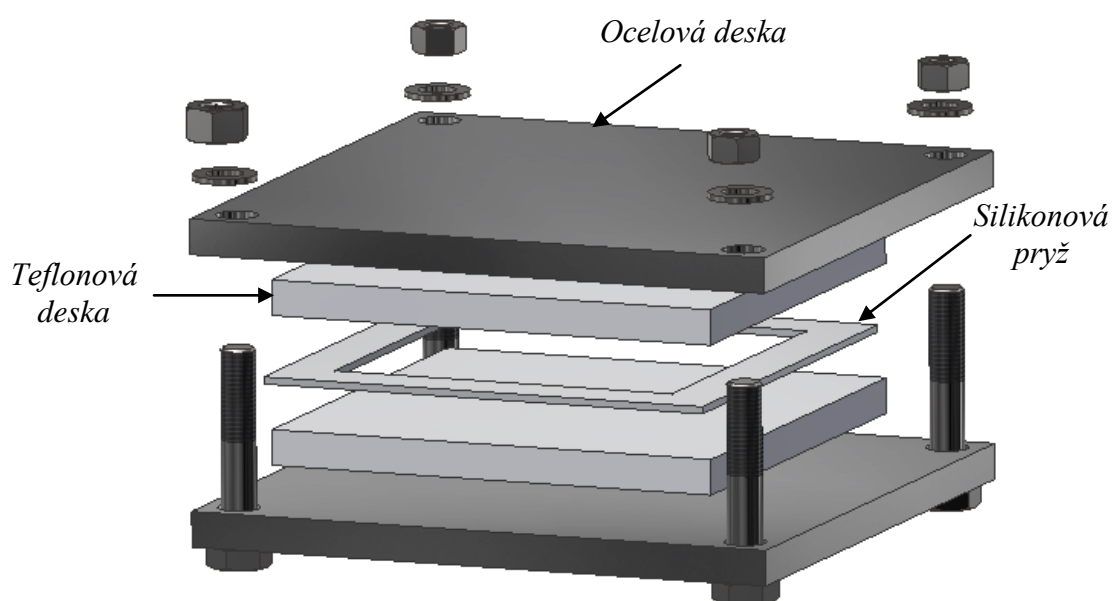
představena výroba vzorků. Touto problematikou jsme se zabývali více než rok, a nakonec se nám podařilo optimalizovat výrobní proces. V další části jsou popsány jednotlivé kroky vývoje nanokompozitu, od vybrání nanoplniv až po finální komplexní nanokompozit.

## 7.1 Výrobní proces

V této části práce je kompletně vysvětlen výrobní proces vzorků. Za tímto účelem byla navržena a vyrobena speciální forma pro odlévání vzorků, která je vyobrazena na Obr. 30. V poslední části této kapitoly je popsán největší přínos, a to optimalizace celého výrobního procesu.

### Forma pro odlévání vzorků

Forma pro přípravu experimentálních vzorků je konstruována tak, aby byla rozložitelná a splňovala vysoké nároky na utěsnění proti tekutým směsím, které jsou do ní nalévány. Je složena ze dvou ocelových desek o rozměrech 170 x 170 x 10 mm. Aby nebyl přechod kov-kov na formě a nevytvořil nerovnosti, jsou mezi ocelové desky umístěny teflonové desky (130 x 130 x 10 mm) s velmi malou adhezí proto, aby se vzorek nepřilepil k povrchu teflonu.



**Obr. 30:** Části formy pro odlévání vzorků

Silikonová pryž o tloušťce 1 mm slouží jako těsnění proti úniku nalévané hmoty a určuje tloušťku a tvar vzorku. Úplné zobrazení a sestavení formy je ukázáno na Obr. 30.

Před použitím je nutné teflon a pryž důkladně zbavit nečistot pomocí acetonu. Po nalití pryskyřice smontujeme veškeré díly pomocí čtyř šroubů připevněných ke spodní ocelové desce.

### **Příprava nanokompozitu DGEBA**

V následující části práce je popsána výroba nanokompozitu DGEBA ve složení: DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> hydrofobní - FGE - NPA. Ve finálním nanokompozitu DGEBA není obsaženo ředidlo FGE, ale pro účely vysvětlení přípravy licí směsi je FGE zahrnuto do výrobního procesu. Bylo empiricky zjištěno, že na každý vzorek je potřeba 11 gramů epoxidové pryskyřice DGEBA. Při výrobě jedné série lze vyrobit 5 vzorků, proto vždy navážeme 55 g DGEBA.

Výroba vzorků je poměrně složitá a skládá se z více koordinovaných operací. Fáze přípravy zahrnuje správné navázení (váha - Kern - ALJ 120-4A), jednotlivých složek epoxidové pryskyřice, tvrdidla a nanoplňiva ve stanovených poměrech (viz kapitola níže: Výpočet stechiometrických poměrů) a nastříhat nanovlákninu na požadovanou velikost. Nanoplňivo je nutné před vážením vysušit minimálně na 24 h při 110 °C. Nanovlákninu nastříháme na rozměry 80 x 80 mm a necháme ji vysušit a zároveň vyvacuovat v peci od společnosti MMM Group -Vacucell během celého míchání při teplotě 60 °C.

V první fázi naváženou čistou pryskyřici vlijeme do skleněné kádinky a zahříváme společně s naváženým ředidlem na 90 °C a pomalu mícháme (60 ot/min). Při této teplotě pryskyřice razantně sníží svojí viskozitu a docílí vhodného stavu pro přidání navážené a vysušené nanosiliky. Po jejím přidání do epoxidové pryskyřice zvýšíme otáčky až na 700 - 1000 ot/min a mícháme celou směs po dobu 24 hodin. Takto dlouhým míchacím procesem je zabezpečena kvalitní dispergace částic. Složky zahříváme na magnetické míchačce s ohřevem (IKA - RCT basic) a mícháme pomocí magnetického míchátko.

Po uplynutí této doby přelijeme směs do vakuovací skleněné nádoby s pryžovým uzávěrem, kde pomocí membránové vývěvy (dvoukomorová, KNF - N810.3FT.18) vyčerpáme veškerý vzduch ze směsi (viz Obr. 2 - Příloha B). Tento proces trvá cca 8 hodin, během něho nádoba stojí stále na magnetické míchačce. Směs je zahřívána na 90 °C a míchána při malých otáčkách (50 ot/min).

Jakmile nemá směs viditelné bublinky, přidáme navážený a na 90 °C zahřátý Laromin<sup>®</sup> C260. Poté opět uzavřeme pomocí pryžového uzávěru nádobu a směs vakuujeme, zahříváme a mícháme přesně 7 minut (pokud mícháme déle, směs zatvrdne v nádobě - viz Poznátka z prvních výrobních procesů). Mezitím si připravíme očištěné rámečky ze silikonové pryže. Každý rámeček z jedné strany natřeme silikonovou pastou a vložíme na teflon, který jsme zahřáli v peci na teplotu 100 °C.

Samotný licí proces je značně náročný a musí být uskutečněn velice rychle, jinak hrozí ztvrdnutí směsi. Nejdříve položíme teflon na váhu a vynulujeme počítadlo. Dále vlijeme 9 g





### Poznatky z prvních výrobních procesů

Z počátku byl veliký problém se vzniklými bublinami ve vzorku. Vzorky obsahovaly i centimetrové bubliny, a tudíž nebylo možné následné měření elektrických vlastností. Přičítali jsme to množství epoxidové pryskyřice, protože velká část vždy vytekla pod silikonovou pryží. Snížili jsme váhu DGEBA, ale bohužel problém přetrvával. Jako další krok bylo vyvrtání děr do formy, kde přebytečná směs vytékala ven. Ale ani tento krok se neukázal jako správný a stále mezi pryží a teflonovou deskou vytékalo značné množství směsi. Proto jsme vyzkoušeli z jedné strany rámečku natřít silikonovou pastu a problém s vytékáním směsi se tím vyřešil. Stále nás ale trápily vytvořené bubliny. Až po desítkách pokusů jsme došli k závěru, že formu po nalití směsi nebude dobré ihned uzavírat, ale zavřít ji až po určitém čase, který jsme stanovili po několika testech cca na 30 minut.

Problém, který nás nejvíce trápil, bylo předčasné vytvrzení směsi ve skleněné nádobě a nebo ve chvíli, kdy nebyla zcela ponořená nanovláknina ve směsi. Až po několika zničených skleněných nádobách jsme stanovili dobu míchání DGEBA s Laromin<sup>®</sup> C260 na 7 minut.

Jako poslední krok jsme řešili dispergaci nanočástic v epoxidové pryskyřici. Testovali jsme tři metody míchání, a to pomocí mechanického a ultrazvukového míchání a jejich kombinace. Bylo vytvořeno několik vzorků pomocí těchto metod. Z následujících měření bylo zjištěno, že ultrazvukové míchání sice urychluje čas míchání, ale výsledná dispergace je horší než u mechanického míchání. Tato skutečnost byla zjištěna pomocí měření elektrických vlastností jednotlivých vzorků a zároveň sledování vytvořených aglomerátů mikroskopem.

### Výpočet stechiometrických poměrů

Pro dosažení optimálních vlastností epoxidové matrice je nutností stechiometricky vypočítat množství tvrdidla a epoxidu, aby došlo k úplné reakci. Epoxido - aminová síť byla připravena ve stechiometrickém poměru funkčních skupin ( $C_{\text{epoxy}}:C_{\text{NH}} = 1:1$ ).

Pro zjištění požadovaného poměru tvrdidla Laromin<sup>®</sup> C260 a epoxidové pryskyřice DGEBA se využívá následujících výpočtů (5), (6):

Výpočet ekvivalentního množství reaktivních vodíků v Larominu<sup>®</sup> C260,

$$AHEW = \frac{MWA}{n_{NH}} = \frac{240}{4} = 60 \quad (5)$$

kde  $AHEW$  je amine hydrogen equivalent weight (ekvivalentní hmotnost vodíků aminu),  $MWA$  je molekulová hmotnost aminu,  $n_{NH}$  je počet aktivních vodíků v aminu.

Výpočet stechiometrického poměru Larominu<sup>®</sup> C260 pro použití s DGEBA (s epoxidovým

hmotnostním ekvivalentem 182-187g). Budeme používat průměrnou hodnotu 187g. To znamená, že pro 187 g DGEBA potřebujeme 60 g Larominu<sup>®</sup> C260. Z předchozích zkušeností jsme zjistili, že pro výrobu jednoho vzorku postačí 11 g DGEBA. Z předchozích hodnot stanovíme, kolik je zapotřebí gramů Larominu<sup>®</sup> C260:

$$x = \frac{AHEW \cdot 11}{EEW} = \frac{60 \cdot 11}{197} = 3.53g \quad (6)$$

kde x je množství Larominu<sup>®</sup> C260, EEW je epoxy equivalent weight (hmotnostní ekvivalent epoxidu).

## 7.2 Výsledky a diskuze

V první fázi byla vytvořena sada vzorků deskového tvaru o rozměrech 100 x 100 x 1 mm, které byly plněny různou koncentrací hydrofilní a hydrofobní nanosiliky SiO<sub>2</sub>. Tato sada vzorků nám měla ukázat rozdíl mezi hydrofilní a hydrofobní nanosilikou a jejich vliv na elektrické vlastnosti celého systému. Seznam vyšetřujících vzorků je v Tab. 15.

**Tab. 15:** Seznam vyšetřujících vzorků a jejich výsledky

Vzorek	Polarizační indexy [-]		Vnitřní rezistivita $\rho_v$ [ $\Omega \cdot m$ ]	Ztrátový činitel $tg \delta$ [-]	Složení nanokompozitu			
	$pi_1$	$pi_{10}$			Epoxid	Tvrdidlo	Plnivo	
							Plnění [% hm.]	Druh
D1	3,56	2,74	1,10E+15	5,34E-03	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260		
D2	2,72	2,24	1,08E+15	4,17E-03	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	0,5	SiO <sub>2</sub> hydrofilní
D3	2,81	2,35	1,01E+15	5,45E-03	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	1	SiO <sub>2</sub> hydrofilní
D4	2,99	2,55	8,32E+14	3,21E-03	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	2	SiO <sub>2</sub> hydrofilní
D5	2,75	3,23	1,40E+14	4,61E-03	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	0,5	SiO <sub>2</sub> hydrofobní
D6	3,25	3,39	1,46E+15	4,22E-03	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	1	SiO <sub>2</sub> hydrofobní
D7	2,92	1,26	1,45E+15	4,44E-03	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	2	SiO <sub>2</sub> hydrofobní

Jako první měření bylo provedeno zjišťování absorpčních a resorpčních charakteristik, které probíhalo při napětí 500 V. Z nich nadále byly vypočteny **polarizační indexy** v 1. a 10. minutě. Pokud se hodnota  $p_{i1}$  blíží k 1, jedná se o materiál s velkým počtem volných nosičů elektrického náboje - rozvinutým vodivostním proudem.

Z výše uvedené Tab. 15 je patrné, že vzorky s hydrofobní silikou dosahují dostatečných hodnot polarizačních indexů. Za nejlepší vzorek se dá považovat vzorek s 1 % hm. hydrofobní siliky, kde  $pi_1 = 3,25$  a  $pi_{10} = 3,39$ .

Dalším krokem bylo vypočtení **vnitřní rezistivity**  $\rho_v$ , která byla vypočtena z hodnoty absorpční charakteristiky v čase 6000 sekund.

Z výše uvedené Tab. 15 je patrné, že nejvyšší hodnoty opět dosáhl vzorek D6, a to

$1,46 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ . Rezistivita by měla dosahovat pro izolační materiály alespoň řádu  $10^{14} \Omega \cdot m$  - vzorek tedy vykazuje dobrou hodnotu.

Hodnoty **ztrátového činitele  $tg \delta$**  ukazuje Tab. 15, kde vidíme, že velice dobrých výsledků dosahují všechny vzorky D1 - D6 (řád  $10^{-3}$ ). Avšak nejlepší hodnoty dosahuje vzorek D4 -  $3,21 \cdot 10^{-3}$ , tedy vzorek s hydrofilní silikou s 2 % hm. obsahem plniva.

Z výše uvedených poznatků se další práce zaměřily na vzorky s hydrofobní silikou, kde byla snaha najít optimální množství koncentrace  $SiO_2$  tak, aby náš vytvořený nanokompozit dosahoval nejlepších elektrických vlastností. Z výše uvedených výsledků vyplynulo, že množství plniva bude kolem 1 % hm.

Jako další krok byly vytvořeny vzorky s koncentrací hydrofobní nanosiliky kolem 1 % hm. Množství siliky ve vzorcích je uvedeno v Tab. 16.

**Tab. 16:** Seznam vzorků s hydrofobní silikou a jejich výsledky

Vzorek	Polarizační indexy [-]		Vnitřní rezistivita $\rho_v$ [ $\Omega \cdot m$ ]	Ztrátový činitel $tg \delta$ [-]	Složení nanokompozitu			
	$pi_1$	$pi_{10}$			Epoxid	Tvrdidlo	Plnivo	
							Plnění [% hm.]	Druh
D8	2,75	3,23	1,40E+14	4,61E-03	DGEBA	Laromin® C260	0.5	$SiO_2$ hydrofobní
D9	2,86	3,35	1.28E+15	4,42E-03	DGEBA	Laromin® C260	0.75	$SiO_2$ hydrofobní
D10	3,25	3,39	1,46E+15	4,22E-03	DGEBA	Laromin® C260	1	$SiO_2$ hydrofobní
D11	3,12	3,32	1.12E+15	4,37E-03	DGEBA	Laromin® C260	1.25	$SiO_2$ hydrofobní

Z Tab. 16 je patrné, že nejlepších elektrických vlastností dosahuje vzorek D10, tedy vzorek s 1 % hm. a s vlastnostmi polarizačním indexem  $pi_1 = 3.25$  a  $pi_{10} = 3.39$ , vnitřní rezistivitou  $\rho_v = 1,46 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$  a ztrátovým činitelem  $tg \delta = 4.22 \cdot 10^{-3}$ .

Po určení optimálního množství hydrofobní nanosiliky byl v dalším kroku vytvořen komplexní nanokompozit DGEBA. Do stávajícího epoxidového systému se začlenila polyamidová nanovláknina NPA, která je popsána v kapitole 5.1. - Použité pryskyřice a plniva.

**Tab. 17:** Složení vyšetřovaných nanokompozitů

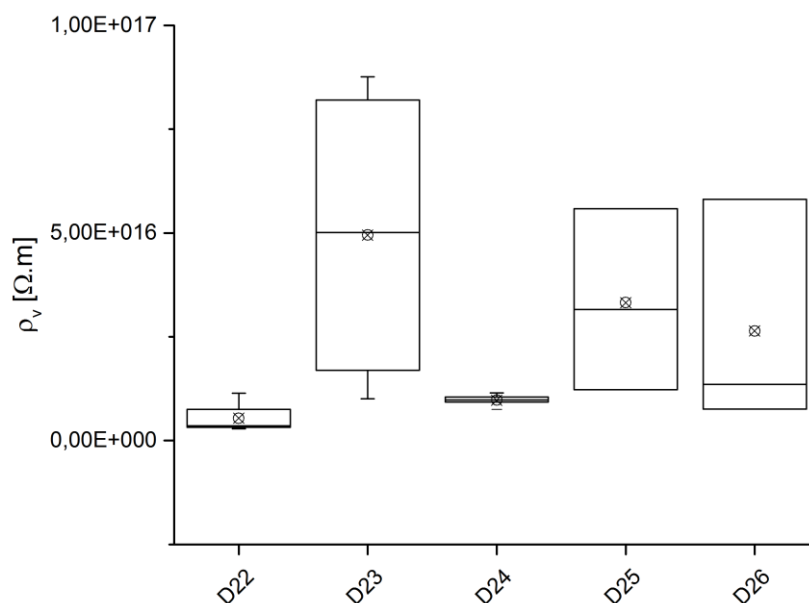
Vzorek	Složení nanokompozitu				
	Epoxid	Tvrdidlo	$SiO_2$ hydrofobní [% hm.]	PGE [% hm.]	NPA
D22	DGEBA	Laromin® C260			
D23	DGEBA	Laromin® C260	1		
D24	DGEBA	Laromin® C260	1	10	
D25	DGEBA	Laromin® C260	1		<input checked="" type="checkbox"/>
D26	DGEBA	Laromin® C260	1	10	<input checked="" type="checkbox"/>

Během výroby se objevil problém s prosycením nanovlákniny epoxidovou pryskyřicí. Proto

byla upravena zatékavost epoxidové pryskyřice použitím reaktivního ředidla fenylglycidyl ether – FGE (10 %) s průměrnou molekulární hmotností  $M_m \sim 150$ . Použité množství bylo stanoveno pomocí několika experimentů - viz Příloha A. Složení vyšetřovaných nanokompozitů se nachází v Tab. 17.

### Vnitřní rezistivita $\rho_v$

Z průběhů dielektrické absorpce byly vypočítány hodnoty vnitřní rezistivity a jejich rozptyly hodnot. Obr. 32. zachycuje statistický graf s výše zmíněnými hodnotami.



**Obr. 32:** Hodnoty a rozptyl vnitřní rezistivity jednotlivých verzí nanokompozitu

Dobře je zde patrný výrazný nárůst vnitřní rezistivity o řád oproti čisté pryskyřici díky aplikování nanoplňiva do matrice. Změna je z  $3,2 \cdot 10^{15}$  na  $2,7 \cdot 10^{16} \Omega \cdot m$ , ovšem při mírném nárůstu rozptylu. Po přidání ředidla FGE došlo ke snížení rezistivity při výrazném snížení rozptylu hodnot. Nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA má vnitřní rezistivitu hodnotově sice nižší než směs pryskyřice se silikou -  $2,8 \cdot 10^{16} \Omega \cdot m$ , ovšem při menším rozptylu hodnot, což svědčí o lepší kompaktnosti výsledků. Hodnota vnitřní rezistivity tohoto nanokompozitu je vyšší, a tedy výhodnější než směsi s ředidlem FGE. Obecně lze tedy říci, že nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA je nejvýhodnějším systémem z tohoto hlediska.

Pokud porovnáme po hodnotové stránce vnitřní rezistivitu získaného nanokompozitu s dosud běžně používanými systémy s anorganickou elektrickou bariérou, lze říci, že je značně vyšší a tím výhodnější než tyto materiály.

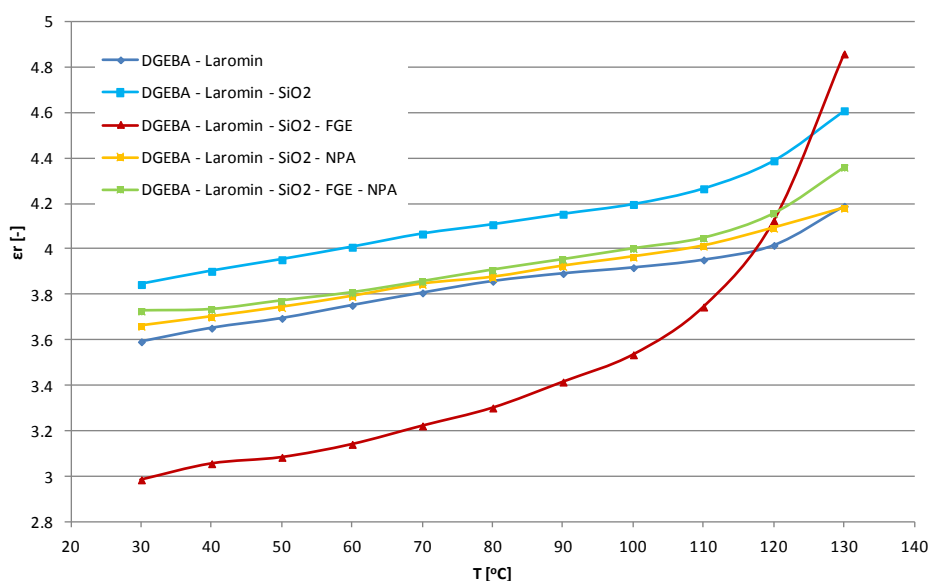
**Relativní permitivita  $\epsilon_r$** 

Další veličinou vypovídající o chování studovaných nanokompozitů v elektrickém poli je jejich relativní permitivita. Byla měřena její závislost na teplotě, výsledky zachycuje Obr. 33. Dobré vzájemné porovnání jednotlivých nanokompozitů z tohoto hlediska pak poskytuje Tab. 18, v níž jsou zachyceny rozdíly tohoto parametru odpovídající nárůstu změny teploty o 100 °C.

**Tab. 18:** Změna relativní permitivity při nárůstu teploty o 100°C

Vzorek	$\epsilon_r$ při 30 °C	$\epsilon_r$ při 130 °C	Rozdíl
D22	3.594	4.19	0.596
D23	3.846	4.61	0.764
D24	2.987	4.86	1.873
D25	3.661	4.18	0.519
D26	3.728	4.36	0.632

Získané výsledky plynoucí z tabulky ukazují, že nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - FGE vykazuje velmi silnou teplotní závislost vykazující při teplotě 30 °C hodnotu 2,98, při 130 °C pak 4,86 (tedy rozdíl 1,87).

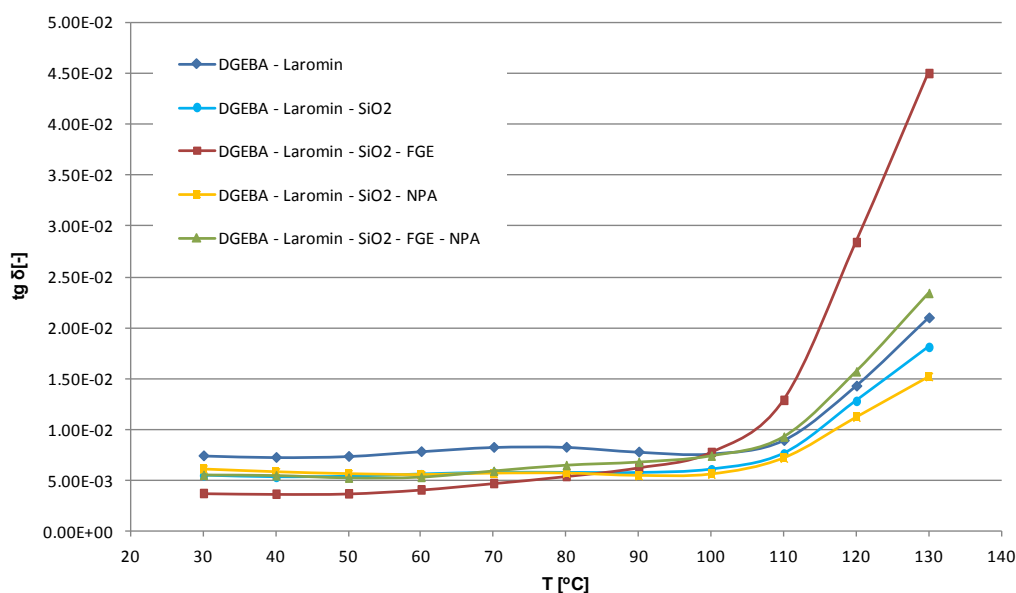
**Obr. 33:** Teplotní závislost relativní permitivity nanokompozitů

Ostatní nanokompozity vykazují pouze mírný nárůst relativní permitivity s teplotou v tomto teplotním intervalu. Jedná se tedy o nejširší teplotní závislost ze všech připravených nanokompozitů. Nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA vykazuje v tomto teplotním intervalu nejmenší rozdíl ze všech sledovaných nanokompozitů - 0,5 a má tak nejnižší teplotní závislost, což je velice pozitivní. Ostatní připravené nanokompozity mají

podobnou tendenci s většími hodnotovými rozdíly. Lze tedy konstatovat, že nanokompozity neobsahující FGE jsou (z hlediska  $\epsilon_r$ ) bez větší tepelné závislosti, tepelně poměrně stabilní a hodnotově na dobré úrovni.

### Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$

Podíváme-li se na ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$  a na jeho teplotní závislost do 130 °C (Obr. 34), vidíme, že nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA má při vyšších teplotách nad 80°C nejnižší ztráty. V intervalu mezi 30 až 80 °C jsou u tohoto kompozitu téměř stálé hodnoty mezi  $6,1 - 5,7 \cdot 10^{-3}$ .



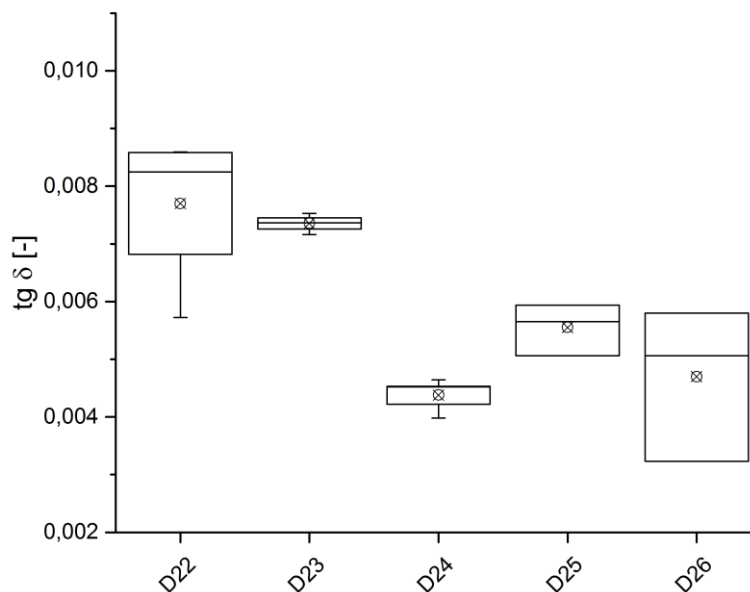
**Obr. 34:** Teplotní závislost ztrátového činitele nanokompozitů

Lze tedy říci, že toto složení nanokompozitu je z hlediska dielektrických ztrát nejlepší. I zde je patrný negativní vliv FGE, neboť i když má tento kompozit při 30 °C nejnižší hodnotu  $\text{tg } \delta$ , nad 80 °C vykazuje strmý nárůst do hodnoty  $2,84 \cdot 10^{-2}$ . Ostatní nanokompozity vykazují při vyšších teplotách strmější nárůst a vyšší hodnoty. Tab. 19 zachycuje rozdíly ztrátového činitele při změně teploty z 30 na 130 °C. Nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA zde vykazuje nejmenší změnu, což je nejlepší výsledek.

**Tab. 19:** Rozdíl ztrátového činitele při změně teploty z 30 na 130°C

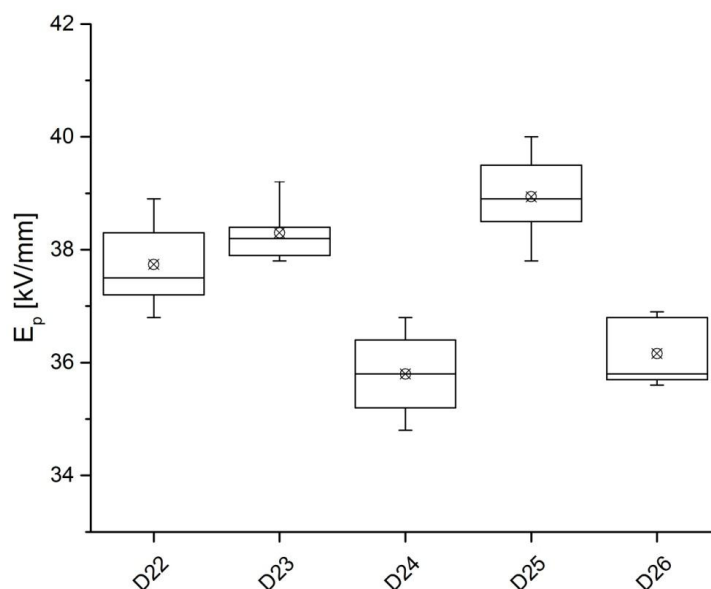
Vzorek	$\text{tg } \delta$ při 30 °C	$\text{tg } \delta$ při 130 °C	Rozdíl
D22	7.45E-03	2.10E-02	1.36E-02
D23	5.49E-03	1.81E-02	1.26E-02
D24	3.75E-03	4.50E-02	4.13E-02
D25	6.10E-03	1.52E-02	9.10E-03
D26	5.54E-03	2.34E-02	1.79E-02

Obr. 35 zachycuje hodnoty ztrátového činitele včetně rozptylu hodnot měřené při pokojové teplotě. Vyšší hodnoty  $7,7 \cdot 10^{-3}$  a  $7,36 \cdot 10^{-3}$  zde vykazuje čistá pryskyřice DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 i po přidání SiO<sub>2</sub>. Směsi s ředidlem FGE vykazují menší ztráty, polyamidová vlákna zdánlivě poněkud zvýšila ztráty, rozptyl hodnot je však menší než u směsi s FGE. Získané výsledky tedy ukazují, že nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA má velmi dobré dielektrické ztráty  $4,7 \cdot 10^{-3}$  při minimálním rozptylu hodnot, což svědčí o výhodnosti a kompaktnosti měřeného parametru.



**Obr. 35:** Hodnoty a rozptyl  $\text{tg } \delta$  nanokompozitů měřeného při pokojové teplotě

### Elektrická pevnost $E_p$



**Obr. 36:** Porovnání elektrické pevnosti zkoumaných nanokompozitů



Elektrická pevnost zkoumaných nanokompozitů, jejíž výsledky jsou zachyceny na Obr. 36, dobře prokázala, že nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA je nejlepší a má nejvyšší dosaženou hodnotu - 38,94 kV/mm. Z výsledků je dostatečně patrný negativní vliv ředidla FGE i výrazné zvýšení pevnosti přidáním SiO<sub>2</sub> hydrofobní do základní pryskyřice.

Tab. 20 souhrnně zachycuje hodnoty všech elektrických parametrů jednotlivých nanokompozitů včetně rozptylů měřených hodnot zobrazujících kompaktnost jednotlivých sledovaných veličin. Umožňuje dobré porovnání získaných výsledků a dává dobrý obraz o kvalitě jednotlivých nanokompozitů.

**Tab. 20:** Elektrické parametry a jejich rozptyly sledovaných nanokompozitů (při 500 V)

Vzorek	Ri [Ω]	pi1 [-]	pi10 [-]	ρ <sub>v</sub> [Ω·m]	tg δ [-]	ε <sub>r</sub> [-]	Ep [kV/mm]
DGEBA - Laromin <sup>®</sup> C260	3.21E+15	3.41	5.46	5.37E+15	7.70E-03	3.59	37.74
Směrodatná odchylka	2.59E+15	1.11	3.35	4.06E+15	1.36E-03	0.54	0.85
DGEBA - Laromin <sup>®</sup> C260 - SiO <sub>2</sub> hydrofobní	2.71E+16	3.99	7.82	4.95E+16	7.36E-03	3.85	38.30
Směrodatná odchylka	2.22E+16	0.15	1.08	3.83E+16	1.52E-04	0.07	0.56
DGEBA - Laromin <sup>®</sup> C260 - SiO <sub>2</sub> hydrofobní - FGE	6.28E+15	3.47	6.64	1.03E+16	4.48E-03	2.99	35.80
Směrodatná odchylka	1.23E+15	0.32	1.48	1.48E+15	2.72E-04	0.24	0.82
DGEBA - Laromin <sup>®</sup> C260 - SiO <sub>2</sub> hydrofobní - FGE - NPA	1.69E+16	3.33	8.13	2.64E+16	5.55E-03	3.73	36.16
Směrodatná odchylka	1.69E+16	0.19	3.35	2.76E+16	4.48E-04	0.13	0.63
DGEBA - Laromin <sup>®</sup> C260 - SiO <sub>2</sub> hydrofobní - NPA	2.80E+16	3.59	7.50	3.32E+16	4.70E-03	3.66	38.38
Směrodatná odchylka	1.95E+16	0.76	1.66	2.18E+16	1.32E-03	0.19	0.86

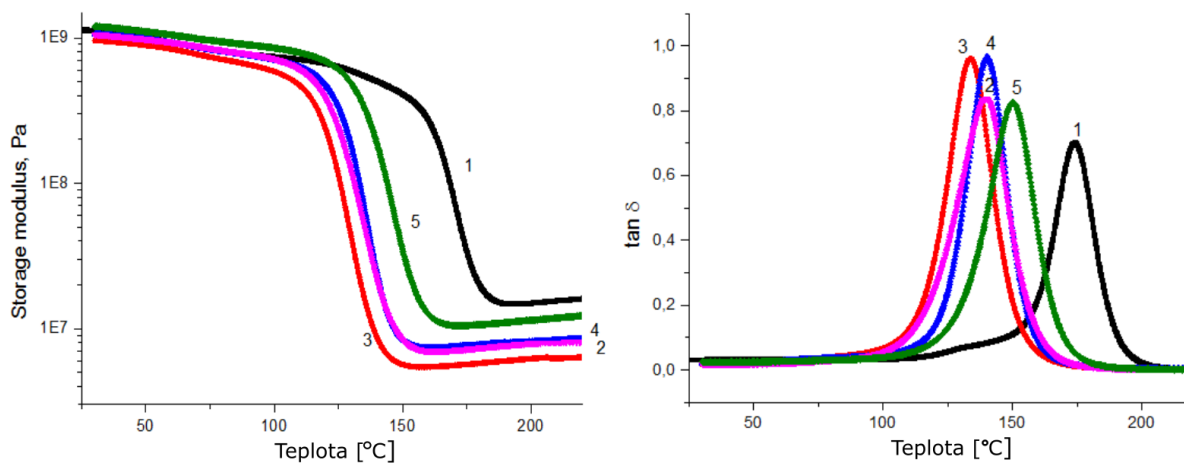
### 7.3 Termomechanické vlastnosti a tepelná stabilita

Kromě optimálních elektrických vlastností musí elektrotechnické materiály vykazovat i vhodné termomechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu. Polymerní matrice nanokompozitu, epoxidová síť DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260, má vynikající termomechanické chování a rovněž dobrou tepelnou odolnost. Složky použité při přípravě nanokompozitu, které zlepšují elektrické vlastnosti materiálu, však termomechanické vlastnosti mírně zhoršují. Cílem je tedy nalézt vhodný kompromis.

Mechanické i tepelné vlastnosti polymerních sítí jsou určeny zejména chemickou strukturou a síťovou hustotou. Důležitou charakteristikou termomechanického chování sítí je modul pružnosti v kaučukovitém stavu, který závisí na síťové hustotě, a teplota skelného přechodu T<sub>g</sub>. Při teplotě nad T<sub>g</sub> dochází k výrazné změně mechanických vlastností a materiál ztrácí tuhost, pevnost a tvarovou stálost pod mechanickým napětím. Další zvýšení teploty nad určitou kritickou hodnotu vede k tepelné degradaci polymerního materiálu. Tepelná stabilita je pro elektrotechnické materiály definována jako teplota T<sub>3</sub>, při které dochází k 3% úbytku hmoty materiálu v důsledku tepelné degradace.

Studované nanokompozity byly charakterizovány pomocí DMA a TGA a stanoveny byly modul pružnosti, teplota T<sub>g</sub> a tepelná stabilita, tj. teplota T<sub>3</sub>. Obr. 37 ukazuje výsledky

dynamicko mechanické analýzy nanokompozitů, tj. teplotní závislost smykového modulu  $G'$  a ztrátového faktoru  $\tan \delta$  ( $G''/G'$ ). Shrnutí výsledků je uvedeno v Tab. 21.



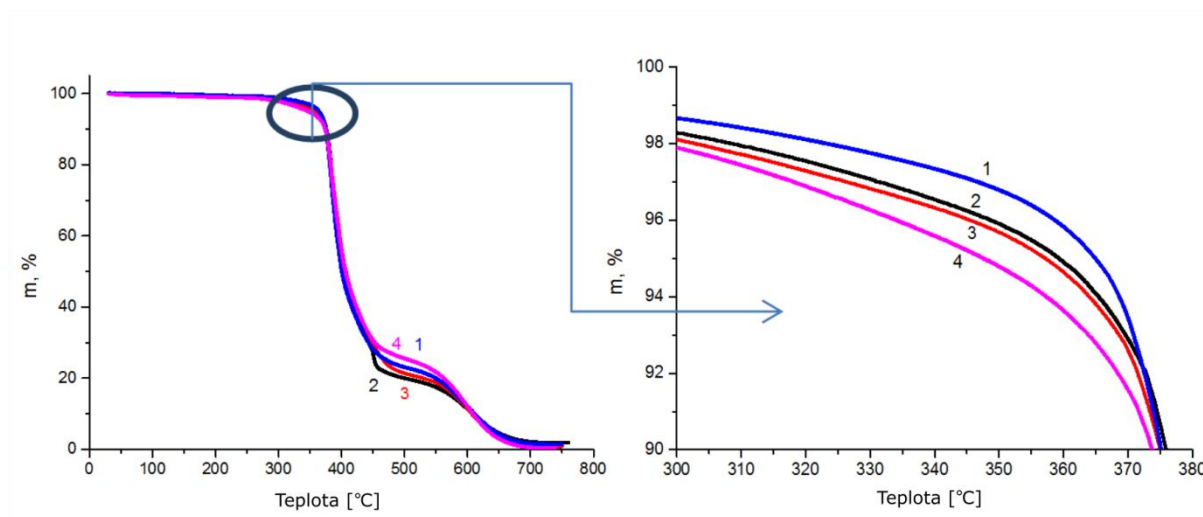
**Obr. 37:** Smykový modul a ztrátový faktor  $\tan \delta$  nanokompozitů v závislosti na teplotě

Zabudování siliky do epoxidové matrice vede k poklesu  $T_g$  a modulu  $G$ . Hydrofobní modifikovaná silika působí v matrici jako plastifikátor, což je důsledek slabé mezifázové interakce epoxid - silika (hydrofobní) a zvětšeného volného objemu umožňujícího větší pohyblivost řetězců. Rovněž aplikace reaktivního ředidla FGE při přípravě nanokompozitu způsobuje pokles  $T_g$  a modulu, neboť náhrada diepoxidu za monofunkční epoxid FGE způsobuje pokles síťové hustoty. Toto zhoršení termomechanických vlastností nanokompozitu je částečně kompenzováno použitím nanotkaniny NPA. Nanokompozit obsahující siliku a NPA vykazuje relativně optimální termomechanické vlastnosti; pouze malý pokles  $T_g$  a modulu ve srovnání s epoxidovou matricí.

**Tab. 21:** Termomechanické vlastnosti a tepelná stabilita epoxidové matrice a nanokompozitů

Vzorek	$T_g$ [°C]	$G$ (200 °C) [MPa]	$T_3$ [°C]
D22	174	15	334
D23	140	7.9	347
D24	134	6.2	325
D25	150	11.4	318
D26	140	8.1	329

TGA křivky, charakterizující hmotnostní úbytek materiálu při zahřívání ve vzduchové atmosféře, jsou uvedeny na Obr. 38, kde 1 - DGEBA-Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub>, 2 - DGEBA-Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - FGE, 3 - DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - FGE - NPA, 4 - DGEBA- Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA. Z obrázku i z Tab. 21 je zřejmé, že silika zvyšuje tepelnou stabilitu materiálu ve srovnání s epoxidovou matricí, zatímco NPA i FGE ji snižují.



**Obr. 38:** Hmotnostní úbytek nanokompozitů s rostoucí teplotou

## 7.4 Shrnutí

Byl připraven nový typ nanokompozitního elektroizolantu neobsahujícího anorganickou složku s výrazně zlepšenými elektrickými vlastnostmi ve srovnání se současnými materiály používanými v elektroizolační technice. Nanokompozit zároveň vykazuje velmi dobré termomechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu. Tyto vlastnosti jsou dány použitou polymerní maticí, epoxidovou sítí DGEBA a cykloalifatického aminu Laromin<sup>®</sup> 260.

Nový systém obsahuje kombinaci dvou typů nanoplňiv, nanočástice hydrofobní siliky a nanovlákniny na bázi polyamidu 6. Zabudování komplexního nanoplňiva do polymerní matrice vede k výraznému zlepšení elektrických vlastností elektroizolačního materiálu. Byl prokázán pozitivní vliv hydrofobní siliky na vnitřní rezistivitu a bylo zjištěno, že nanotkanina NPA dobře funguje jako elektrická bariéra a zlepšuje elektrickou pevnost materiálu. Vnitřní rezistivita nanokompozitu řádově roste a dosahuje vysoké hodnoty, téměř  $5 \cdot 10^{16} \Omega \cdot m$ . Materiál vykazuje malé dielektrické ztráty cca 0.005 až do teploty 100 °C a vysokou elektrickou pevnost, 38 kV/mm. Hydrofobní silika kromě toho zvyšuje tepelnou stabilitu materiálu. Při vylepšení elektrických vlastností si nanokompozit dokázal udržet podobné termomechanické vlastnosti a i tepelnou stabilitu celého systému díky zabudování nanoplňiv do čisté epoxidové pryskyřice.

Komplexní nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> hydrofobní - NPA je materiál vykazující lepší vlastnosti než běžně používané izolanty. Je tedy bezesporu novým perspektivním materiálem výborných elektroizolačních vlastností.

Z výše uvedených poznatků lze říci, že hydrofobní silika upravuje rezistivitu matrice a nanovláknina, sloužící jako bariéra, má kladný vliv na elektrickou pevnost nanokompozitu.

# 8

## Nanokompozit Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA

Cílem této části řešení je příprava další varianty nanokompozitu s jinou snadno aplikovatelnou matricí - komerčně dodávaným impregnačním lakem Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA (výrobek firmy ELANTAS Itálie) využívaným pro VPI systémy izolování vinutí strojů. Základní složkou laku je epoxidová pryskyřice a vyznačuje se vysokou viskozitou 5000 mPa·s při pokojové teplotě a velmi strmým poklesem viskozity po zahřátí. Podrobný přehled vlastností se nachází v kapitole 5.1 - Použité pryskyřice a plniva. Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA napomáhá k jednodušší výrobě vzorků v porovnání s matricí DGEBA, protože již obsahuje tvrdidlo, které ušetří jednu technologickou operaci.

Nově vytvořený organický nanokompozit obsahuje kombinaci nanoplniv různého typu – nanočástice hydrofobní siliky (AEROSIL R 974) jako modifikátor matrice a polyimidovou nanovlákninu jako plnivo.

### 8.1 Výrobní proces

V této části je podrobně vysvětlen výrobní proces vzorků. Byla taktéž použita speciální forma, která je popsána v kapitole 7.1 - Výrobní proces. Míchací postup s touto pryskyřicí je

jednodušší než u předešlého nanokompozitu DGEBA. Výhodu získáme za předpokladu, že není nutné přidávat tvrdidlo během míchacího procesu. To zjednodušuje i vkládání nanovlákniny do epoxidového základu, protože se pryskyřice vytvrzuje až při vyšší teplotě a nezatvrdne dříve, než potřebujeme.

### **Příprava nanokompozitu Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA**

V této části práce je popsána výroba nanokompozitu s Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA ve složení: Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA - SiO<sub>2</sub> hydrofobní - NPI (NPA). Ve finálním nanokompozitu není obsažena polyamidová vlákna, protože při konečné analýze výsledků dosahovala horších elektrických vlastností než nanokompozit s polyimidovou vlákninou. Bylo zjištěno, že na každý vzorek je zapotřebí 13 gramů modifikované epoxidové pryskyřice.

Jak už bylo uvedeno výše, výrobní postup se zjednodušil oproti výrobnímu postupu u nanokompozitu DGEBA. Prvotní fáze přípravy jsou ale totožné. To znamená přesné navážení jednotlivých složek epoxidové pryskyřice a nanopliva ve stanovených poměrech a nastříhání nanovlákniny na požadovanou velikost. Nanoplivo je nutné před vážením vysušit minimálně 24 h při 110 °C. Nanovlákninu (NPA, NPI) nastříháme na rozměry 80 x 80 mm a necháme ji vysušit a zároveň vyvacuovat v peci během celého míchání při teplotě 60 °C.

V první fázi naváženou čistou pryskyřici vlijeme do skleněné kádinky a za stálého zahřívání ji pomalu mícháme (60 ot/min). Při této teplotě pryskyřice razantně sníží svojí viskozitu a dostaneme vhodný stav pro přidání navážené a vysušené nanosiliky. Po přidání nanosiliky do pryskyřice zvýšíme otáčky až na 700 - 1000 ot/min a mícháme celou směs po dobu 24 hodin. Takto dlouhým míchacím procesem je zabezpečena kvalitní dispergace částic. Složky zahříváme na magnetické míchačce s ohřevem a mícháme pomocí magnetického míchátko.

Po uplynutí této doby přelijeme směs do vakuovací skleněné nádoby s pryžovým uzávěrem, kde pomocí pumpy vakuujeme. Tento proces trvá cca 8 hodin, kdy nádoba stojí stále na magnetické míchačce. Směs je zahřívána na 90 °C a míchána při malých otáčkách (50 ot/min).

Mezitím si připravíme očištěné rámečky ze silikonové pryže. Každý rámeček z jedné strany natřeme silikonovou pastou a vložíme na teflon, který jsme zahřáli na teplotu 100 °C v peci. Jakmile nemá směs viditelné bublinky, začneme s procesem vlévání do formy.

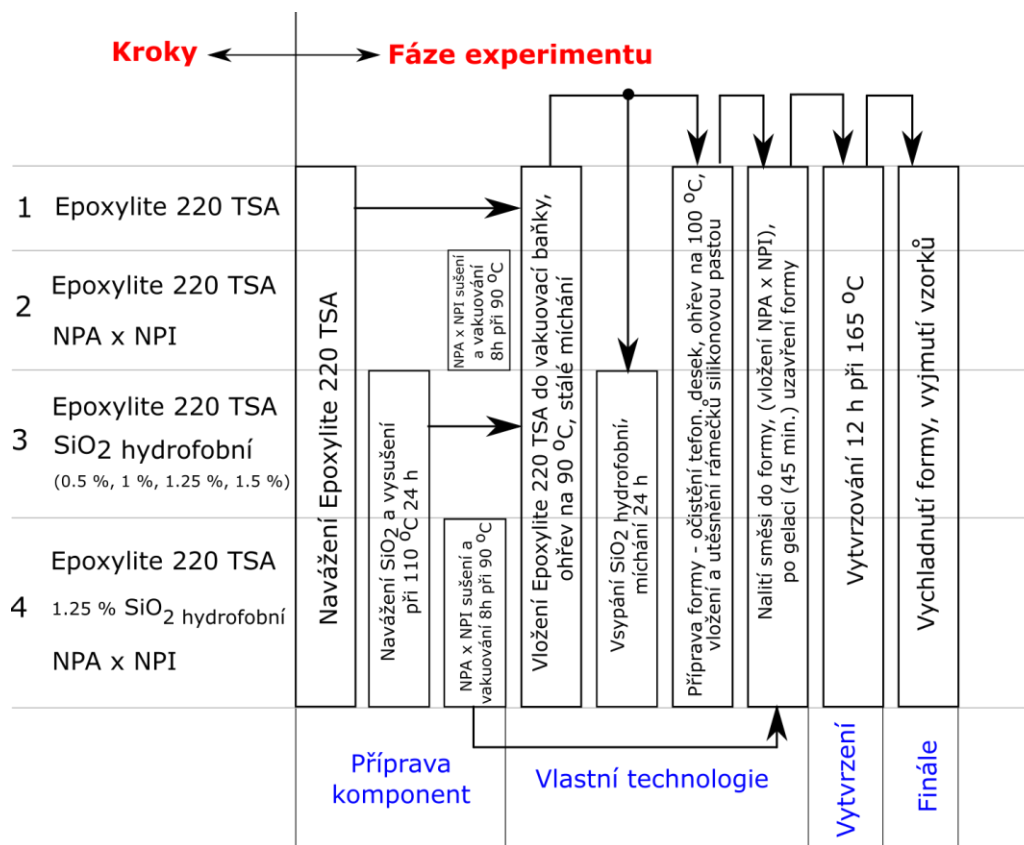
Samotný lící proces je v tomto případě velice jednoduchý, protože nehrozí předčasné vytvrzení hmoty. Nejdříve položíme teflon na váhu a vynulujeme počítadlo. Dále vlijeme 9 g směsi na teflon a rozprostřeme ji po celé ploše. Vysušenou a vyvacuovanou nanovlákninu ponoříme do směsi a zalijeme zbytkem epoxidové směsi (5 g). Nanovlákninu pomocí

manipulačních nástrojů pečlivě celou ponoříme do vytvořené směsi.

Teflon nezakrýváme dalším dílem, ale vložíme jej do předem vyhřáté pece (150 °C) na 30 minut. Během této doby dojde ke gelaci směsi a zároveň vzorek započne vytvrzování, poté zakryjeme druhou částí teflonu a stáhneme formu k sobě pomocí šroubů. Dále již započne samotný vytvrzovací proces. Další velikou výhodou této pryskyřice je její vytvrzovací proces. Vzorek se vytvrzuje pouze v jedné fázi, a to při 165 °C na 12 hodin.

Po vytvrzení necháme formu vychladnout při pokojové teplotě a poté vyjmeme vzorek. Nedokonalé hrany vzorku zbrousíme a získáme vzorek deskového tvaru o rozměrech 100 x 100 x 1 mm.

Schéma přípravy vzorků, jednotlivé kroky a fáze přípravy nanokompozitu s určitým složením jsou shrnuty na Obr. 39.



Obr. 39: Schéma přípravy vzorků – jednotlivé kroky a fáze přípravy nanokompozitu

## 8.2 Průběh měření a přehled vzorků

Do první skupiny měření patří zjišťování absorpčních a resorpčních charakteristik. Z nich byla vypočítána vnitřní rezistivita materiálu. Při střídavých měřeních byl zjišťován ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$  při cca 23 °C a v závislosti na teplotě. Jako poslední parametr byla měřena elektrická pevnost  $E_p$ .

Po ověřovacích měřeních bylo nutné vyřadit méně nadějně vzorky. Toto rozřazení proběhlo v několika krocích. V prvním kroku bylo zjištěno, že vzorky s 1,25% množstvím nanosiliky dosahují nejlepších elektroizolačních vlastností. V druhém kroku bylo porovnání vzorků s polyamidovou a polyimidovou nanovlákninou. Přehled vyšetřovaných vzorků je ukázán v Tab. 22.

**Tab. 22:** Seznam vyšetřovaných vzorků

Vzorek	Složení nanokompozitu			
	Epoxid	SiO <sub>2</sub> hydrofobní [% hm.]	NPA	NPI
TSA1	EpoxyLite® 220 TSA			
TSA2	EpoxyLite® 220 TSA		<input checked="" type="checkbox"/>	
TSA3	EpoxyLite® 220 TSA			<input checked="" type="checkbox"/>
TSA4	EpoxyLite® 220 TSA	0.5		
TSA5	EpoxyLite® 220 TSA	1		
TSA6	EpoxyLite® 220 TSA	1.25		
TSA7	EpoxyLite® 220 TSA	1.5		
TSA8	EpoxyLite® 220 TSA	1.25	<input checked="" type="checkbox"/>	
TSA9	EpoxyLite® 220 TSA	1.25		<input checked="" type="checkbox"/>

Rozměry vytvořených vzorků se pohybovaly přibližně v rozmezí 100 x 100 x (0,9 - 1,1) mm. Měření tloušťky vzorků, jež bylo důležité pro výpočet vnitřní rezistivity, bylo provedeno dle návodu uvedeného v kapitole 5.1 - Měření absorpčních proudů. Tímto způsobem byly dostatečně eliminovány drobné chyby v nerovnostech vzorků. Výsledná průměrná hodnota byla použita pro dané výpočty.

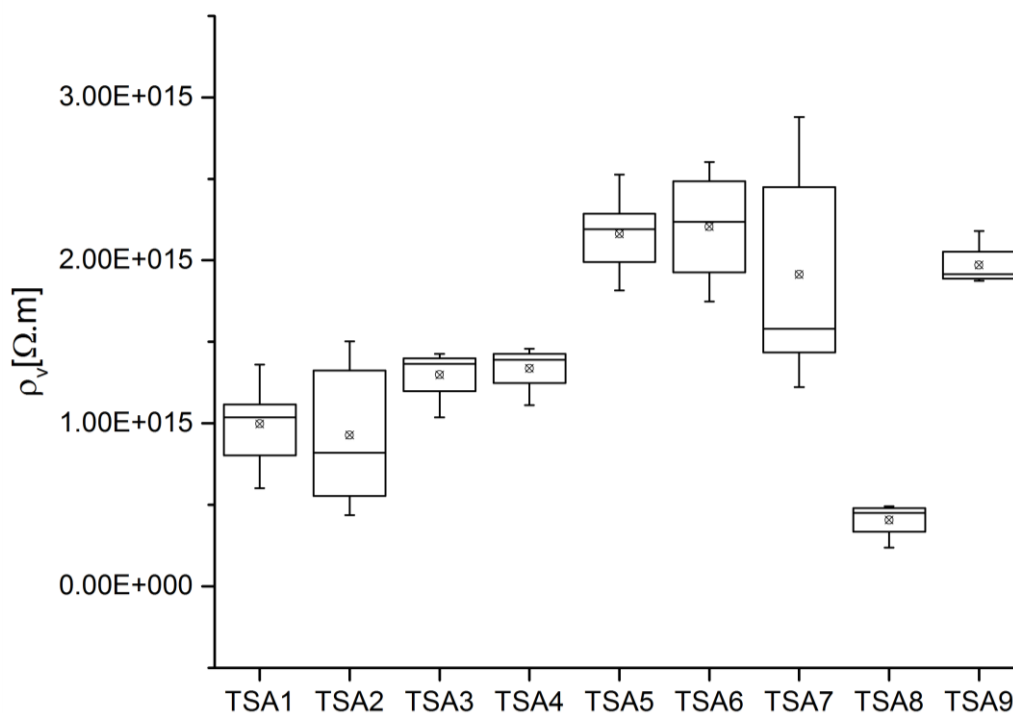
### Vnitřní rezistivita $\rho_v$

Z průběhů dielektrické absorpce byly vypočítány hodnoty vnitřní rezistivity a jejich rozptyly hodnot. Obr. 40 zachycuje statistický graf výše zmíněných hodnot.

V prvním kroku jsme hledali optimální množství nanosiliky přidané do čisté pryskyřice. Dobře je zde patrný nárůst vnitřní rezistivity oproti čisté pryskyřici, díky aplikování nanoplniva do matrice. Jako nejvhodnější množství plniva jsme stanovili 1,25 % hm. (TSA6), které dosahuje nejvyšší průměrné hodnoty  $\rho_v$  s přijatelným nárůstem rozptylu. Implementace polyamidové nanovlákniny do čisté pryskyřice (TSA2) má negativní vliv na elektroizolační vlastnosti v porovnání s polyimidovou nanovlákninou (TSA3). Avšak implementace nanovlákniny NPI s 1,25% množstvím nanosiliky má pozitivní vliv na rozptyl hodnot. Nanokompozit EpoxyLite® 220 TSA - 1,25 % SiO<sub>2</sub> - NPI má vnitřní rezistivitu hodnotově nižší než směs pryskyřice s 1,25% množstvím nanosiliky -  $1,8 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ , ovšem při menším

rozptylu hodnot. To svědčí o lepší homogenitě výsledků.

Obecně lze tedy říci, že nanokompozit Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA - 1,25 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní - NPI je nejvýhodnějším systémem z tohoto hlediska. Dále je možné z výše uvedených poznatků říci, že hydrofobní nanosilika upravuje rezistivitu matrice a v kombinaci s NPI upravuje rozptyl hodnot.



**Obr. 40:** Hodnoty a rozptyl vnitřní rezistivity jednotlivých nanokompozitů

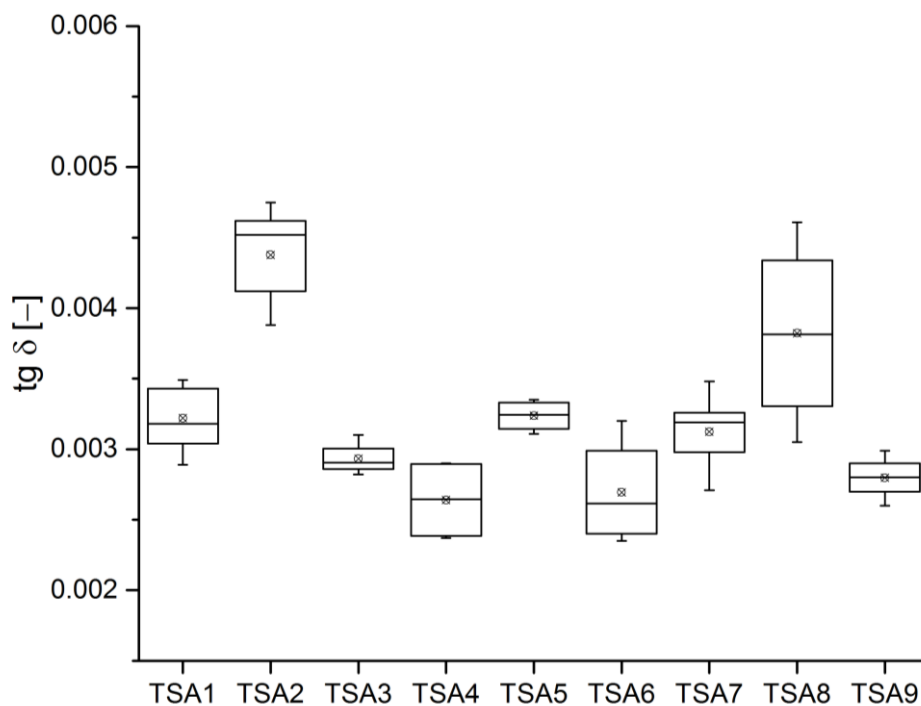
### Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$

Podíváme-li se na ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$  při pokojové teplotě (Obr. 41), vidíme, že nejlepší průměrné hodnoty dosahuje vzorek TSA4 (0,5 % hm. SiO<sub>2</sub>) ale s velkým rozptylem hodnot. Jako druhý nejlepší vzorek se jeví TSA6 (1,25 % hm. SiO<sub>2</sub>), ale opět s velkým rozptylem hodnot. Polyimidová nanovláknina nepatrně zvýšila ztráty, ale má pozitivní vliv na rozptyl hodnot. Získané výsledky tedy ukazují, že nanokompozit Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA - SiO<sub>2</sub> - NPI má velmi dobré dielektrické ztráty  $2,88 \cdot 10^{-3}$  při minimálním rozptylu hodnot, což svědčí o výhodnosti a kompaktnosti měřeného parametru.

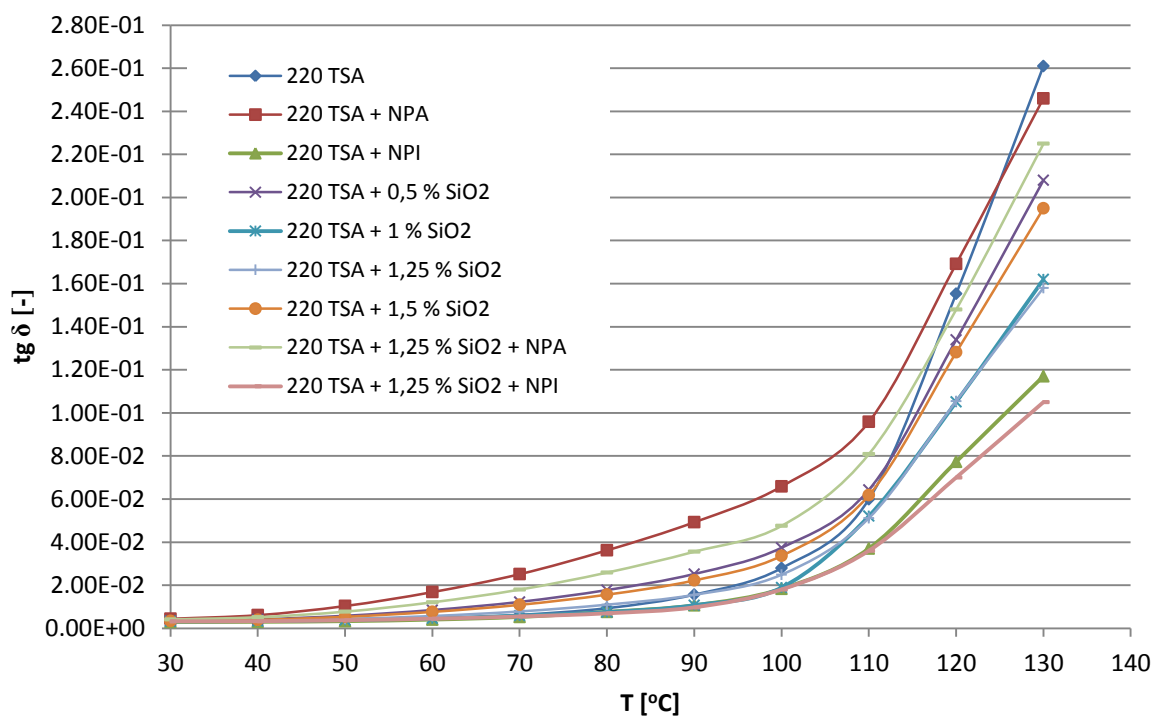
Podíváme-li se na ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$  a na jeho teplotní závislost do 130 °C (Obr. 42), vidíme, že nanokompozit obsahující složku NPI má při vyšších teplotách nejnižší ztráty. V intervalu mezi 30 až 90 °C je u těchto kompozitů nejmenší nárůst ztrát (Obr. 43.). Lze tedy říci, že z hlediska dielektrických ztrát je nanokompozit se složkou NPI nejlepší. Nanovláknina NPA zde má negativní vliv, neboť vykazuje strmý nárůst. Vzorek s epoxidem a NPA (TSA2)



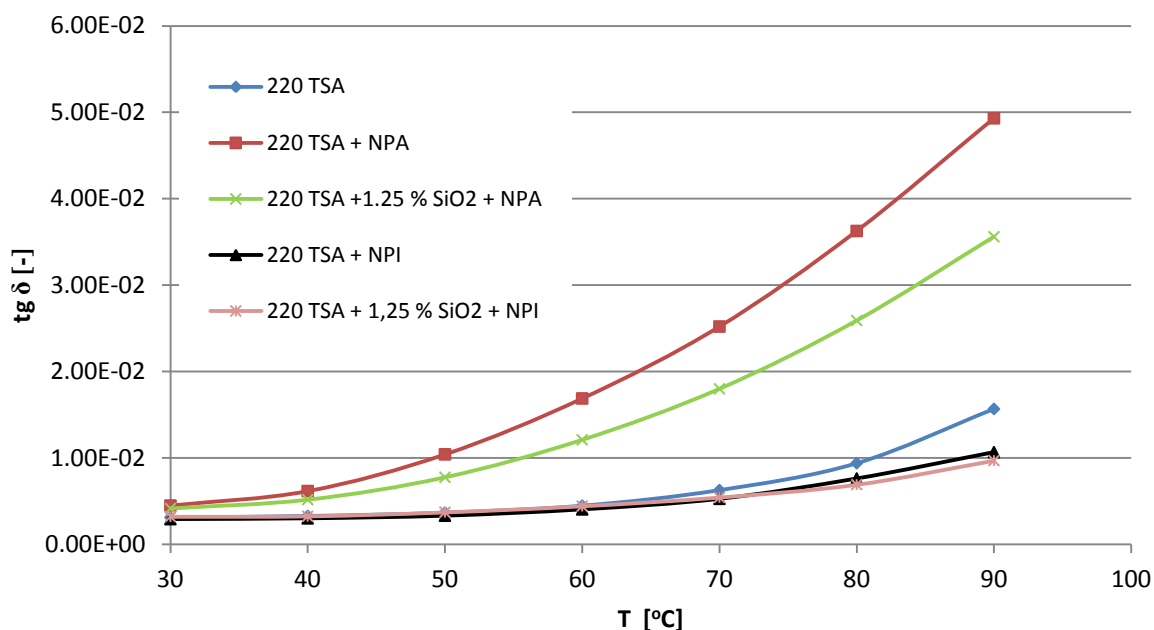
dosahuje nejhorší hodnoty -  $1,69 \cdot 10^{-1}$ . Naopak nejlepší hodnoty při  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  dosahuje vzorek Epoxylite® 220 TSA - 1,25 %  $\text{SiO}_2$  - NPI (TSA9) -  $7 \cdot 10^{-2}$ .



**Obr. 41:** Hodnoty a rozptyl ztrátového činitele při pokojové teplotě



**Obr. 42:** Teplotní závislost ztrátového činitele nanokompozitů od 30 - 130 °C



**Obr. 43:** Teplotní závislost ztrátového činitele nanokompozitů od 30 - 90 °C

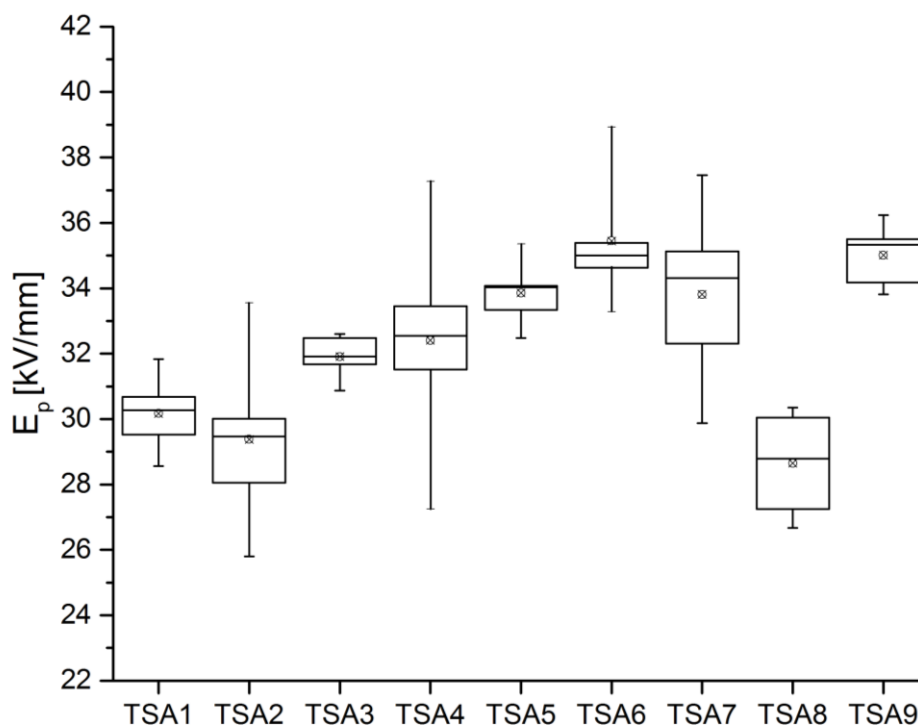
Tab. 23 zachycuje rozdíly ztrátového činitele při změně teploty z 30 na 130 °C. Nanokompozit TSA9 (EpoxyLite® 220 TSA - SiO<sub>2</sub> - NPI) zde vykazuje nejmenší změnu, což se jeví jako nejlepší výsledek.

**Tab. 23:** Rozdíl ztrátového činitele při změně teploty z 30 na 130 °C

Vzorek	tg δ při 30 °C	tg δ při 130 °C	Rozdíl
TSA1	3.11E-03	2.61E-01	2.58E-01
TSA2	4.49E-03	2.46E-01	2.42E-01
TSA3	2.92E-03	1.17E-01	1.14E-01
TSA4	3.51E-03	2.08E-01	2.04E-01
TSA5	3.24E-03	1.62E-01	1.59E-01
TSA6	3.22E-03	1.58E-01	1.55E-01
TSA7	3.45E-03	1.95E-01	1.92E-01
TSA8	4.15E-03	2.25E-01	2.21E-01
TSA9	3.20E-03	1.05E-01	1.02E-01

### Elektrická pevnost $E_p$

Elektrická pevnost zkoumaných nanokompozitů jejíž výsledky jsou zachyceny na Obr. 44 dobře prokázala, že nanokompozit s 1,25 % hm. SiO<sub>2</sub> dosahuje nejvyšší průměrné hodnoty  $E_p$  - 35,45 kV/mm. Přidáním nanovlákniny NPI do epoxidové pryskyřice dosáhneme zvýšení hodnoty elektrické pevnosti a zároveň snížení rozptylu z 1,23 na 0,7 kV/mm. Nanokompozit ve složení EpoxyLite® 220 TSA - 1,25 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní - NPI (TSA9) má druhou nejvyšší hodnotu  $E_p$  s menším rozptylem hodnot. To dokazuje, že toto složení se jeví jako optimální.



**Obr. 44:** Porovnání elektrické pevnosti zkoumaných nanokompozitů

**Tab. 24:** Elektrické parametry a jejich rozptyly sledovaných nanokompozitů při 500 V

Vzorek	Ri [ $\Omega$ ]	pi1 [-]	pi10 [-]	$\rho_v$ [ $\Omega\cdot m$ ]	tg $\delta$ [-]	$\epsilon_r$ [-]	Ep [kV/mm]
<b>EpoxyLite® 220 TSA</b>	<b>5.88E+14</b>	<b>2.20</b>	<b>2.43</b>	<b>9.90E+14</b>	<b>3.25E-03</b>	<b>3.41</b>	<b>30.17</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>2.36E+14</i>	<i>0.08</i>	<i>0.29</i>	<i>2.39E+14</i>	<i>2.32E-04</i>	<i>0.19</i>	<i>1.23</i>
<b>EpoxyLite® 220 TSA - NPA</b>	<b>6.76E+14</b>	<b>2.48</b>	<b>6.18</b>	<b>1.05E+15</b>	<b>4.34E-03</b>	<b>3.09</b>	<b>29.40</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>2.64E+14</i>	<i>0.49</i>	<i>1.53</i>	<i>4.69E+14</i>	<i>3.65E-04</i>	<i>0.46</i>	<i>2.88</i>
<b>EpoxyLite® 220 TSA - NPI</b>	<b>8.86E+14</b>	<b>2.36</b>	<b>2.84</b>	<b>1.20E+15</b>	<b>2.87E-03</b>	<b>3.15</b>	<b>31.91</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>4.59E+14</i>	<i>0.29</i>	<i>0.27</i>	<i>2.11E+14</i>	<i>9.50E-05</i>	<i>0.14</i>	<i>0.70</i>
<b>EpoxyLite® 220 TSA - 0.5 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní</b>	<b>7.19E+14</b>	<b>2.30</b>	<b>2.67</b>	<b>1.43E+15</b>	<b>2.63E-03</b>	<b>2.88</b>	<b>32.41</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>2.12E+14</i>	<i>0.10</i>	<i>0.19</i>	<i>1.86E+14</i>	<i>2.92E-04</i>	<i>0.28</i>	<i>3.61</i>
<b>EpoxyLite® 220 TSA - 1 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní</b>	<b>1.09E+15</b>	<b>2.53</b>	<b>3.12</b>	<b>2.25E+15</b>	<b>3.24E-03</b>	<b>3.52</b>	<b>33.85</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>3.43E+14</i>	<i>0.06</i>	<i>0.04</i>	<i>3.63E+14</i>	<i>1.12E-04</i>	<i>0.34</i>	<i>1.06</i>
<b>EpoxyLite® 220 TSA - 1.25 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní</b>	<b>8.02E+14</b>	<b>2.40</b>	<b>2.96</b>	<b>2.17E+15</b>	<b>2.78E-03</b>	<b>3.22</b>	<b>35.45</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>2.71E+14</i>	<i>0.19</i>	<i>0.42</i>	<i>3.03E+14</i>	<i>3.84E-04</i>	<i>0.18</i>	<i>2.10</i>
<b>EpoxyLite® 220 TSA - 1.5 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní</b>	<b>1.08E+15</b>	<b>2.30</b>	<b>2.97</b>	<b>2.09E+15</b>	<b>3.04E-03</b>	<b>3.26</b>	<b>33.81</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>3.10E+14</i>	<i>0.23</i>	<i>0.27</i>	<i>7.14E+14</i>	<i>2.92E-04</i>	<i>0.23</i>	<i>2.87</i>
<b>EpoxyLite® 220 TSA - 1.25 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní - NPA</b>	<b>2.83E+14</b>	<b>2.98</b>	<b>6.34</b>	<b>4.63E+14</b>	<b>4.08E-03</b>	<b>3.33</b>	<b>28.90</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>7.25E+13</i>	<i>0.32</i>	<i>2.81</i>	<i>1.15E+14</i>	<i>6.70E-04</i>	<i>0.52</i>	<i>0.84</i>
<b>EpoxyLite® 220 TSA - 1.25 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní - NPI</b>	<b>1.28E+15</b>	<b>2.50</b>	<b>2.62</b>	<b>1.80E+15</b>	<b>2.88E-03</b>	<b>3.13</b>	<b>34.47</b>
<i>Směrodatná odchylka</i>	<i>1.12E+15</i>	<i>0.15</i>	<i>0.08</i>	<i>6.65E+13</i>	<i>3.68E-04</i>	<i>0.15</i>	<i>2.02</i>

Tab. 24 souhrnně zachycuje hodnoty všech elektrických parametrů jednotlivých nanokompozitů včetně jejich rozptylů měřených hodnot zobrazujících kompaktnost jednotlivých sledovaných veličin. Umožňuje dobré porovnání získaných výsledků a podává dobrý obraz o kvalitě jednotlivých nanokompozitů. Z tabulky je patrné, že vzorek EpoxyLite® 220 TSA - 1.25 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní - NPI se jeví jako optimální ve složení nanokompozitu.

### 8.3 Shrnutí

Jako matrice pro tento nanokompozit byl vybrán EpoxyLite® 220 TSA používaný běžně v elektrotechnické praxi. Aplikace této epoxidové pryskyřice napomohla ke snadné přípravě vzorků.

Tento zcela nový nanokompozit EpoxyLite® 220 TSA vyniká především díky svému složení. Obsahuje dvě různá plniva -  $\text{SiO}_2$  hydrofobní jako částice modifikující vlastnosti matrice a polyimidovou nanovlákninu NPI.

Z pohledu použitého částicového plniva se jako nejlepší koncentrace ukázala 1,25 % hm. nanosiliky. Při pokojové teplotě nejsou rozdíly mezi koncentracemi tak zcela znatelné jako v závislosti ztrátového činitele na teplotě. Křivka nanokompozitu s 1,25 % hm. nanosiliky při 80 °C nezačíná jako jediná strmě růst.

Z pohledu použitých nanovláknin dle výsledků nejlépe vyšla polyimidová vlákna. Polyamidová vlákna v kombinaci s pryskyřicí EpoxyLite® 220 TSA má negativní vliv na elektrické vlastnosti, a to skoro ve všech měřených parametrech.

Výsledný nanokompozit EpoxyLite® 220 TSA -  $\text{SiO}_2$  hydrofobní - NPI vylepšil elektrické vlastnosti samotné čisté pryskyřice. Hydrofobní nanosilika v 1,25% množství má pozitivní vliv na zvýšení hodnoty vnitřní rezistivity a elektrické pevnosti. Nanovláknenná struktura NPI má tendenci snižovat rozptyl hodnot a ztrátový činitel.

Optimalizovaný nanokompozit ve složení EpoxyLite® 220 TSA - 1,25 %  $\text{SiO}_2$  hydrofobní - NPI dosahuje  $\rho_v = 1,8 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$ ,  $\text{tg } \delta = 2,88 \cdot 10^{-3}$  a  $E_p = 34, 47 \text{ kV/mm}$  a ukázal se jako materiál vykazující lepší vlastnosti než dosud běžně využívané izolanty.

## 9

## Porovnání nanokompozitů s běžně používanými izolanty

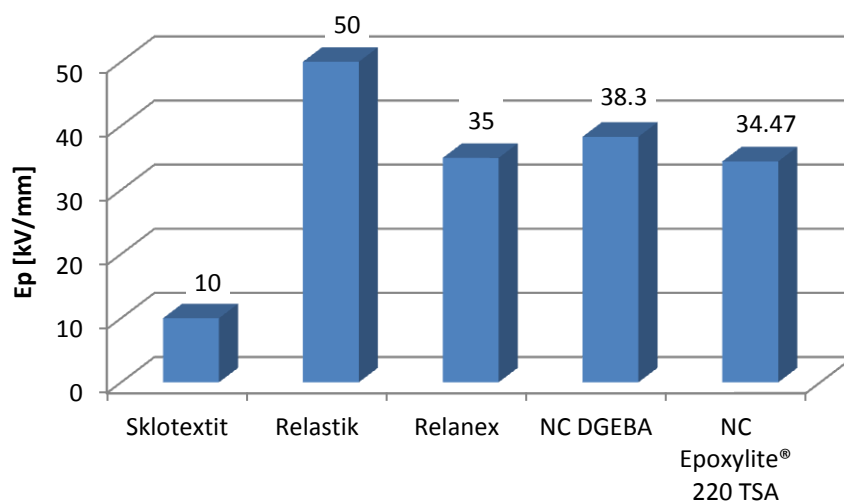
Pro porovnání vzniklých nanokompozitů byly zvolené běžně používané izolační materiály, které jsou podrobněji popsány v kapitole 2.2 Přehled izolačních materiálů.

**Tab. 25:** Zjištěné parametry izolanů z katalogových listů

Vzorek	$E_p$ [kV/mm]	$\text{tg } \delta$ [ - ]	$\rho_v$ [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]
Sklotextit	10	$40 \cdot 10^{-3}$	-
Relastik	50	$15 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{13}$
Relanex	35	$15 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{13}$
NC DGEBA	38.3	$5.55 \cdot 10^{-3}$	$2.64 \cdot 10^{16}$
NC Epoxylite® 220 TSA	34.47	$2.88 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{15}$

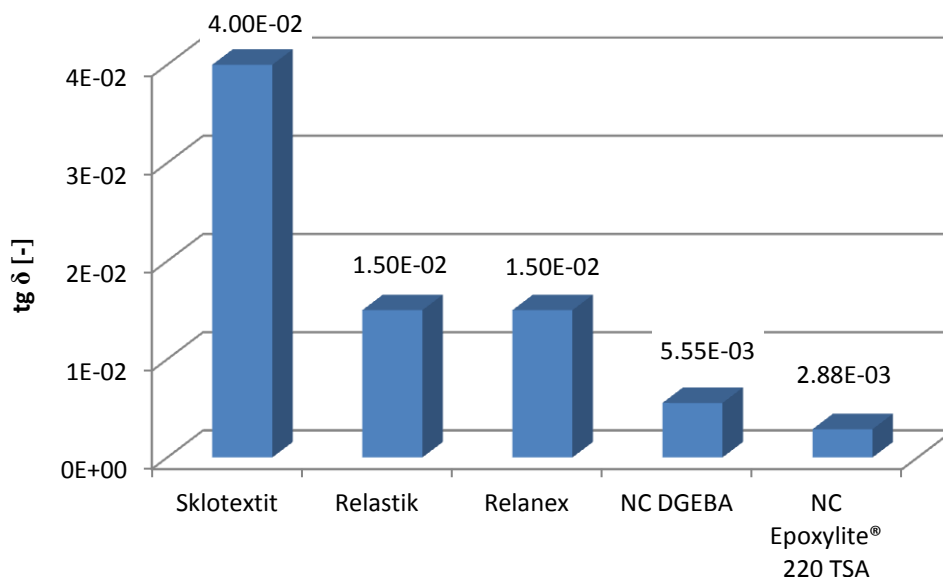
Seznam vybraných izolanů nacházející se v Tab. 25 byl získán přímo od výrobce COGEBI Tábor prostřednictvím katalogových listů [33], [34], [37], které obsahují charakteristiku

materiálů a parametrové přehledy. Poslední 2 řádky v tabulce obsahují údaje o získaných parametrech nových kompozitů DGEBA a Epoxylite® 220 TSA.



**Obr. 45:** Porovnání elektrické pevnosti s běžně používanými izolanty

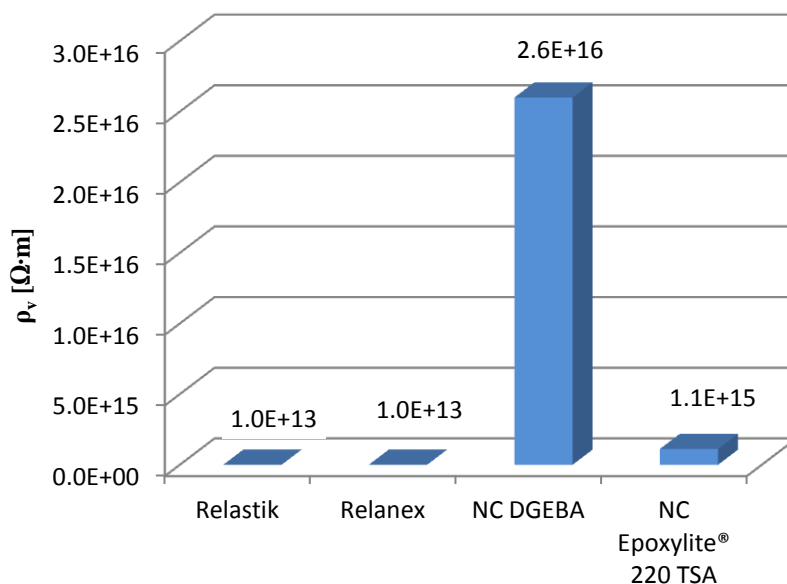
Při porovnání elektrické pevnosti zkušebních nanokompozitů s ostatními izolanty (viz Obr. 45) je možné vidět, že nanokompozit Epoxylite® 220 TSA má srovnatelnou el. pevnost s Relanexem, tedy přibližně 35 kV/mm. Ovšem nanokompozit DGEBA má elektrickou pevnost 38 kV/mm a dosahuje druhé nejlepší hodnoty.



**Obr. 46:** Porovnání ztrátového činitele s běžně používanými izolanty

Na Obr. 46 je viditelné, že vzniklé nanokompozity dosahují nejnižší hodnoty ztrátového činitele. Nejnižší hodnotu má nanokompozit Epoxylite® 220 TSA -  $2,9 \cdot 10^{-3}$ . Relastik i Relanex uvádějí ztrátový činitel  $15 \cdot 10^{-3}$ . Nejhorší hodnoty dosahuje Sklotextit, který má téměř 3x větší hodnotu než dále uvedené izolační materiály.

Poslední porovnání uvádí vnitřní rezistivitu (viz Obr. 47). Z porovnávacích katalogů byly pouze uvedeny hodnoty Relastiku a Relanexu. Nanokompozity mají o 2 až 3 řády vyšší vnitřní rezistivitu než Relastik a Relanex.



**Obr. 47:** Porovnání vnitřní rezistivity s běžně používanými izolanty

Tato porovnání jsou pro tuto práci orientační, protože uvedené hodnoty v katalogových listech od výrobců jsou měřeny v jiných prostředích a na jiných zařízeních. To ovšem nemá vliv na porovnání nanokompozitních materiálů s ostatními dosud používanými izolačními materiály.

# 10

## Přínos disertační práce

Při postupu řešení předložené disertační práce **byly splněny** jednotlivé cíle uvedené v kap. 3. Za primární přínos práce lze považovat vznik a experimentální ověření 2 nových nanokompozitů s odlišnou maticí a plnivem. Jako matrice byly použity epoxidové pryskyřice DGEBA a Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA. Plniva se lišila svoji strukturou, tzn. finančně dostupnou hydrofobní nanosilikou ve formě částic a vlákninou na bázi polyamidu (NPA) a polyimidu (NPI).

Sekundárním přínosem práce je vypracování technologie výroby vzorků. Proces výroby obsahuje konstrukci formy na výrobu plošných vzorků a kompletní optimalizaci procesu výroby nanokompozitu - určení jednotlivých kroků, které zajistily kvalitní vzorky. Též byl vyvinut nový elektrodový systém na měření elektrické pevnosti umožňující četnější měření na vzorku.

Dalším významným přínosem bylo stanovení nového diagnostického systému pro ověření vzniklého nanokompozitu, jedná se o fenomenologické (vnitřní rezistivita, polarizační indexy, ztrátový činitel a elektrická pevnost) a termomechanické (termogravimetrie a dynamická



mechanická analýza) měřící metody.

Vývoj materiálu byl směřován tak, aby bylo možné jeho využití v praxi. Tomu napomáhá zvolený míchací proces při výrobě, který je v praxi nejběžnější i nejjednodušší, a také snadná dostupnost složek nanokompozitu včetně jejich příznivé ceny.

Z naměřených hodnot je zřejmé, že vzniklý nanokompozit dosahuje lepších elektrických vlastností než dosud běžně používané izolační materiály a poskytuje potenciál pro další budoucí vývoj v oboru nanokompozitních dielektrik.

Cíl práce byl splněn - vznik 2 modifikací nanokompozitů skládajících se:

1. Epoxidová pryskyřice DGEBA, tvrdidlo Laromin<sup>®</sup> C260, nanoplňivo SiO<sub>2</sub> hydrofobní s optimálním plněním 1 % hm. a nosná složka nanotkanina NPA, jež dosahuje vnitřní rezistivity v řádu 10<sup>16</sup> Ω·m, ztrátového činitele v řádu 10<sup>-3</sup> a elektrické pevnosti 38,94 kV/mm.
2. Epoxidová pryskyřice Epoxylite<sup>®</sup> TSA 220, nanoplňivo SiO<sub>2</sub> hydrofobní s optimálním plněním 1, 25 % hm., nosná složka nanotkanina NPI, jež dosahuje vnitřní rezistivity v řádu 10<sup>15</sup> Ω·m, ztrátového činitele v řádu 10<sup>-3</sup>, elektrické pevnosti 34,37 kV/mm.

Za původní lze považovat:

- Stanovení diagnostického systému pro posouzení vlastností polymerních nanokompozitů z hlediska aplikovatelnosti ve vysokonapěťové elektrotechnice.
- Stanovení experimentu pro vhodné složení nanokompozitu.
- Prověření elektrických a termomechanických vlastností polymerních nanokompozitů.
- Stanovení kritériálních hodnot diagnostických parametrů pro perspektivní izolační systém v elektrotechnice.
- Výroba elektrodového systému na měření elektrické pevnosti.
- Navržení a zhotovení formy na výrobu deskových vzorků.
- Optimalizace výrobního procesu.
- Zpracování a podání patentu a užitného vzoru na nově stanovené polymerní nanokompozity.

Za přínos práce lze považovat:

- Stanovení parametrů pro posouzení nanokompozitu (kapitola 4).
- Zvolení vhodného diagnostického systému pro prověření nanokompozitu (kapitola 4).

- Konstrukce formy na výrobu nanokompozitu (kapitola 7.1).
- Provedení optimalizace procesu výroby vzorků (kapitola 7.1 ).
- Vytipování vhodného nanoplňiva a pojiva pro vytvoření nového izolačního systému (kapitola 5.1).
- Prověření vlastností nového nanokompozitu pomocí AC, DC měřících a termomechanických metod (kapitola 6, 7 a 8).
- Výběr nejlepší varianty parametrů a složení nového nanokompozitu a následné porovnání elektrických vlastností s dnešními izolačními materiály ve vysokonapěťové izolační technice (kapitola 6, 7 a 8).
- Zpracování a podání patentu a užitého vzoru na nově stanovené polymerní nanokompozity.

# 11

## Závěr

Předpokládaná disertační práce se zabývá problematikou kompozitů se zaměřením na nové materiály. Pozornost je soustředěna na nejrozšířenější materiál matrice ve vysokonapěťové technice, a to na epoxidové pryskyřice. V našem případě se jedná o epoxidové pryskyřice DGEBA a Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA. Právě těmito materiálem přináší nové a dosud ne příliš známé vlastnosti. Unikátnost nově vytvořených nanokompozitů je v kombinaci dvou použitých plniv, a to jak nanosiliky ve formě částic modifikující matrici, tak nanovláknenného polyamidu a polyimidu.

Nové zkoumané nanokompozity vznikly kvůli vysokým cenám již známých nanoplňiv. Jako první vznikl nanokompozit na bázi epoxid/silika, ve které se silikátová fáze vytváří in-situ sol-gel procesem z tetraethoxysilanu (TEOS).

Z výsledků měření lze usoudit, že vzorky s nízkým procentuálním obsahem TEOS a s nízkým nebo žádným procentuálním obsahem katalyzátoru BF<sub>3</sub>MEA dosahují nejlepších výsledků v daném souboru měření, avšak jejich elektrické vlastnosti nedosahují našich předpokládaných hodnot. Proto jako reakce na tuto skutečnost vznikl další nanokompozit

s matricí DGEBA a hydrofilní nanosilikou SiO<sub>2</sub> a polyamidovou nanovlákninou.

V této části vývoje byl po několika letech optimalizován výrobní proces kompozitů. Byl prokázán pozitivní vliv hydrofobní siliky na vnitřní rezistivitu a bylo zjištěno, že nanovláknina NPA dobře funguje jako elektrická bariera a zlepšuje elektrickou pevnost materiálu. Komplexní nanokompozit DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> hydrofobní (1 % hm.) - NPA se ukázal jako materiál vykazující lepší vlastnosti než běžně používané izolanty: dosahuje vnitřní rezistivity v řádu 10<sup>16</sup> Ω·m, ztrátového činitele v řádu 10<sup>-3</sup> a elektrické pevnosti 38,94 kV/mm. Jelikož se epoxidová pryskyřice DGEBA používá jen v laboratorním prostředí, byla snaha vytvořit nový nanokompozit využívající matrici běžně používanou ve vysokonapěťově elektroizolační technice.

Jako matrice pro tento cíl byl vybrán Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA. Ověřené množství hydrofobní nanosiliky - 1,25 % hm. má pozitivní vliv na zvýšení hodnoty vnitřní rezistivity a elektrické pevnosti. Nanovláknenná struktura NPI má tendenci snižovat rozptyl hodnot a ztrátový činitel. Optimalizovaný nanokompozit ve složení Epoxylite<sup>®</sup> 220 TSA - 1,25 % SiO<sub>2</sub> hydrofobní - NPI dosahuje  $\rho_v = 1,8 \cdot 10^{15}$  Ω·m,  $\text{tg } \delta = 2,88 \cdot 10^{-3}$  a  $E_p = 34,47$  kV/mm a ukázal se jako materiál vykazující lepší vlastnosti než dosud běžně využívané izolanty.

Tato předložená disertační práce popisuje pětiletou snahu započatou diplomovou prací s názvem *Nanomateriály pro elektrotechniku*. Hlubší problematika nanokompozitů a jejich proces výroby byl nadále rozvíjen v doktorském studiu, během něhož byly výsledky prezentovány na tuzemských i zahraničních konferencích (ČR - *Diagnostika 16; EPE 2014, 2015, 2016; ISH 2015*; Austrálie - *ICPADM 2015*, Francie - *ICD 2016*; Slovensko - *DEMISEE 2016*). Výsledky práce byly oceněny na konferenci v Číně - *ICHVE 2016* - cenou **Student Best Paper Awards**.

V práci bylo prověřeno několik typů epoxidových pryskyřic a různé typy nanovláknin. Závěry z této etapy byly publikovány spolu s AV ČR a zároveň bylo zažádáno o patent: *Elektroizolační kompozitní materiál a způsob jeho přípravy*, na kterém jsem se podílel. Dále bylo zažádáno o užitečný vzor: *Kompozitní elektroizolant s nanovlákninou*.

Předkládaná disertační práce dokazuje, že u používaných elektroizolačních materiálů ve vysokonapěťové technice lze nadále zlepšovat jejich elektrické i termomechanické vlastnosti. Dosažené výsledky mohou pomoci dalším výzkumům, a to především při vlastní realizaci nanokompozitu, návrhu technologického postupu a výběru jednotlivých komponent.

## Seznam použité a citované literatury

- [1] HÁJKOVÁ, Z. *Velká věda o malých věcech Nanotechnologie: Výukový text* [online]. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, 2009 [cit. 2016-09-30]. Dostupné z: [http://www.studiumchemie.cz/materialy/Zdenka\\_Hajkova/nanotechnologie.pdf](http://www.studiumchemie.cz/materialy/Zdenka_Hajkova/nanotechnologie.pdf)
- [2] Nanotechnologie. *Český nanotechnologický klastr* [online]. [cit. 2016-09-30]. Dostupné z: <https://www.nanoklastr.cz/inpage/nanotechnologie/>
- [3] KOLÁŘOVÁ, L. *Úvod do nanovědy a nanotechnologií*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-4179-5.
- [4] Richard Feynman Biography. *The famous people* [online]. [cit. 2016-09-30]. Dostupné z: <http://www.thefamouspeople.com/profiles/richard-feynman-6333.php>
- [5] *Vláknové kompozitní materiály. jejich vlastnosti a výroba* [online]. Praha, 2007 [cit. 2016-09-30]. Dostupné z: [http://www.kompozity.info/seminar/2\\_seminar/1\\_materialy\\_technologie.pdf](http://www.kompozity.info/seminar/2_seminar/1_materialy_technologie.pdf). Seminář. FS ČVUT.
- [6] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1.vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [7] Historie Moderních Technologii. *Nanotechnologie na VŠB-TUO* [online]. Ostrava, 2007 [cit. 2016-09-30]. Dostupné z: [http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano\\_historie.pdf](http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano_historie.pdf)
- [8] POPOV, M., ZAITSEV, D. *Kim Eric Drexler* [online]. In: . 2011 [cit. 2016-09-30]. Dostupné z: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article14622>
- [9] EHRENSTEIN, G. *Polymerní kompozitní materiály*. 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [10] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [11] MÍŠEK, B. *Kompozity*. Brno: Technický dozorčí spolek - Sekce materiálů a svařování, 2003. ISBN 80-903386-0-7.
- [12] FOJTÍK, A. *Nano - fascinující fenomén současnosti: nanočástice, nanostruktury a nanotechnologie - důmyslné formy hmoty : od objevu fenoménu po biomedicínské aplikace*. Praha [i.e. Dobruška]: COMTES FHT, 2014. ISBN 978-80-260-7135-8
- [13] KOCHETOV, R. *Thermal and Electrical Properties of Nanocomposites, Including Material Processing*. Finland, 2012. Disertační práce. Lappeenranta University of Technology.
- [14] NELSON, J. Keith. *Dielectric polymer nanocomposites*. New York: Springer, c2010. ISBN 9781441915917.
- [15] AGARWAL, B., BROUTMAN, L. *Vláknové kompozity*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 296 s. 04-217-87.
- [16] BOČEK, J. *Aspekty aplikace nanotechnologií v elektrotechnologii*. Plzeň, 2011. Disertační práce. Fakulta elektrotechnická ZČU.
- [17] NELSON, J. Keith, et al. Towards an understanding of nanometric dielectrics. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2002, s. 295-298 . ISBN 0-7803-7502-5

- [18] US Patent 4760296. *Corona-resistant insulation, electrical conductors covered therewith and dynamoelectric machines and transformers incorporating components of such insulated conductors*. New York : General Electric Company, 1988. 14 s. Dostupné z WWW: <[http://www.google.com/patents?id=\\_icwAAAAEBAJ&zoom=4&pg=PA1#v=onepage&q&f=false](http://www.google.com/patents?id=_icwAAAAEBAJ&zoom=4&pg=PA1#v=onepage&q&f=false)>.
- [19] ISEI: *Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation* [CDROM]. Toronto: Delta Chelsea Hotel. 2006. [cit. 15-01-2007]. ISBN 1-4244-0334-0.
- [20] CEIDP: *2005 Annual Report conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* [CD-ROM]. IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society. Tennessee: Nashville. 2005. [cit. 15-01-2007]. ISBN 0-7803-9258-2.
- [21] MARK, J. *Physical properties of polymers handbook*. 2nd ed. New York: Springer, 2006. ISBN 978-0-387-31235-4.
- [22] LEWIS, T. G. *Nanometric dielectrics*. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 1994, Vol. 1, Iss. 5, s. 812-825. ISSN 1070-9878.
- [23] TAKALA, M., et al. *Thermal, Mechanical and Dielectric Properties of Nanostructured Epoxy-polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Composites*. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2008, Vol. 15, No. 5, s. 1224-1235. ISSN 1070-9878.
- [24] MILLER, S. *Dielectric nanocomposites and methods of making the same*. USA. US 9117818 B2. Zapsáno 25.8. 2015. Dostupné z: <https://www.google.ch/patents/US9117818?dq=%E2%80%A2%09US+9117818+B2&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwiH0NT03rnPAhXBbRQKHdGpD68Q6AEIHDA>
- [25] GLATKOWSKI, P., ARTHUR D. EIKOS, INC. *Nanocomposite dielectrics*. USA. US 6762237 B2. Zapsáno 13.7.2004. Dostupné z: [https://www.google.ch/patents/US6762237?dq=US+6762237+B2&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwiT\\_Mf147nPAhWE0xQKHdB7AtkQ6AEIHjAA](https://www.google.ch/patents/US6762237?dq=US+6762237+B2&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwiT_Mf147nPAhWE0xQKHdB7AtkQ6AEIHjAA)
- [26] NELSON, K., ZENGER, W., KEEFE, R., SCHADLER, L. RENSSLAER POLYTECHNIC INSTITUTE, INC. *Nanostructured dielectric composite materials*. USA. US 7884149 B2. Zapsáno 8.2.2011. Dostupné z: [https://www.google.ch/patents/US7884149?dq=US+7884149+B2&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwit8pLz5LnPAhVDbxQKHXY\\_DR0Q6AEIHjAA](https://www.google.ch/patents/US7884149?dq=US+7884149+B2&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwit8pLz5LnPAhVDbxQKHXY_DR0Q6AEIHjAA)
- [27] NELSON, K. RENSSLAER POLYTECHNIC INSTITUTE, INC. *Nanometric composites as improved dielectric structures*. USA. WO 2004034409 A1. Zapsáno 8.2.2011. Dostupné z: <https://www.google.ch/patents/WO2004034409A1?cl=en&dq=WO+2004034409+A1&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwjXjbON57nPAhWB6xQKHZSEAmoQ6AEIHjAA>
- [28] MILLER, S. DUERKSEN, G. EMPIRE TECHNOLOGY DEVELOPMENT LLC. *Two-particle nanocomposite dielectrics*. USA. WO 2012134452 A1. Zapsáno 4.10.2012. Dostupné z: <https://www.google.ch/patents/WO2012134452A1?cl=fr&dq=WO+2012134452+A1&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwjB3K3M57nPAhVMVhQKHxDKDesQ6AEIHjAA>
- [29] *CORDIS* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: [http://cordis.europa.eu/project/rcn/99620\\_en.html](http://cordis.europa.eu/project/rcn/99620_en.html)
- [30] *Anastasia Project* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.anastasia-project.eu/>

- [31] MENTLÍK, V. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN, 2006. 240 s. ISBN 80-7300-189-6.
- [32] KUČEROVÁ, E. *Elektrotechnické materiály*. 1. vyd. Plzeň: ZČU, 2002. 174 s. ISBN 80-7082-940-0.
- [33] *Relanex*. Cogebi [online]. 2015 [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: [http://www.fkaeng.com/userfiles/45011RLX\\_cogebi1.pdf](http://www.fkaeng.com/userfiles/45011RLX_cogebi1.pdf)
- [34] *Relastik*. Cogebi [online]. 2015 [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: [http://www.fkaeng.com/userfiles/45013REL\\_cogebi.pdf](http://www.fkaeng.com/userfiles/45013REL_cogebi.pdf)
- [35] *Kalastik*. Cogebi [online]. 2015 [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: <http://www.fkaeng.com/userfiles/Kalastik45000.pdf>
- [36] *Kartitové desky*. Elektroizolanty [online]. 2011-2015 [cit. 2015-02-26]. Dostupné z: <http://www.elektroizolanty.cz/elektroizolanty/1-KARTIT-Pertinax>
- [37] *Sklotextitové desky*. Elektroizolanty [online]. 2011-2015 [cit. 2015-02-26]. Dostupné z: <http://www.elektroizolanty.cz/elektroizolanty/3-SKLOTEXTIT>
- [38] *Thermikanit*. Cogebi [online]. 2015 [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: <http://fkaeng.com/userfiles/Thermikanit%2046.010.pdf>
- [39] VANÍČEK, J., *Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanovací kalorimetrie (DSC)*. [online]. [cit. 2014-03-28]. Dostupné z: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska4.pdf>
- [40] ŠIRŮČEK, M. *Zlepšování parametrů výkonových transformátorů*. Plzeň, 2013. Disertační práce. Fakulta elektrotechnická ZČU.
- [41] *Elektrometr KEITHLEY 6517B* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://cps.utb.cz/index.php/pistrojove-vybaveni/150-pesny-elektrometr-keithley-6517b>
- [42] *Model 8009 Resistivity Test Fixture: Instruction Manual* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: [http://assets.tequipment.net/assets/1/26/Documents/Keithley/8009/8009\\_doc\\_2.pdf](http://assets.tequipment.net/assets/1/26/Documents/Keithley/8009/8009_doc_2.pdf)
- [43] *Test Fixture* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.tek.com/sites/tek.com/files/media/media/resources/TestFixtures.pdf>
- [44] *2830 / 2831 - Precision oil and solid dielectric analyzer* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.haefely-hipotronics.com/products/product/2830-2831/>
- [45] JURČÁK, T. *Komparace elektrických vlastností alternativních elektroizolačních kapalin a minerálních olejů*. Brno, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [46] *Tettex 2830/2831* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.directindustry.com/prod/haefely-test-ag-hipotronics-inc/product-17027-805729.html>
- [47] *2914 - Solid insulation test cell* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.haefely-hipotronics.com/products/product/2914-solid-test-cell/>
- [48] *2830/2831: Precision Oil and Solid Dielectric Analyzer* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: [http://www.haefely-hipotronics.com/\\_em-asset/2830\\_DS.pdf](http://www.haefely-hipotronics.com/_em-asset/2830_DS.pdf)
- [49] *Bisphenol A diglycidyl ether*. [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d3415?lang=en&ion=CZ>

- [50] *Epoxy Resins* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://sunilbhangale.tripod.com/epoxy.html>
- [51] ZELOVÁ, J. *Elektrická a tepelná vodivost uhlíkových polymerních kompozitů*. Zlín, 2012. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [52] BRUNNEROVÁ, P. *Fosfazenové sloučeniny pro modifikace procesů síťování epoxidových pryskyřic*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita.
- [53] *Stock Photo - Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE DGEBA) epoxy glue constituent molecule Atoms are represented as spheres with conventional* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.alamy.com/stock-photo-bisphenol-a-diglycidyl-ether-badgedgeba-epoxy-glue-constituent-molecule-87159664.html>
- [54] *Laromin® grades* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: [http://www.vimalagencies.net/images/dow-chemical/Amines/Laromine%20C%20260/Laromin\\_Grades\\_Tech\\_Inf.pdf](http://www.vimalagencies.net/images/dow-chemical/Amines/Laromine%20C%20260/Laromin_Grades_Tech_Inf.pdf)
- [55] *4,4'-Methylenebis(2-methylcyclohexylamine), mixture of isomers* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/369500?lang=en&ion=CZ>
- [56] *Epoxy resins* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/epoxy.htm>
- [57] *AEROSIL® R 974* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <https://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1863>
- [58] MENTLÍK, V. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vyd. Praha: BEN, 2008. 440 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [59] *EpoxyLite® TSA 220: Product Information* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://www.wes.uk.com/files/116.pdf>
- [60] *EpoxyLite® TSA 220: Safety Data Sheet* [online]. [cit. 2016-10-01]. Dostupné z: <http://lamins.co.uk/images/data-sheets/material-safety/impregnation/EpoxyLite-TSA220-Epoxy-'VPI'-Resin-System.pdf>
- [61] *EpoxyLite® 3750 LV: Product Information*. 001 / 01-2009. Italy, 2009, 4 s.
- [62] *EpoxyLite® 3750 LV: Bezpečnostní list*. Itálie, 2009, 7 s.
- [63] BEREZKINOVÁ, L. *Nanovláknina NPA*. Liberec, 2016. *Nepublikováno*
- [64] BOČEK, J., MATĚJKA, L., MENTLÍK, V., TRNKA, P., ŠLOUF, M. Electrical and thermomechanical properties of epoxy-POSS nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2011, vol. 47, issue 5, s. 861-872. ISSN 0014-3057.
- [65] MENTLÍK, V. *Spolehlivostní aspekty elektrotechnologie*. Praha: BEN – technická literatura, 2011. ISBN 978-80-7300-421-5.
- [66] PATTOURAS, M., TZIMAS, A., ROWLAND, M., The effect of material interfaces on electrical tree growth and breakdown time of epoxy resin, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Shenzhen, 2013, pp. 796-799.
- [67] KURNIANTO, R., MURAKAMI, Y., HOZUMI, N., NAGAO, M. Electrical tree propagation in epoxy resin under different characteristics. *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, 2005. (ISEIM 2005), 2005, pp. 718-721 Vol. 3.



- [68] YANG, W., YANG, X., XU, M., LUO, P., CAO, X. The effect of nano SiO<sub>2</sub> additive on electrical tree characteristics in epoxy resin, 2013 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Shenzhen, 2013, pp. 683-686.
- [69] ČSN IEC 93. *Skúšky tuhých elektroizolačných materiálov : Metódy merania vnútornej resistivity a povrchovej resistivity tuhých elektroizolačných materiálov*. Bratislava: VÚKI Bratislava, a. s., 1993. 13 s.
- [70] ČSN IEC 250. *Doporučené postupy ke stanovení permitivity a ztrátového činitele elektroizolačních materiálů při průmyslových, akustických a rozhlasových kmitočtech včetně metrových vlnových délek*. Praha: Český normalizační institut, 1998. 24 s.
- [71] *Elektrická izolace*. In: [www.cez.cz](http://www.cez.cz) [online]. [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: [https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/vykladovy-slovník-energetiky/hesla/el\\_izolace.html](https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/vykladovy-slovník-energetiky/hesla/el_izolace.html)
- [72] KOO, J. *Polymer nanocomposites : Processing, Charakterization, and Applications*. New York: McGraw-Hill, 2006. 272 s. ISBN 0-07-145821-2
- [73] *Elektrický izolant*. In: *Wikipedia: Otevřená encyklopedie* [online]. Wikimedia Foundation, 2016 [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <https://www.citacepro.com/dok/UiYKNROB3ocOAXZs>
- [74] BOČEK, J.; MATĚJKA, L.; MENTLÍK, V. Novel nanocomposite materials for power engineering. In *NANOCON 2010 : Conference proceedings*. 1st edition, October 2010. Ostrava : TANGER Ltd., 2011. s. 407-412. ISBN 978-80-87294-19-2.
- [75] KUBEŠ, J. *Aspekty diagnostiky elektrických zařízení*. Plzeň, 2015. Bakalářská práce. Západočeská univerzita. Fakulta elektrotechnická.
- [76] Sheringův můstek. In: *Wikipedia: Otevřená encyklopedie* [online]. Wikimedia Foundation, 2014 [cit. 2017-01-21]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Schering%C5%AFv\\_m%C5%AFstek](https://cs.wikipedia.org/wiki/Schering%C5%AFv_m%C5%AFstek)
- [77] HARVÁNEK, L. *Nanomateriály pro elektrotechniku*. Plzeň, 2012. Diplomová práce. Západočeská univerzita. Fakulta elektrotechnická.
- [78] Vaníček, J. *Metody termické analýzy* [online]. [cit. 2017-02-11]. Dostupné z [http://www.kmi.tul.cz/studijni\\_materialy/data/2013-04-17/08-43-42.pdf](http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-42.pdf)
- [79] *Q800 Dynamic Mechanical Analyzer from TA Instruments* [online]. [cit. 2017-02-11]. Dostupné z <http://www.news-medical.net/Q800-Dynamic-Mechanical-Analyzer-from-TA-Instruments>

## Publikační činnost autora

### Kvalifikační práce:

- [1] HARVÁNEK, L. *Návrh strategie optimální transformace klasické energetické společnosti pro fungování v carbon-restricted ekonomy (po 2020)*. Plzeň, 2010. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická.
- [2] HARVÁNEK, L. *Nanomateriály pro elektrotechniku*. Plzeň, 2012. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická.
- [3] HARVÁNEK, L. *Nanomaterials and their properties*. London, 2013. Závěrečná práce. Brunel University. Brunel Institute of Power Systems.
- [4] HARVÁNEK, L. *Nanokompozity pro elektrotechnické aplikace*. < > Plzeň, 2014. Písemná práce ke státní doktorské zkoušce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická.

### Užitný vzor:

- [5] ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. Kompozitní elektroizolant s nanovlákninou. Původci: Václav Mentlík, Lukáš Harvánek, Pavel Trnka, Liliana Berezkinová, Jakub Erben, Kateřina Vodsed'álková a Lucie Vysloužilová, Česká republika.

### Impaktovaný článek:

- [6] MENTLÍK, V., HARVÁNEK, L., TRNKA, P. Nanocomposite Epoxy - NPA. *Dielectrics and Electrical Insulation*. ISSN: 1070-9878: *v recenzním řízení*

### Recenzované časopisy:

- [7] HARVÁNEK, L., HORNAK, J., TRNKA, P. Elektrické stromečky - paralela k bleskům?. *Elektro : odborný časopis pro elektrotechniku*, 2016, roč. 26, č. 7, s. 6-9. ISSN: 1210-0889
- [8] TOMÁŠKOVÁ, T., ČEJKOVÁ, A., HARVÁNEK, L. Vliv tepelných vlastností materiálu na elektroizolační systémy. *Electroscope*, 2016, roč. 2016, č. 2, s. 1-8. ISSN: 1802-4564

**Články ze zahraničních konferencí:**

- [9] MENTLÍK, V., TRNKA, P., SVOBODA, M., HORNAK, J., SOUČEK, J., HARVÁNEK, L. Natural esters as a part of HV transformer insulation system. In *Proceedings of the International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM 2015)*. Piscataway: IEEE, 2015. s. 148-151. ISBN: 978-1-4799-8903-4
- [10] HARVÁNEK, L., TOMÁŠKOVÁ, T., SVOBODA, M., MENTLÍK, V. Composites with nanosilica. In *Proceedings of the International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM 2015)*. Piscataway: IEEE, 2015. s. 844-847. ISBN: 978-1-4799-8903-4
- [11] SVOBODA, M., HARVÁNEK, L. Online monitoring and lifetime estimations of materials for electrical insulation. In *Proceedings of the International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM 2015)*. Piscataway: IEEE, 2015. s. 568 - 571. ISBN: 978-1-4799-8903-4
- [12] SVOBODA, M., HARVÁNEK, L. Online monitoring and lifetime estimations of materials for electrical insulation. In *Proceedings of the International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM 2015)*. Piscataway: IEEE, 2015. s. 568 - 571. ISBN: 978-1-4799-8903-4
- [13] SVOBODA, M., TRNKA, P., HARVÁNEK, L., HORNAK, J. Reliability of electrical insulating systems : statistical approach to empirical endurance models. In *Proceedings of the 19th International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2015)*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2015. s. 1-5. ISBN: 978-80-261-0476-6
- [14] HARVÁNEK, L., HORNAK, J., MENTLÍK, V., TRNKA, P., DŽUGAN, T. Influence of nano and microparticles on the development of electrical trees. In *Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD 2016)*. Piscataway: IEEE, 2016. s. 92-95. ISBN: 978-1-5090-2802-3
- [15] TRNKA, P., HORNAK, J., MENTLÍK, V., HARVÁNEK, L., PIHERA, J. Behavior of alternative electro insulating liquid at solidification process. In *Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD 2016)*. Piscataway: IEEE, 2016. s. 1175-1178.
- [16] HARVÁNEK, L., MENTLÍK, V., TRNKA, P., HORNAK, J. Effect of electrical/thermal aging on dielectric properties of polymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. In

- Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD 2016)*. Piscataway: IEEE, 2016. s. 732-735. ISBN: 978-1-5090-2802-3
- [17] MENTLÍK, V., HORNAK, J., TRNKA, P., HARVÁNEK, L. Effects of individual chemical cleaning detergents on conditions of winding surface. In *Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD 2016)*. Piscataway: IEEE, 2016. s. 768-771. ISBN: 978-1-5090-2802-3
- [18] TOMÁŠKOVÁ, T., HARVÁNEK, L., TRNKA, P., MENTLÍK, V. New epoxy composite insulating material with nano fillers and micro fillers of silica with higher thermal conductivity. In *DEMISEE 2016*. Žilina: University of Žilina, 2016. s. 89-93. ISBN: 978-1-5090-1248-0
- [19] TOTZAUER, P., HORNAK, J., TRNKA, P., HARVÁNEK, L., MENTLÍK, V., ULRYCH, J. Diagnostics of composite insulation materials for simple online diagnostics tools. In *International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE 2016)*. Piscataway: IEEE, 2016. s. 1-4. ISBN: 978-1-5090-0496-6
- [20] HORNAK, J., HARVÁNEK, L., TRNKA, P., MENTLÍK, V. Dielectric parameters of polymer/SiO<sub>2</sub> composite with different carrier. In *International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE 2016)*. Piscataway: IEEE, 2016. s. 1-4. ISBN: 978-1-5090-0496-6 - **Ocenění - Best Poster Award**

#### Články z českých mezinárodních konferencí:

- [21] HARVÁNEK, L., MENTLÍK, V. Novel nanocomposite DGEBA/TEOS. In *Proceedings of the 2014 15th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*. Brno: Brno University of Technology, 2014. s. 437-440. ISBN: 978-1-4799-3806-3
- [22] HARVÁNEK, L., TOMÁŠKOVÁ, T., MENTLÍK, V., TRNKA, P. Modification of epoxy resin used in high-voltage technology. In *Proceedings of the 2015 16th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*. Ostrava: VSB - Technical University of Ostrava, 2015. s. 346-349. ISBN: 978-1-4673-6788-2
- [23] TOMÁŠKOVÁ, T., HARVÁNEK, L., TRNKA, P., MENTLÍK, V. Preparation new epoxy composite insulating material with higher thermal conductivity. In *Proceedings of the 19th International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2015)*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2015. s. 1-6. ISBN: 978-80-261-0476-6

- [24] HARVÁNEK, L., HORNAK, J., MENTLÍK, V., ČEJKOVÁ, A. The effect of fillers and barrier on electrical tree. In *Proceedings of the 2016 17th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*. Prague: Czech Technical University in Prague, 2016. s. 355-358. ISBN: 978-1-5090-0908-4
- [25] HORNAK, J., HARVÁNEK, L., TOTZAUER, P., TRNKA, P. Influence of thermal aging on electrical properties of inhomogeneous dielectric material. In *Proceedings of the 2016 17th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*. Prague: Czech Technical University in Prague, 2016. s. 339-342. ISBN: 978-1-5090-0908-4
- [26] TRNKA, P., ČEJKOVÁ, A., MENTLÍK, V., TOTZAUER, P., HARVÁNEK, L., TOMÁŠKOVÁ, T. Effect of inhibitors on thermal degradation of vegetable oils. In *Proceedings of the 2016 17th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*. Prague: Czech Technical University in Prague, 2016. s. 343-346. ISBN: 978-1-5090-0908-4
- [27] HORNAK, J., HARVÁNEK, L., TRNKA, P., MENTLÍK, V. Possibilities of modification of polymer/SiO<sub>2</sub> composite by various types of carrier. In *Proceedings of the International Conference 2016 Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (Dagnostika) : CDEE 2016*. Pilsen: University of West Bohemia in Pilsen, 2016. s. 95-98. ISBN: 978-1-5090-6179-2 , ISSN: 2464-7071
- [28] HARVÁNEK, L., MENTLÍK, V. New complex nanocomposite DGEBA. In *Proceedings of the International Conference 2016 Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (Dagnostika) : CDEE 2016*. Pilsen: University of West Bohemia in Pilsen, 2016. s. 154-157. ISBN: 978-1-5090-6179-2 , ISSN: 2464-7071

#### Články z českých konferencí:

- [29] HARVÁNEK, L., MENTLÍK, V. Nanokompozity a jejich elektrické vlastnosti. In *Elektrotechnika a informatika 2013 část první - Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2013. s. 37 - 40. ISBN: 978-80-261-0367-7
- [30] HARVÁNEK, L. Kompozity s nanosilikou. In *Elektrotechnika a informatika 2014. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2014. s. 25-28. ISBN: 978-80-261-0367-7

- [31] HARVÁNEK, L. Composites with micro and nanosilica. In Elektrotechnika a informatika 2015. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2015. s. 39-42. ISBN: 978-80-261-0514-5

**Ostatní:**

- [32] MENTLÍK, V., BOČEK, J., HARVÁNEK, L. Nanokompozit DGEBA - Laromin - TEOS. Plzeň, 2010 a 2012. Závěrečná zpráva. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická.
- [33] MENTLÍK, V., HARVÁNEK, L. MATĚJKA, L. Nanokompozit DGEBA - Laromin - SiO<sub>2</sub> - NPA. Plzeň, 2016. Závěrečná zpráva. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická.

**Vedoucí bakalářských prací:**

- [1] SVOBODA, M., Polymerní nanokompozity a jejich aplikace v elektrotechnice. <bakalářská práce> FEL ZČU v Plzni, Plzeň, 2015. 45 s.
- [2] KUBEŠ, J., Aspekty diagnostiky elektrických zařízení. <bakalářská práce> FEL ZČU v Plzni, Plzeň, 2015. 52 s.

# Přílohy

## Seznam příloh

- A** Úprava viskozity nanokompozitu DGEBA
- B** Fotodokumentace

## Příloha A: Úprava viskozity nanokompozitu DGEBA

Tato příloha A vychází z kapitoly 7. Komplexní nanokompozit DGEBA. Během výroby nanokompozitu jsme se setkali s problémem týkajícím se viskozity celého komplexního systému. Daná tekutina měla příliš vysokou viskozitu a nedokázala vtéci do polyamidové tkaniny, a proto bylo použito ředidlo Fenyl glycidyl ether - FGE s průměrnou  $M_n \sim 150$ , které snížilo viskozitu a dále se zlepšila smáčivost k nanovláknině.

Byly opět vyrobeny vzorky deskového tvaru o rozměrech cca 100 x 100 x 1 mm, které jsou podrobněji uvedeny v Tab. 1. Z tabulky je zřejmé, že bylo použito 10 % hm. a 20 % hm. PGE, protože nižší množství měla jen patrný vliv na viskozitu nanokompozitního systému.

**Tab. 1:** Přehled vzorků s upravenou viskozitou

Vzorek	Složení nanokompozitu				
	Epoxid	Tvrdidlo	SiO <sub>2</sub> [%]	PGE [%]	NPA
<b>D18</b>	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	<input checked="" type="checkbox"/>	10	<input checked="" type="checkbox"/>
<b>D19</b>	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	<input checked="" type="checkbox"/>	10	<input checked="" type="checkbox"/>
<b>D20</b>	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	<input checked="" type="checkbox"/>	20	<input checked="" type="checkbox"/>
<b>D21</b>	DGEBA	Laromin <sup>®</sup> C260	<input checked="" type="checkbox"/>	20	<input checked="" type="checkbox"/>

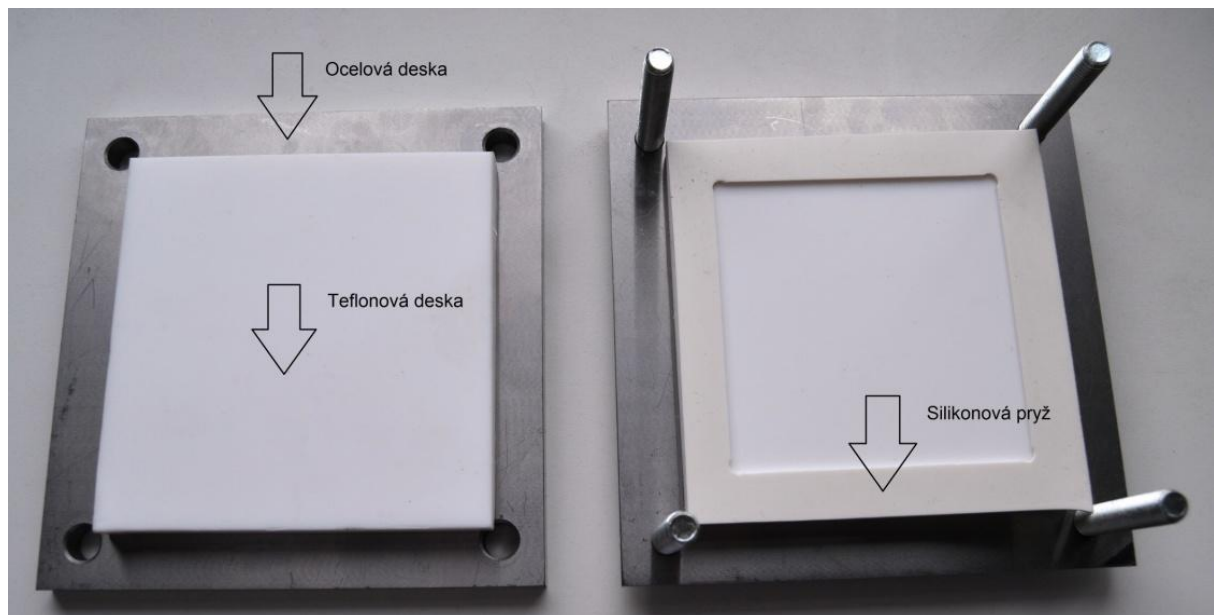
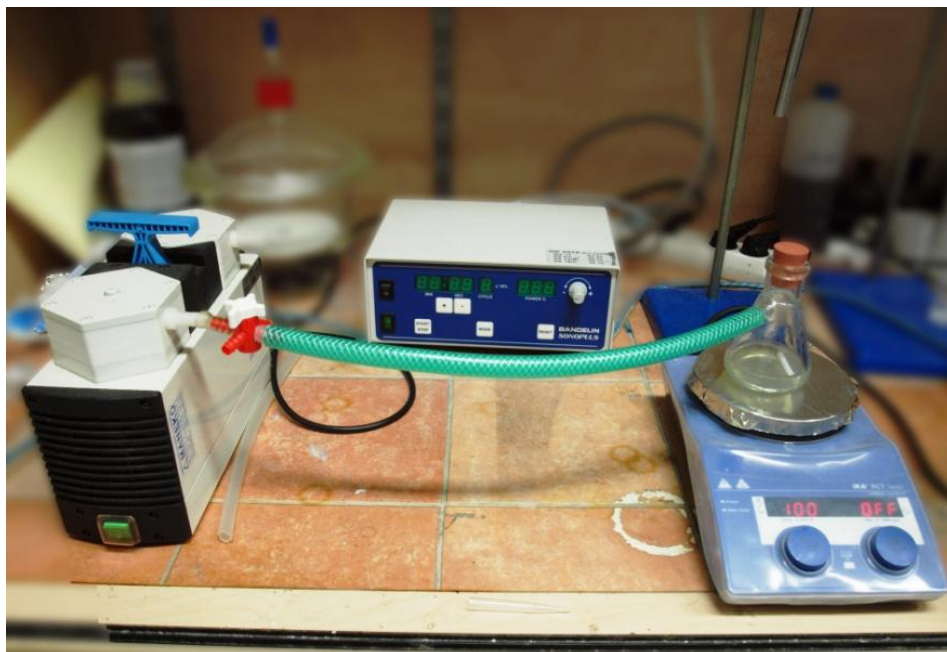
**Tab. 2:** Výsledky vnitřní rezistivity a ztrátového činitele

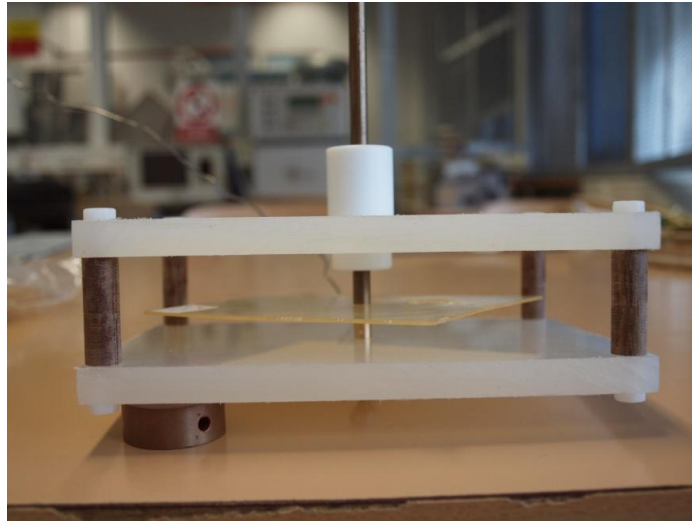
Vzorek	Vnitřní rezistivita $\rho_v$ [ $\Omega \cdot m$ ]	Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ [-]	Složení nanokompozitu		
			SiO <sub>2</sub> [%]	PGE [%]	NPA
<b>D18</b>	1.99E+15	8.58E-03	<input checked="" type="checkbox"/>	10	<input checked="" type="checkbox"/>
<b>D19</b>	1.24E+15	9.84E-03	<input checked="" type="checkbox"/>	10	<input checked="" type="checkbox"/>
<b>D20</b>	7.33E+14	1.08E-02	<input checked="" type="checkbox"/>	20	<input checked="" type="checkbox"/>
<b>D21</b>	6.02E+14	2.32E-02	<input checked="" type="checkbox"/>	20	<input checked="" type="checkbox"/>

Na vyrobených vzorcích byla použita stejnosměrná metoda - měření absorpce a dále vypočtena vnitřní rezistivita  $\rho_v$ . Ze střídavých metod měření byl použit ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$  měřený při 500 V. Výsledky zobrazuje Tab.2.

Z naměřených hodnot je patrné, že 20% množství PGE zhoršuje elektrické vlastnosti materiálu. Hodnota ztrátového činitele dosahuje  $10^{-2}$  a vnitřní rezistivity na  $10^{15}$  [ $\Omega \cdot m$ ]. Naopak 10% množství PGE dosahuje lepších hodnot, ale v porovnání s nanokompozitem DGEBA - Laromin<sup>®</sup> C260 - SiO<sub>2</sub> - NPA se hodnoty zhoršily. Proto vznikla snaha vytvořit nový technologický postup výroby vzorků, který nebude potřebovat ředidlo. Této skutečnosti se dosáhlo zvýšením teploty (90 °C) a kratší době míchání (7 minut) DGEBA s Larominem<sup>®</sup> C260.



**Příloha B: Fotodokumentace****Obr. 1:** Forma na výrobu deskových vzorků**Obr. 2:** Vakuovací systém



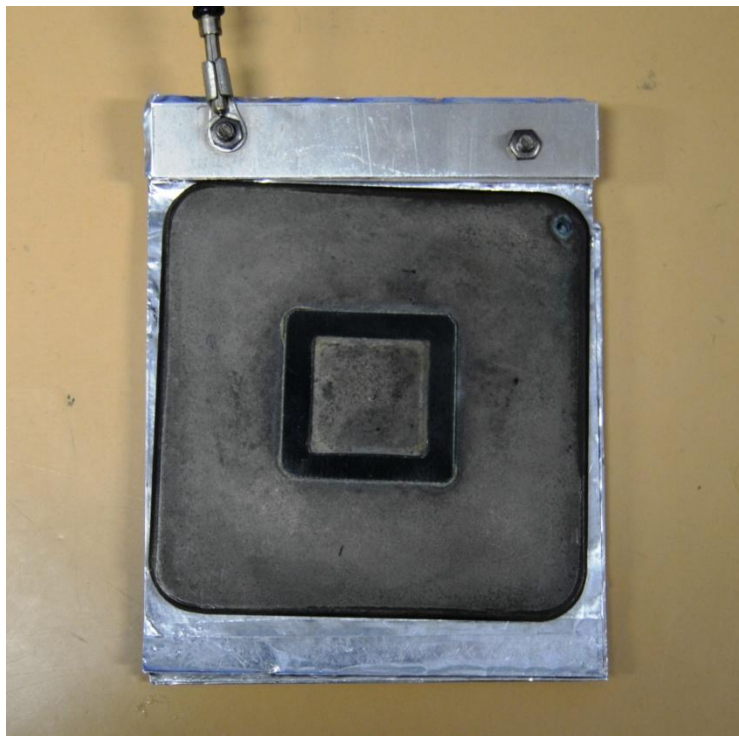
**Obr. 3:** Elektrodotový systém na měření elektrické pevnosti



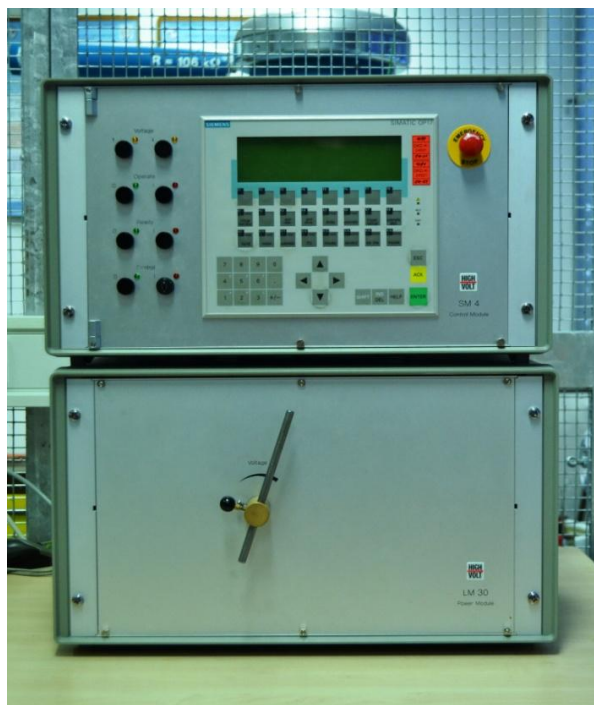
**Obr. 4:** Olejová lázeň pro zkoušení elektrické pevnosti



**Obr. 5:** Třielektrodotový systém Keithley 8009 a Elektrometr Keithley 6517A



**Obr. 6:** Zatížené a uzemněné měděné folie



**Obr. 7:** Siemens LM 30 Power Module a Siemens SM 4 Control Module





**Obr. 8:** Vysokonapěťový prostor zkušebny



**Obr. 9:** Vzorek deskového tvaru o rozměrech 100 x 100 x 1 mm