



# Dielektrické vlastnosti pryskyřice modifikované nanometrickými plnivý

Ing. Ondřej Michal

Školitel  
prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.

Disertační práce

k získání akademického titulu Ph.D. z oboru Elektrotechnika

Fakulta elektrotechnická

Západočeská univerzita

2021

# Prohlášení o duševním vlastnictví

Tímto předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou během doktorského studia na Katedře materiálů a technologií 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 dne 24. 8. 2021



# Poděkování

Tímto bych chtěl velice poděkovat svému školiteli prof. Ing. Václavu Mentlíkovi, CSc. za cenné a profesionální rady při vedení této práce a během celého doktorského studia. Dále bych chtěl poděkovat celému kolektivu katedry materiálu a technologií za tipy, rady a za asistenci při některých experimentálních měřeních. Mé poděkování patří Ing. Jaroslavu Hornakovi, Ph.D. za rady, tipy a asistenci při některých experimentálních měřeních. Dále bych chtěl hlavně poděkovat celé své rodině za podporu, bez které by tato práce nemohla vzniknout.

Tato kvalifikační práce vznikla s podporou Studentské grantové soutěže ZČU SGS-2018-016 "Diagnostika a materiály v elektrotechnice" a s podporou navazující Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2021-003 „Materiály, technologie a diagnostika v elektrotechnice“.

# **Dielektrické vlastnosti pryskyřice modifikované nanometrickými plnivy**

Tato disertační práce se zabývá studiem dielektrických vlastností nových polyester-imidových pryskyřic, které byly připraveny a modifikovány pomocí nanometrických příměsí. V rámci této práce je zaměření na porovnání běžných epoxidových pryskyřic a jejich možné náhrady moderními polyester-imidovými pryskyřicemi, které vykazují lepší nebo srovnatelné vlastnosti s konvenčními epoxidy. Zároveň jsou levnější na výrobu, vykazují lepší vlastnosti a jsou výhodné z hlediska technologického zpracování. Příkladem je nízká viskozita za pokojových teplot a krátká doba vytvrzování. Vybrané pryskyřice byly modifikovány nanometrickým oxidem křemičitým ve tvaru kulovitých nanočástic. Pro tyto pryskyřice byla vyvinuta vhodná technologie včlenění nanočástic tak, aby se dosáhlo optimální doby míchání pro pozitivní vliv na vlastností směsi. Vybraná kombinace technologie míchání s množstvím nanočástic je poté modifikována pomocí vybraného nanovláknenného plniva pro zvýšení elektrické pevnosti. Dále je vytvořena kombinace nanočástic, nanovláknenného a fóliového plniva, která je finálním kompozitním materiálem. Tato kombinace vykazuje vynikající dielektrické vlastnosti a po tvorbě vhodné technologie nanášení na tyčový vodič, jej lze využít pro izolace typu resin-rich v elektrickém točivém stroji. V této práci je nejdříve představena problematika elektroizolačních materiálů, jejich druhy, složení a využití. Dále jsou rozebrány důležité vlastnosti dielektrických materiálů. Následně je představena problematika nanometrických materiálů, které slouží pro modifikaci konvenčních materiálů. Je zde představen koncept fyzikální interakce nanometrického plniva s maticí a vliv na parametry konečného materiálu. Následně je představena samotná série výzkumných činností, která si kládla za primární cíl vyvinout a následně zhodnotit možné použití nanokompozitního materiálu složeného z moderní polyester-imidové pryskyřice, nanočástic oxidu křemičitého, polymerní nanovláknenné netkané textilie a polymerní fólie. Tohoto cíle bylo dosaženo nejdříve výběrem vhodné pryskyřice, jeho modifikace pomocí nanočástic a následnému zkombinování všech složek do nového nanokompozitního materiálu.

## **Klíčová slova**

Kompozit, nanokompozit, nanoplivo, elektroizolační systém, dielektrikum, nanovláknna, nanočástice, vnitřní rezistivita, ztrátový činitel, relativní permitivita, elektrická pevnost

## **Dielectric properties of resin modified with nanometric fillers**

This dissertation deals with the study of the dielectric properties of novel polyester-imide resins that have been prepared and modified using nanoscale additives. The focus of this thesis is to compare conventional epoxy resins and their possible replacement by modern polyester-imide resins that exhibit better or comparable properties to conventional epoxies. At the same time they are cheaper to produce, show better properties and are advantageous in terms of technological processing. Examples are low viscosity at room temperature and short curing times. The selected resins were modified with nanosized silica in the form of spherical nanoparticles. A suitable nanoparticle incorporation technology was developed for these resins to achieve optimum mixing time for a positive effect on the blend properties. The selected combination of mixing technology with the amount of nanoparticles is then modified with the selected nanofibrous filler to increase the electrical strength. Further, a combination of nanoparticles, nanofibrous and film filler is formed which is the final composite material. This combination exhibits excellent dielectric properties and after developing a suitable coating technology on the rod conductor, it can be used for resin-rich insulation in an electric rotating machine. In this paper, the problems of electrical insulating materials, their types, composition and applications are first introduced. Then the important properties of dielectric materials are discussed. Subsequently, the issue of nanoscale materials, which are used for modification of conventional materials, is introduced. The concept of the physical interaction of nanometric filler with the matrix and the effect on the parameters of the final material is introduced. Subsequently, the actual series of research activities is presented, which had as a primary objective to develop and then evaluate the possible use of a nanocomposite material composed of an advanced polyester-imide resin, silica nanoparticles, a polymer nanofibrous nonwoven fabric and a polymer film. This goal was achieved by first selecting a suitable resin, modifying it with nanoparticles and then combining all the components into a new nanocomposite material.

### **Keywords**

Composite, nanocomposite, nanofiller, electrical insulation system, dielectric, nanofibers, nanoparticles, internal resistivity, loss quotient, relative permittivity, dielectric strength

## **Propriétés diélectriques d'une résine modifiée par des charges nanométriques**

Cette thèse traite de l'étude des propriétés diélectriques de nouvelles résines polyester-imide qui ont été préparées et modifiées en utilisant des additifs à l'échelle nanométrique. L'objectif de cette thèse est de comparer les résines époxy conventionnelles et leur remplacement éventuel par des résines polyester-imide modernes qui présentent des propriétés meilleures ou comparables aux époxy conventionnelles. En même temps, elles sont moins chères à produire, présentent de meilleures propriétés et sont avantageuses en termes de traitement technologique. Citons par exemple la faible viscosité à température ambiante et les temps de durcissement courts. Les résines sélectionnées ont été modifiées avec de la silice nanométrique sous forme de nanoparticules sphériques. Une technologie appropriée d'incorporation de nanoparticules a été développée pour ces résines afin d'obtenir un temps de mélange optimal pour un effet positif sur les propriétés du mélange. La combinaison sélectionnée de la technologie de mélange avec la quantité de nanoparticules est ensuite modifiée avec la charge nanofibreuse sélectionnée pour augmenter la résistance électrique. On obtient ensuite une combinaison de nanoparticules, de charge nanofibreuse et de film qui constitue le matériau composite final. Cette combinaison présente d'excellentes propriétés diélectriques et, après avoir mis au point une technologie de revêtement appropriée sur la tige conductrice, elle peut être utilisée pour une isolation riche en résine dans une machine électrique tournante. Dans cet article, les problèmes des matériaux d'isolation électrique, leurs types, leur composition et leurs applications sont d'abord présentés. Ensuite, les propriétés importantes des matériaux diélectriques sont discutées. Ensuite, la question des matériaux à l'échelle nanométrique, qui sont utilisés pour modifier les matériaux conventionnels, est introduite. Le concept de l'interaction physique de la charge nanométrique avec la matrice et l'effet sur les paramètres du matériau final sont présentés. Ensuite, la série actuelle d'activités de recherche est présentée, dont l'objectif premier était de développer puis d'évaluer l'utilisation possible d'un matériau nanocomposite composé d'une résine polyester-imide avancée, de nanoparticules de silice, d'un non-tissé nanofibreux polymère et d'un film polymère. Cet objectif a été atteint en sélectionnant d'abord une résine appropriée, en la modifiant avec des nanoparticules, puis en combinant tous les composants dans un nouveau matériau nanocomposite.

### **Mots clés**

Composite, nanocomposite, nanofiller, système d'isolation électrique, diélectrique, nanofibres, nanoparticules, résistivité interne, quotient de perte, permittivité relative, résistance électrique

# Obsah

Úvod	12
<b>1 Současný stav elektroizolačních materiálů</b>	<b>14</b>
1.1 Definice elektroizolačních materiálů . . . . .	14
1.2 Základní vlastnosti elektroizolačních materiálů . . . . .	15
1.3 Druhy elektroizolačních materiálů . . . . .	16
1.3.1 Plynné elektroizolační materiály . . . . .	17
1.3.2 Kapalně elektroizolační materiály . . . . .	18
1.3.3 Pevné elektroizolační materiály . . . . .	19
1.4 Kompozitní materiály . . . . .	22
1.4.1 Definice a dělení kompozitních materiálů . . . . .	22
1.4.2 Materiály využívané jako plnivo kompozitních materiálů . . . . .	25
1.4.3 Vysokonapěťové elektroizolační systémy . . . . .	28
<b>2 Vliv vnějšího elektrického pole na elektroizolační systém</b>	<b>32</b>
2.1 Polarizace a její fyzikální popis . . . . .	32
2.1.1 Makroskopický pohled . . . . .	32
2.1.2 Mikroskopický pohled a vnitřní lokální pole . . . . .	33
2.2 Mechanismy polarizací . . . . .	35
2.2.1 Polarizace silně vázaných nosičů náboje . . . . .	35
2.2.2 Polarizace slabě vázaných nosičů náboje . . . . .	37
2.2.3 Polarizace volných nosičů náboje . . . . .	38
2.3 Nehomogenity a vliv prostorového náboje . . . . .	39
2.4 Vliv proměnného pole . . . . .	42
<b>3 Nanomateriály a jejich význam pro současná dielektrika</b>	<b>44</b>
3.1 Definice nanokompozitních materiálů . . . . .	44
3.2 Popis interakce nanoplňiva s matricí . . . . .	45
3.3 Zkoumané druhy nanoplňiv . . . . .	50
3.4 Modifikace plniva pro lepší začlenění do matrice . . . . .	51
3.5 Vliv nanoplňiva na dielektrické vlastnosti . . . . .	53

3.5.1	Vliv na rozložení prostorového náboje . . . . .	53
3.5.2	Vliv na relativní permitivitu a ztrátový činitel . . . . .	54
3.5.3	Vliv na vnitřní rezistivitu . . . . .	55
3.5.4	Vliv na elektrickou pevnost . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Cíle disertační práce</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>Polyester-imidové pryskyřice a jejich porovnání s konvenčními epoxidy</b>	<b>59</b>
5.1	Popis experimentu a vybraných pryskyřic . . . . .	61
5.2	Popis vzorků a jejich výroba . . . . .	62
5.3	Použité diagnostické metody . . . . .	63
5.4	Výsledky experimentu . . . . .	65
5.5	Shrnutí experimentu . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Začlenění nanočástic do matrice z polyester-imidové pryskyřice</b>	<b>71</b>
6.1	Popis experimentu začlenění nanočástic . . . . .	73
6.2	Postup výroby nanokompozitů . . . . .	73
6.3	Použité diagnostické metody . . . . .	76
6.4	Výsledky experimentu . . . . .	77
6.4.1	Proces výroby nanokompozitů . . . . .	77
6.4.2	Optimální množství nanočástic . . . . .	83
6.5	Shrnutí experimentu . . . . .	88
<b>7</b>	<b>Kompozitní materiál s nanovlákněným polymerním plnivem</b>	<b>89</b>
7.1	Popis experimentu . . . . .	91
7.2	Popis zkoumaných sad a jejich výroba . . . . .	91
7.3	Použité diagnostické metody . . . . .	92
7.4	Výsledky experimentu . . . . .	94
7.5	Shrnutí experimentu . . . . .	102
	<b>Přínosy dizertační práce</b>	<b>104</b>
	<b>Závěr</b>	<b>106</b>
<b>A</b>	<b>Aplikace pro analýzu Cole-Cole diagramu</b>	<b>123</b>
A.1	Popis aplikace . . . . .	123
A.2	Využití aplikace pro experimentální data . . . . .	126
A.3	Shrnutí . . . . .	127
<b>B</b>	<b>Frekvenční charakteristiky</b>	<b>128</b>

# Seznam symbolů a zkratek

## Symbols proměnných a konstant

C	[F]	kapacita
$C_x$	[F]	diagnostikovaný vzorek
$C_N$	[F]	normálový kondenzátor
$C_R$	[F]	nízkonapěťový kondenzátor
$C_M$	[F]	nízkonapěťový kondenzátor
d	[m]	průměr
$E_p$	[kV/mm]	elektrická pevnost
E	[V/m]	intenzita elektrického pole
$E_L$	[kV/mm]	intenzita vnitřního lokálního pole
D	[ $C \cdot m^{-2}$ ]	indukce elektrického pole
f	[Hz]	frekvence
G	[MPa]	elastický modul
h	[m]	tloušťka zkušební vzorku
I	[A]	proud
$I_s$	[A]	ustálený absorpční proud
$i_{15}$	[A]	absorpční proud v 15. vteřině
$i_{60}$	[A]	absorpční proud v 60. vteřině
$i_{10}$	[A]	absorpční proud v 10. minutě
$i_0$	[A]	nabíjecí proud
$i_d$	[A]	dobíjecí proud
$i_a$	[A]	absorpční proud
$i_v$	[A]	vodivostní proud
$i_k$	[A]	vybíjecí proud
$i_r$	[A]	resorpční proud
l	[m]	délka
m	[kg]	hmotnost
n	[-]	počet závitů

$\pi_1$	[-]	minutový polarizační index
$\pi_{10}$	[-]	desetiminutový polarizační index
Q	[C]	náboj
$Q_o$	[C]	náboj na kapacitě při uvažování vakua jako dielektrika
$Q_d$	[C]	náboj na kapacitě vlivem deformační polarizace
$Q_r$	[C]	náboj na kapacitě vlivem relaxační polarizace
R	[ $\Omega$ ]	odpor
$R_i$	[ $\Omega$ ]	izolační odpor
T	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	teplota
t	[s]	čas
$tg\delta$	[-]	ztrátový činitel
U	[V]	stejnoseměrné napětí
$U_p$	[V]	průrazné napětí
$\epsilon_0$	[ $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	permitivita vakua $8,854188\cdot 10^{-12}$
$\epsilon_r$	[-]	relativní permitivita
$\epsilon'$	[-]	reálná část komplexní permitivity
$\epsilon''$	[-]	imaginární část komplexní permitivity
$\rho_v$	[ $\Omega\cdot\text{m}$ ]	vnitřní rezistivita
$\epsilon_s$	[-]	statická permitivita
$\epsilon_{\infty}$	[-]	optická permitivita
v	[%]	variační koeficient
$\tau$	[s]	relaxační doba

## Zkratky

AURC	plocha pod křivkou (z angl. area under curve)
CAMC	uhlíkový kompozit (z angl. carbon matrix composite)
CMC	keramický kompozit (z angl. ceramic matrix composite)
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
EP	epoxidová pryskyřice
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MMC	kovový kompozit (z angl. metal matrix composite)
UP	polyesterová pryskyřice
PMC	polymerní kompozit (z angl. polymer matrix composite)
RRK	redukované resorpční křivky
SEM	skenovací elektronový mikroskop
STA	simultánní termická analýza



PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PF	fenol-formaldehydová pryskyřice
PEA	pulzní elektroakustická metoda (z angl. pulsed electro-acoustic)
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmetakrylát
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
VPI	vakuově tlaková impregnace
XLPE	sesítěný polyethylen

### Názvy sad vzorků

TSA	EpoxyLite TSA 220
FM	EpoxyLite TSA 220 FM
UP1	ElanProtect UP 142
UP3	ElanProtect UP 343
UP1_4hU	4h = 4 hodiny míchání; U = 30 minut ultrazvuk
UP1_075	075 = 0,75 hm. % nanočástic
UP1S	UP 142 + 1 hm. % nanočástice SiO <sub>2</sub>
UP1SPAF	UP 142 + 1 hm. % nanočástic SiO <sub>2</sub> + PA fólie
UP1SPAN	UP 142 + 1 hm. % nanočástic SiO <sub>2</sub> + PA nanovlákna
UP1SPANF	UP 142 + 1 hm. % nanočástic SiO <sub>2</sub> + PA nanovlákna + PA fólie

### Chemické názvosloví

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxid hlinitý
Ar	argon
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxid boritý
BaO	oxid barnatý
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	dichlordifluormethan
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	octafluorpropan
CH <sub>2</sub>	methylen
CaO	oxid vápenatý
F <sub>2</sub>	difluor
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxid železitý

He	helium
H <sub>2</sub>	molekulární vodík
K <sub>2</sub> O	oxid draselný
Kr	krypton
N <sub>2</sub>	dinitrogen
Ne	neon
Na <sub>2</sub> O	oxid sodný
MgO	oxid hořečnatý
O <sub>2</sub>	kyslík
OH	hydroxid
SiO <sub>2</sub>	oxid křemičitý
SF <sub>6</sub>	fluorid sírový
TiO <sub>2</sub>	oxid titaničitý
Xe	Xenon
ZnO	oxid zinečnatý

# Úvod

Lidská společnost se v průběhu poslední několika desetiletí posouvá technologicky neuvěřitelným tempem kupředu. Tento posun je nejvýraznější v oblastech chytrých telefonů, virtuálních realitách či vědění samotného vesmíru. Výrazné technologické pokroky vykazuje i elektrotechnický průmysl a pokud se zaměříme přímo na námi řešené vysokonapěťové elektroizolační systémy, můžeme v historii nalézt milníky, které tyto systémy neuvěřitelně posunuly kupředu. Můžeme například zmínit vyvinutí syntetických pryskyřic, které zcela nahradily v minulosti používané termoplastické polymery. Dále můžeme zmínit zdokonalení technologií Resin-Rich a VPI, které jakožto technologie aplikace elektroizolačních kompozitních systémů na vinutí točivých strojů, stále dominují v tomto odvětví. V poslední dekádě se začínají stále více objevovat nové náznaky směřování v oblasti elektroizolačních materiálů a to směřování k nanotechnologiím. Již dnes jsou využívány nanotechnologie v některých aplikacích. Jde o ochranné nátěry, lékařství či oblíbené užívání nanotechnologií v obalovém průmyslu. Z hlediska lékařství jsou často zmiňovány, především díky momentální pandemické situaci, nanotextilní roušky, šátky či respirátory. Ty obsahují právě filtrační složku z netkaných nanotextilií. Termín nanotechnologie lze popsat jako technický obor, který se zabývá tvorbou a využíváním struktur s rozměry v řádech nanometrů. Mezi perspektivní část tohoto odvětví lze zařadit stále více zkoumané polymerní kompozitní materiály s nanosložkami. Tyto nanokompozity se skládají z minimálně dvou složek, z níž jedna má alespoň jeden geometrický rozměr v řádech nanometrů. Z dosavadních výzkumných činností vyplývá, že tyto nanokompozity mají oproti konvenčním materiálům vylepšené tepelné, elektrické i mechanické vlastnosti. Toto směřování vstříc k nanotechnologiím i ve vysokonapěťové soustavě se zdá být velmi perspektivní. Nejen, že by mohlo dojít ke kompletní obměně některých konvenčních materiálů, ale v prvopočátku jistě budou nanotechnologie sloužit jako modifikace již stávajících technologií. Pokud se zaměříme zpět na elektrické točivé stroje, kde se elektroizolační systém nejčastěji skládá z epoxidové pryskyřice, slídového papíru a skleněné tkaniny, může dojít například v určitých aplikacích k náhradě slídové složky.

Tématem této disertační práce je vyvinutí kompozitního materiálu, který by kombinoval výhody nanosložek a měl potenciál nahradit některá problematická konvenční plniva. V práci je představený současný stav elektroizolačních materiálů se zaměřením i na vysokonapěťové elektroizolační systémy. Dále je představena teorie vlivu vnějšího elektrického pole na elektroizolační systém. Následně je pojednáváno o nanomateriálech a jejich významu pro současné elektroizolační materiály. Jsou zde rozebrány modely popisující interakci nanopliva s matricí a představeny vědecké publikace, které popisují jejich vliv na dielektrické parametry. Následně jsou představeny tři experimenty, které v návaznosti jeden na druhý, vedou k vyvinutí nového nanokompozitního materiálu.

# Kapitola 1

## Současný stav elektroizolačních materiálů

Materiály jsou základním kamenem všech technologií a ten, kdo se jimi zabývá, buduje svět kolem nás. Při zavádění elektřiny do běžných životů bylo nutné zamezit nepříznivým vlivům elektřiny na okolí. Mluvíme hlavně o přímém kontaktu s živým objektem či nepřímém kontaktu, kdy může dojít například ke vzniku požárů. Na scénu začaly přicházet elektroizolační materiály, které měly tyto problémy eliminovat.

### 1.1 Definice elektroizolačních materiálů

Nejdříve je potřeba definovat dielektrický materiál, elektroizolační materiál a jaký je mezi nimi rozdíl. Obecně lze dielektrikum definovat jako materiál, který lze polarizovat. Polarizovat jej lze vnějším zásahem pomocí elektrického pole, teplotou či mechanickým napětím. Polarizovat dielektrikum lze i jeho vnitřním uspořádáním. Autor [1] definuje dielektrikum takto: *"Dielektrikum je látka, která má po vložení do elektrického pole schopnost tvorby a existence vlastního elektrického pole."*

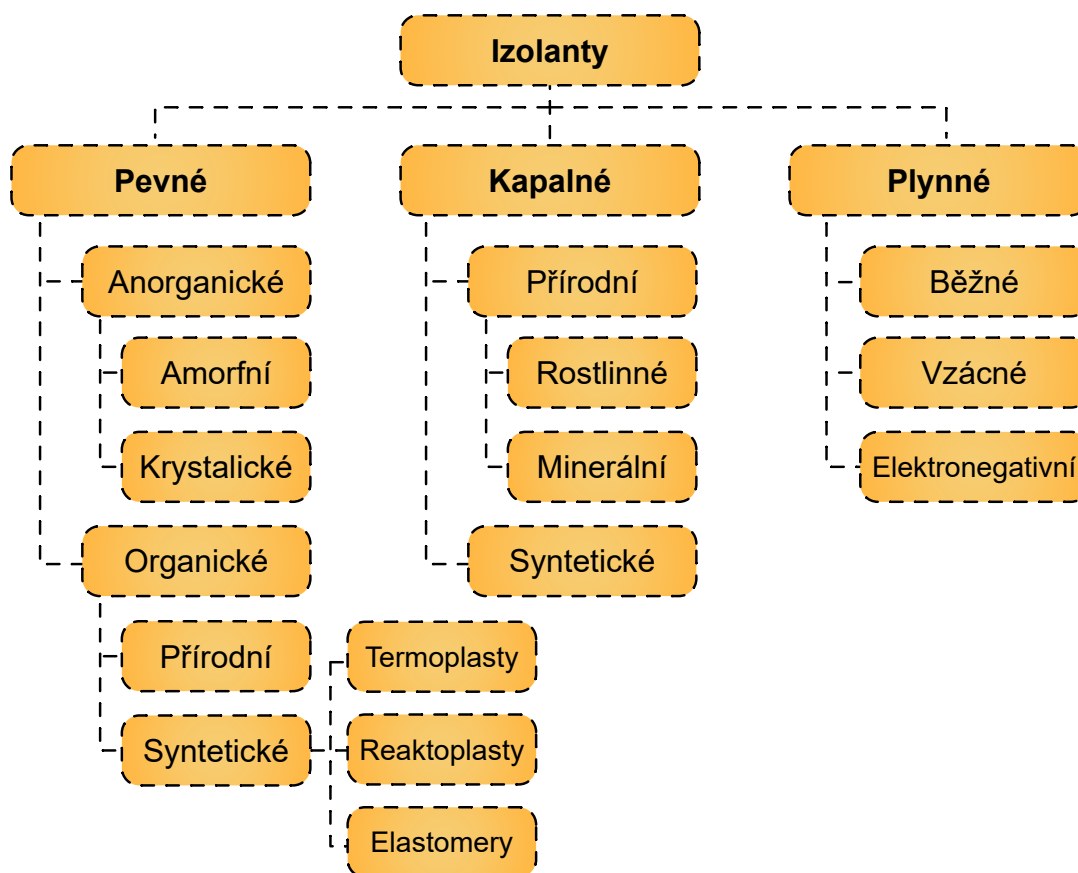
Podmnožinou dielektrik jsou poté elektroizolační materiály, kterými se tato disertační práce primárně zabývá ve své experimentální části. Ty lze definovat jako materiály bránící spojení dvou míst s různým potenciálem. Autor [1] definuje izolant takto: *"Izolanty jsou oproti dielektriku materiály mající vlastnost zabránit průchodu proudu mezi dvěma místy s různým elektrickým potenciálem."* Aby pro izolant platila daná definice, musí splňovat určitá kritéria, která jsou stanovena vybranými parametry. Tyto parametry jsou definovány v dalších kapitolách této disertační práce.



vnitřní rezistivitě v hodnotách nad  $10^{12} \Omega \cdot m$ . Dalším důležitým parametrem je relativní permitivita a s ní související ztrátový činitel. Ztrátový činitel by měl být ideálně nulový, ale v technické praxi se snažíme, aby byl co nejnižší a pohyboval se v řádu  $10^{-3}$ . Jedním z kritických parametrů elektroizolačních materiálů v technické praxi je jeho elektrická pevnost, udávána v kV/mm. Tento parametr by měl mít co nejvyšší hodnotu. Výběr materiálů a tím i velikost všech zmiňovaných parametrů je primárně závislá na konkrétní aplikaci. Fyzikální aspekt těchto parametrů bude vysvětlen v dalších kapitolách. [1, 3]

### 1.3 Druhy elektroizolačních materiálů

Výběr materiálů závisí na konkrétní aplikaci a lze tedy elektroizolační materiály rozdělit do mnoha skupin. Bavíme-li se o fyzikálním rozdělení materiálů, dělíme je dle skupenství na plynné, kapalně a pevné. [2] Dále na další podkategorie, které lze vidět na Obr 1.2.

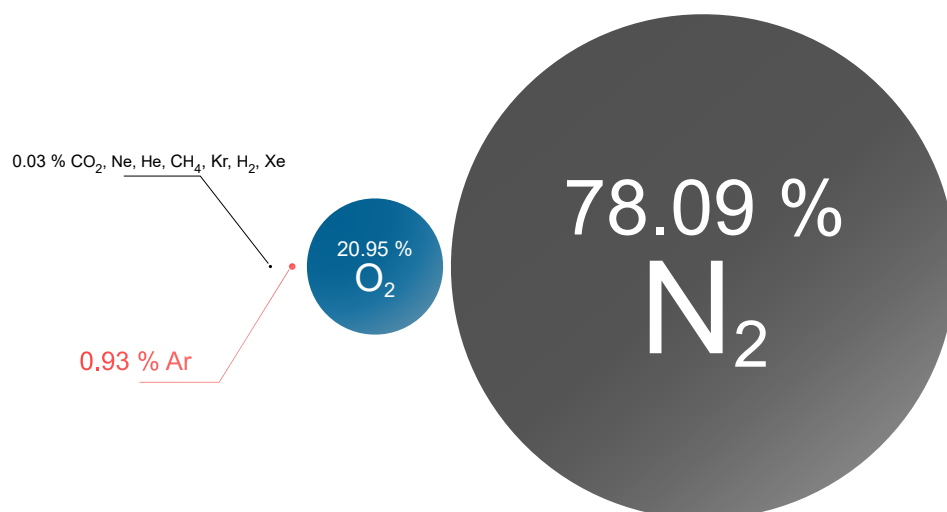


Obrázek 1.2: Diagram rozdělení elektroizolačních materiálů. [2]

Tato disertační práce se zabývá primárně pevnými elektroizolačními materiály. Další druhy budou tedy dále zmíněny jen okrajově.

### 1.3.1 Plynné elektroizolační materiály

Plynné izolanty jsou specifické tím, že za provozních podmínek dokáží rovnoměrně vyplnit prostor, v kterém je daný izolant použit. To nastává i v těsných prostorech, kde by měla ostatní skupenství problém s nehomogenitami. Plynné izolanty mají také schopnost se regenerovat při elektrickém přeskoku. Co se týče parametrů, plynné izolanty mají velmi nízkou relativní permitivitu, vodivost a jejich dielektrické ztráty jsou v podstatě nezávislé na frekvenci. Do kategorie plynných izolantů řadíme běžné plyny (Vzduch,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ), vzácné plyny (He, Ne, Ar, Kr, Xe) a elektronegativní plyny ( $SF_6$ ,  $CCl_2F_2$ ,  $C_3F_8$ ). Vodík lze nalézt jako chladicí médium v elektrických točivých strojích a dusík v transformátorech. Vzácné plyny dominují svojí inertností a využívají se například ve výbojkách. Elektronegativní plyny obsahují chlor a fluor. Mají sníženou pohyblivost nosičů elektrického náboje a tím i vysokou elektrickou pevnost. Z výběru ovšem dominuje běžný plynný izolant, vzduch. Ten je nejpoužívanějším plynným izolantem, který je primárně využíván na venkovních vedeních, vzduchových kondenzátorech a transformátorech. Složení a parametry vzduchu lze vidět na Obr 1.3. [2, 4]



Obrázek 1.3: Ilustrace procentuálního zastoupení jednotlivých složek vzduchu.

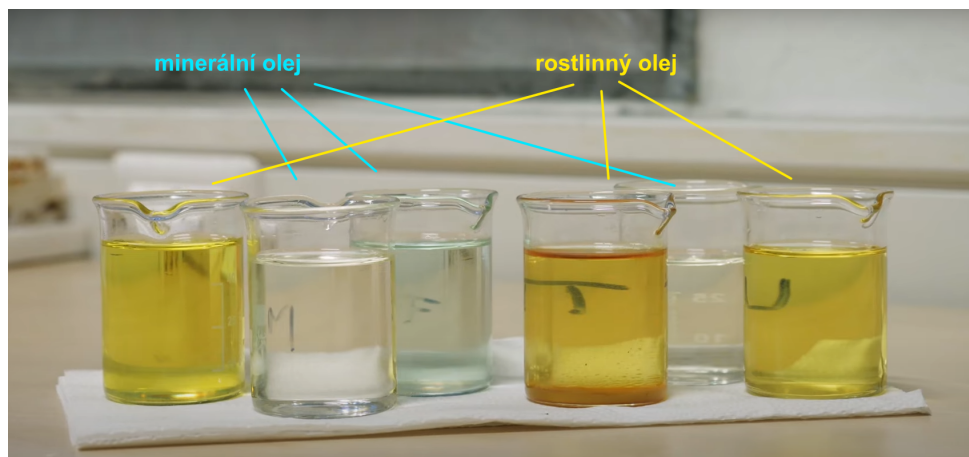


### 1.3.2 Kapaln  elektroizolační materiály

Kapaln  izolanty často neplní funkci jen elektrického izolantu, ale také jako prostředek pro odvod tepla z vodič. Podobn  jako plynn  izolanty době vypln j  prostor v místě aplikace. Dal  funkci může plnit jako impregnační prostředek pro zvy šení dielektrických vlastností pevného izolantu. Mezi hlavní zástupce elektroizolačních kapalin pat  oleje, kter  n sledn  dělme na minerální, p rodn  a syntetick . Nejvíce pou zivan  je minerální olej a to hlavn  díky své ceně. Minerální oleje mají ovšem n zk  bod vzplanutí, dlouhou dobu rozkladu a jsou nebezpe n  pro životní prostředí. V dnešní době se za n j  projektov  t my zaměřovat na p rodn  oleje, konkr tn  p rodn  esterov  kapaliny, kter  se zisk vaj  nap klad ze slunečnice, řepky či jiných rostlinných zdrojů. Speci ln  kategorií jsou syntetick  oleje, kter  jsou u zivan  ve speciálních aplikacích, kde je vyžadována po arn  bezpečnost, odolnost proti  aste n m výbojům či zvy šen  dielektrick  vlastnosti. Jsou ovšem nejdra   m žnost  ze zmiňovaných druh  olejů. [2, 5]

Tabulka 1.1: Limitní hodnoty vybraných parametrů minerálních olejů dle normy ČSN EN 60422. [6]

	Limity								
	Době			Vyhovující			Nevyhovující		
	tg $\delta$ (90 �C) (40 - 60 Hz)	$\rho$ (G�m)		tg $\delta$ (90 �C) (40 - 60 Hz)	$\rho$ (G�m)		tg $\delta$ (90 �C) (40 - 60 Hz)	$\rho$ (G�m)	
		20 �C	90 �C		20 �C	90 �C		20 �C	90 �C
V�konov� transformátory do 170 kV	< 0,1	> 200	> 10	0,1 - 0,2	20 - 200	3 - 10	> 0,2	< 20	< 3
V�konov� transformátory nad 170 kV	< 0,1	> 60	> 3	0,1 - 0,5	4 - 60	0,2 - 3	> 0,5	< 4	< 0,2
P�strojov� transformátory nad 170 kV	< 0,01	> 800	> 50	0,01 - 0,03	250 - 800	10 - 50	> 0,03	< 250	< 10
P�strojov� transformátory do 170 kV	< 0,1	> 60	> 3	0,1 - 0,3	7 - 60	0,4 - 3	> 0,3	< 7	< 0,4



Obrázek 1.4: Vzorky různých druhů minerálních a rostlinných olejů a jejich barevná odlišnost.

### 1.3.3 Pevné elektroizolační materiály

Pevné izolanty jsou největší skupina elektroizolačních materiálů, která se obecně dělí na organické a anorganické. Anorganické dále dělíme na amorfnní a krystalické. Organické poté na přírodní a syntetické. [2]

**Anorganické amorfnní izolanty** nemají pravidelnou krystalickou mřížku a jsou izotropní. Mezi ně patří různé druhy skel a jejich základní struktura tedy obsahuje vazby Si a O. Vyznačují se, dle druhu skla, vysokou rezistivitou a to až  $10^{17} [\Omega \cdot m]$ . Nejvyšších hodnot dosahují čistá křemičitá skla. Technická skla se využívají pro výrobu izolátorů či jako dielektrika pro kondenzátory. [2, 4]

**Anorganické krystalické izolanty** mají pravidelnou mřížkovou strukturu i ve velkých vzdálenostech a jsou anizotropní. Nemají tedy vlastnosti ve všech směrech stejné. Mezi typické představitele těchto materiálů patří azbest a slída. Azbest má skvělé tepelné vlastnosti (nehořlavost, žáruvzdornost, nízká vodivost). Díky svým dobrým mechanickým vlastnostem se používal ve formě azbestového papíru pro výrobu izolací rotorových cívek hydrogenerátorů. Tento materiál se ovšem v současné době, díky svým karcinogenním vlastnostem, nahrazuje jinými materiály. Primárně se nahrazuje slídou, skleněnou tkaninou či syntetickou fólií. Slída je skupina minerálů, která se vyskytuje v různých formách. Obecně mají slídové materiály výborné tepelné vlastnosti (nehořlavost, špatná tavitelnost, stálost při vyšších teplotách) a elektrické vlastnosti (nízká vodivost, vysoká elektrická pevnost). Mezi zástupce slídových minerálů patří Lepidolit, Muskovit či Biotit. Nejčastěji se slída

využívá ve vysokonapěťové technice jako izolační materiál ve formě slídového papíru pro tyče točivých strojů, komutátorové kroužky či pro výrobu kondenzátorů. [2, 4]

**Přírodní organické izolanty** jsou materiály na bázi uhlíku, které lze rozdělit na živočišné a rostlinné. Jedná se primárně o přírodní pryskyřičné materiály, mezi které patří kalafuna, jantar či bitumen. Do této skupiny také řadíme dřevo. Dřevo je ovšem využíváno jen výjimečně a to pouze ve vysušené formě a impregnované jiným materiálem. Dřevo se vyznačuje vysokou navlhavostí a hořlavostí. Je také silně nehomogenní. Je tedy spíše vhodné dřevo upravit například ve formě plniva do lisovaných materiálů, kde zlepšuje zejména mechanické vlastnosti. Další formou zpracovaného dřeva pro elektrotechnické aplikace je papír, který se získává nejčastěji z bučiny ze smrkové dřeva. Má výborné elektrické vlastnosti, které jsou násobené pokud je papír naimpregnován ( $E_p \Rightarrow 30 \text{ kV/mm}$  před impregnací, až  $300 \text{ kV/mm}$  po impregnaci). Impregnovaný papír je často využíván jako izolant pro vodiče a transformátorové cívky. Živočišnou podskupinu izolačních materiálů dominují šelak a hedvábí. Šelak je výhodný díky své nezávadnosti pro člověka a životní prostředí. Využívá se jako stmelující medium pro slídové materiály a jako přísada pro konvenční elektroizolační laky. Má výborné elektrické vlastnosti ( $\epsilon_r = 2,3 - 3,8$ ;  $E_p = 20 - 30 \text{ kV/mm}$ ;  $\rho_v = 10^{15} - 10^{16} \Omega \cdot m$ ). [2, 1]

**Přírodní syntetické izolanty** jsou jedny z nejrozšířenějších izolačních materiálů v elektrotechnice. Mezi hlavní zástupce patří polymery, jejichž hlavní podkategorie jsou termoplasty, reaktoplasty a elastomery. Jejich využití zahrnuje konstrukční materiály, dielektrika, pouzdra a ochranné materiály. Výhodou polymerních materiálů je jejich variabilita vlastností na základě chemického složení. [2, 1]

**Termoplasty** jsou skupina polymerů připravovaná nejčastěji polymerizací. To je chemický proces přeměny monomerů (jednoduchých molekul) na polymery (makromolekuly) pomocí přivedeného iniciátoru. Vlastností termoplastů je jejich vysoká tvárnost pomocí zvýšené teploty, která je způsobena díky slabším vazebním silám van der Waalsova typu. Po zchlazení opět termoplast ztvrdne a drží svůj tvar. Toto lze dělat opakovaně. V rámci termoplastů se setkáváme nejčastěji s polymery PE, PS, PMMA, PVC, PA či PES. [2, 7]

**Polyethylen (PE)** se vyznačuje odolností vůči vodě, většině chemikálií a za normálních podmínek je odolný vůči rozpouštědlům. Má dobré elektrické vlastnosti ( $\epsilon_r \approx 2,25$ ;  $E_p = 20 - 60 \text{ kV/mm}$ ;  $\rho_v \approx 10^{13} \Omega m$ ). Nejčastěji se využívá jako izolant kabelů, a to především ve vysokofrekvenční technice. Další aplikací PE jsou pouzdra pro elektroniku. [2, 7]

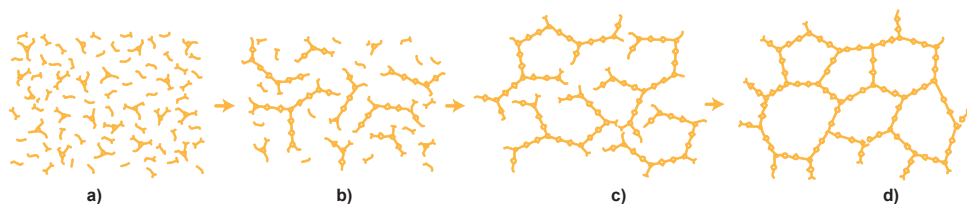
**Polystyren (PS)** je polymer, který je tvrdý, pevný, ovšem křehký a má malou tepelnou odolnost ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Je chemicky netečný, ovšem neodolává benzenu, je hořlavý a není odolný

vůči UV záření. Jeho elektrické vlastnosti jsou průměrné ( $\epsilon_r \approx 2,7$ ;  $E_p = 25 \text{ kV/mm}$ ;  $\rho_v \approx 10^{13} \Omega m$ ). [2, 7]

**Polymetylmetakrylát (PMMA)**, komerčně známý také jako plexisklo, se vyznačuje odolností vůči vodě a kyselinám. Tvarovatelný je nad teplotou přibližně  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Je zdravotně nezávadný, jelikož se při hoření, které nastává nad teplotou  $460 \text{ }^\circ\text{C}$ , rozkládá na vodu a oxid uhličitý. Jeho elektrické vlastnosti jsou obdobné PS ( $\epsilon_r \approx 3$ ;  $E_p \approx 20 \text{ kV/mm}$ ;  $\rho_v \approx 10^{13} \Omega m$ ). [2, 7]

**Polyvinylchlorid (PVC)** se využívá ve své měkčené i neměkčené formě. Jeho měkčená forma se v elektrotechnice využívá primárně pro kabelové izolace. Neměkčená forma se využívá primárně pro kryty či konstrukční díly. Měkne a formuje se při  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Má dobré elektrické vlastnosti ( $\epsilon_r \approx 3,1$ ;  $E_p = 40 - 50 \text{ kV/mm}$ ;  $\rho_v \approx 10^{10} \Omega m$ ). [2, 7]

**Reaktoplasty** jsou další kategorií přírodních syntetických izolantů. Jsou to materiály, které se před zpracováním podobají kapalině s určitou viskozitou, která závisí na druhu či příměsi. Díky tomuto stavu se těmto materiálům říká pryskyřice. V tomto stavu je lze dobře tvarovat do určité teploty, kdy dochází k chemické reakci, při které se původní molekuly sesítují a stávají se netavitelné a nerozpustné. Tento proces se nazývá vytvrzování, při kterém dojde k vzniku zesíťované struktury. Po tomto procesu je, oproti termoplastům, již nelze tvarovat. Dochází totiž při zvýšení teploty nad určitou úroveň k degradaci, zkřehnutí a následnému poškození výrobku. Pro reaktoplasty je typická amorfnní struktura a po vytvrzení se vyznačují vysokou chemickou a tepelnou odolností, tvrdostí a tuhostí. Mezi typické zástupce řadíme epoxidové (EP), polyesterové (UP) či fenol-formaldehydové (PF) pryskyřice. Elektrické vlastnosti a tepelné vlastnosti jsou specifické pro každý komerční produkt a nelze je přímo shrnout pro všechny pryskyřice. Obecně lze ovšem říci, že pryskyřice mají dobré až výborné elektrické vlastnosti. V elektrotechnice se epoxidové pryskyřice používají primárně jako impregnant pro vinutí točivých strojů v systému VPI, jako součást elektroizolačního systému typu resin-rich a pro zalévané transformátory či pro desky plošných spojů. [2, 7]



Obrázek 1.5: Tvorba zesíťovaných struktur u reaktoplastu při průběhu vytvrzování. a) monomer; b) tvoření lineárních řetězců těsně pod bodem gelace; c) tvoření formací; d) plně vytvrzený a zesíťovaný reaktoplast. [8]

**Elastomery** jsou vysoce elastické materiály s nízkou tuhostí. Mezi typické představitele patří kaučuky a pryže. Jsou specifické tím, že je lze deformovat, a pokud nepřekročíme určitý limit mechanického napětí, tato deformace je vratná a nedochází k poškození. Proces vytvrzení elastomeru se nazývá vulkanizace a je to chemická reakce kaučukové směsi a síry, která je zde použita jako takzvané vulkanizační činidlo, kdy dojde k zesíťování, čímž získávají větší pružnost. Ve výsledku mají tedy amorfni strukturu. Pryže se využívají pro izolace vodičů či jako tepelná, zvuková a vibrační izolace. [2, 7]

## 1.4 Kompozitní materiály

Každý materiál má své výhody a naopak svá úskalí. Materiál, který má dobré elektrické vlastnosti, nemusí mít nutně dobré mechanické vlastnosti. Pro řadu aplikací je nutné, aby materiál měl ideálně vše v jednom. Právě z tohoto důvodu se začaly v minulosti objevovat první kompozitní materiály. Tyto materiály se využívají pro specifické aplikace, jako například izolátory, izolační systémy točivých strojů, transformátorů či desky plošných spojů. Pro lepší pochopení, proč mají jednotlivé kompozitní materiály takovéto vlastnosti, musíme nejprve definovat, co se pod pojmem kompozitní materiál skrývá.

### 1.4.1 Definice a dělení kompozitních materiálů

Publikace [9, 10, 11] se shodují, že pod pojmem kompozitní materiál nalezneme heterogenní materiál, který je složen ze dvou, ale může obsahovat i více složek. Důvodem pro řešení kombinování více materiálů dohromady je využití specifických vlastností jednotlivých použitých složek, jelikož každá tato složka přispěje svými vlastnostmi k výsledným vlastnostem kompozitního materiálu. Jednou z těchto složek je matrice, která slouží jako základní soudržná složka. Pro tuto funkci se často využívají spojité materiály, které jsou schopné zamezit stálému pohybu druhé složky. Mezi požadavky kladené na tyto materiály patří tvarová stálost, pevnost ve smyku, tlaku a ohybu. Již zmíněná druhá složka je plnivo. Tato složka je nespojitá a je při procesu výroby kompozitu vložena do matrice, kde má za úkol přidat své specifické vlastnosti, nejčastěji vlastnosti mechanické. Druh aplikovaného plniva závisí na použité matici a na požadavcích na výsledný kompozit.

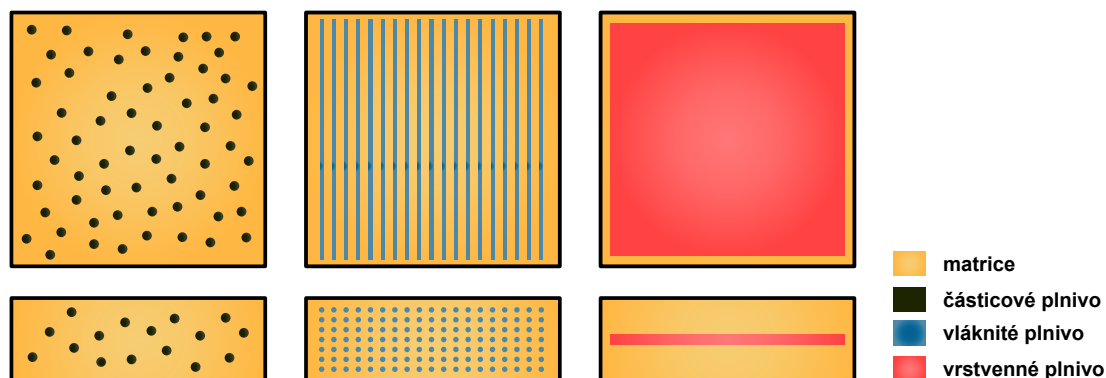


Obrázek 1.6: Kompozitní materiál

Abychom mohli heterogenní materiál považovat za kompozit, musí splňovat základní podmínky, které jsou dle [9] následující:

- podíl plniva musí být alespoň 5% objemu kompozitu
- vlastnosti matrice a plniva se výrazně liší
- kompozit je připraven smícháním jednotlivých složek

Interakce mezi maticí a plnivem probíhá na úrovni struktury, konkrétně v mezifázové oblasti. Kvalita této interakce přímo souvisí s výslednými vlastnostmi kompozitu. Při dobrém výběru složek dochází k mezifázové interakci, která zapříčiní nejen sloučení vlastností jednotlivých složek, ale i zlepšení určitých vlastností převyšující i jejich jednoduchý součet. Tento jev je nazýván Synergismus. Tímto se otevírá možnost kombinovat různé druhy materiálů a přicházet stále s jinou kombinací, hodící se pro specifické aplikace. Dělení kompozitních materiálů je primárně dle užití matrice a užitého plniva. Při dělení na základě matrice se bavíme čistě o druhu pevného materiálu. Nejčastěji zde tedy nalezneme polymerní, keramické či uhlíkové materiály. Mimo izolační aplikace také kovové materiály. Při volbě plniva ovšem neřešíme pouze druh materiálu, ale také hledisko jeho geometrie (tvar a velikost). V závislosti na geometrickém tvaru můžeme plniva a i výsledné kompozity rozdělit do dvou hlavních skupin, a to částicová a vláknitá plniva. Další hojně využívanou kategorií plniv jsou vrstvená plniva, do které patří tkaniny, fólie popřípadě rouna. [12]



Obrázek 1.7: Druhy kompozitního plniva na základě geometrického tvaru (zleva - částicová, vláknitá a vrstvená).

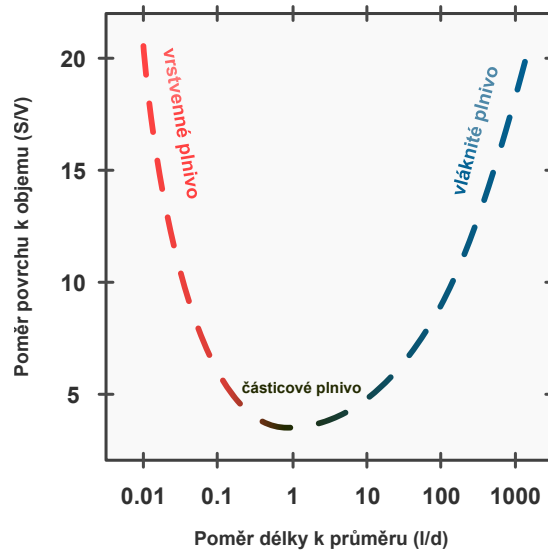
Na základě geometrické velikosti se v současné době výsledné kompozitní materiály dělí na makrokompozity, mikrokompozity a nanokompozity. Makrokompozity mají rozměry plniva v rozmezí  $10^0 - 10^2$  mm a typickým zástupcem, nepatřící ovšem do skupiny elektroizolačních materiálů, je železobeton. Mikrokompozity mají rozměry plniva v rozmezí  $10^0 - 10^2 \mu m$  a jsou to nejrozšířenější typy kompozitních materiálu. Mezi typické zástupce patří běžné kompozity pro elektroizolační aplikace, obsahující skleněné tkaniny. Poslední skupina, nanokompozity, mají rozměry plniva v rozmezí  $10^0 - 10^2$  nm a jedná se, v posledních desetiletích, o nově zkoumané materiály. [9, 13] Současné studie nanokompozitních materiálů poukazují na zlepšení vlastností (při porovnání s mikroplnivem) po vložení nanoplniva do základního materiálu. Množství nanoplniva nemusí být velké a již při jednotkách procent dochází k zlepšení parametrů. [8]

Tabulka 1.2: Parametry vybraných matricových materiálů.[13]

Matrice	Typ	Hustota	Modul pružnosti	Pevnost v tahu	Koeficient teplotní roztažnosti	Tepelná vodivost
		g/cm <sup>3</sup>	GPa	MPa	ppm/K	W/m.K
Epoxid	Polymer	1,8	3,5	70	0,1	60
Hliník (6061)	Kov	2,7	69	300	180	23
Titan (6Al-4V)	Kov	4,4	105	1100	16	9,5
Karbid křemíku	Keramika	2,9	520	---	81	4,9
Oxid hlinitý	Keramika	3,9	380	---	20	6,7
Borosilikátové sklo	Keramika	2,2	63	---	2	5
Uhlík	Uhlík	1,8	20	---	5-90	2

## 1.4.2 Materiály využívané jako plnivo kompozitních materiálů

V rámci kompozitních materiálů, ať už makrokompozitů, mikrokompozitů či nanokompozitů, se objevuje velké množství materiálů, které lze využít v mnoha geometrických tvarech jako plniva. Tato plniva se primárně rozdělují dle geometrického tvaru na vláknenná, částicová a vrstvená. [9]

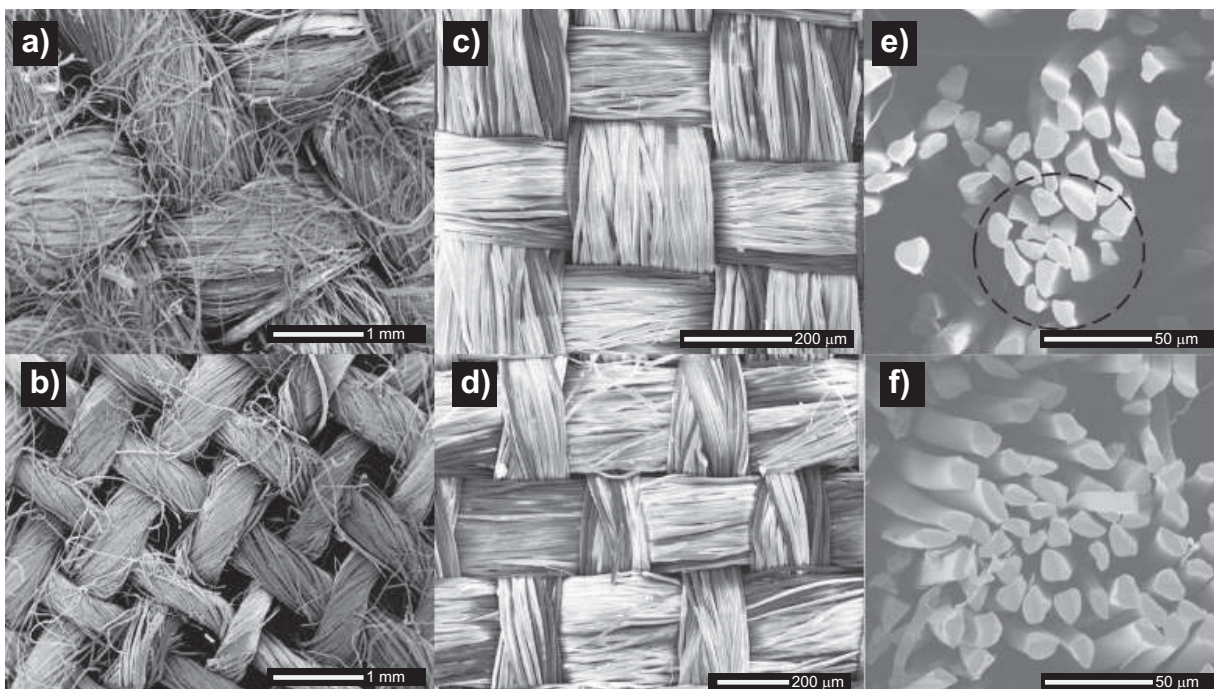


Obrázek 1.8: Hranice pro klasifikaci vláken a vrstvených útvarů [14]

**Vláknenná plniva** jsou taková, která mají tvar podlouhlého vlákna. Vláknenná plniva jsou díky svým charakteristickým mechanickým vlastnostem hojně užívaným materiálem do kompozitů. Příkladem zlepšení mechanických vlastností, je vyšší pevnost a tuhost v porovnání s pojivovou maticí, a to až o dva řády. Míru zlepšení vlastností ovlivňuje jak množství užitého plniva, tak jeho délka. Navíc pokud je použita polymerní matrice, dochází k orientaci vazeb polymeru ve směru osy vláken, čímž dochází k výraznému zvýšení pevnosti. Důvod využití vláknenných plniv je kontrola elastických vlastností a pevnosti, změnou prostorového uspořádání vláken či druhem a poměrem obsahu plniva v matici. [4, 12]

Mezi typické zástupce vláknenných plniv se řadí, skleněná, aramidová a uhlíková vlákna. Dále lze zmínit přírodní organická vlákna (vlna, bavlna, len, nylon, celulóza, přírodní hedvábí) a minerální vlákna (azbest, čedič, křemičitany). [4]





Obrázek 1.9: SEM tkaných textilií: (a) len, (b) konopí, (c) 1. hedvábí, (d) 2. hedvábí, (e) a (f) snímky průřezu hedvábných vláken (převzato z [15])

**Skleněná vlákna** mají většinou kruhový průřez a jsou složena z oxidu křemičitého, hliníkového, vápenatého, hořečnatého a boritého. Proces výroby zahrnuje tažení roztavené skloviny s následným prudkým zchlazením. Výsledná struktura má poté amorfni vlastnosti. Jsou primárně určena pro aplikaci v polymerních kompozitních materiálech, kde najdeme skleněná vlákna typu E či HS (typ skla značí podíl jednotlivých oxidů, například E sklo je složeno z 55 %  $\text{SiO}_2$ , 18 %  $\text{CaO}$ , 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,6 %  $\text{MgO}$  a další podíly pod 5 %). Toto plnivo se využívá primárně jako složka pro zvýšení elektrické pevnosti. [13, 16]

**Aramidová vlákna** (aromatický polyamid) má, oproti ostatním vláknům, nejmenší hmotnost a vysokou pevnost v tahu. Využívají se v leteckém průmyslu, pro vojenské aplikace či jako oděvní textil pro prostory se zvýšenou teplotou. [13, 16]

**Uhlíková vlákna** se využívají pro aplikace, kde se vyžadují výborné mechanické vlastnosti. Konkrétní mechanické vlastnosti závisí na komerčním produktu. Lze ovšem zmínit, že obecně uhlíková vlákna mají vynikající mechanické vlastnosti ( $E = 900 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ ,  $\sigma = 7 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ ). Vyznačují se odolností proti tečení, odolností vůči únavě materiálu a jsou odolná vůči korozivnímu prostředí. Ovšem oxidují při zvýšené teplotě. [13, 16]

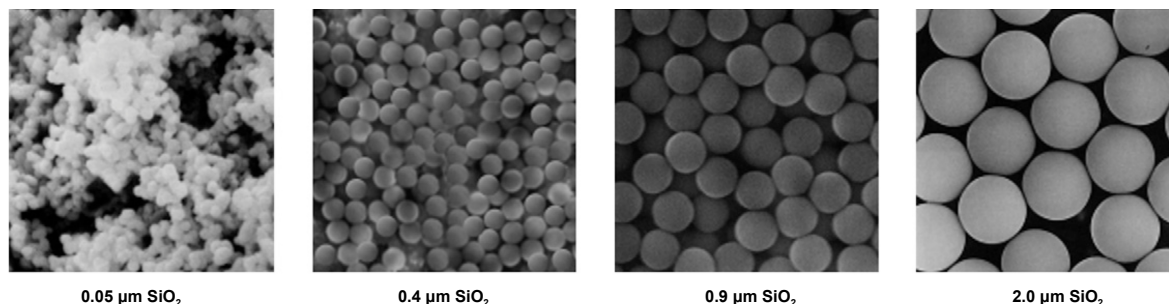
Tabulka 1.3: Procentuální složení jednotlivých typu skleněných vláken. [17]

Oxid	C-sklo	E-sklo	ECR-sklo	R-sklo	S-sklo
SiO <sub>2</sub>	64-68	52-56	54-62	55-65	64-66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-5	12-16	9-15	15-30	24-25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-6	5-10			
CaO	11-15	16-25	17-25	9-25	0-0,18
MgO	2-4	0-5	0-4	3-8	9,5-10,2
ZnO	-	-	2-5	-	-
BaO	0-1	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	7-10	0-2	0-2	0-1	0-0,1
TiO <sub>2</sub>	-	0-0.15	0-4	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-0,8	0-0,8	0-0,8	-	0-0,1
F <sub>2</sub>	-	0-1	-	0-0,3	-

**Částicová plniva** jsou taková, která mají každé svůj geometrický rozměr přibližně stejný a jsou tedy izodimenzionální. V praxi ovšem nalezneme i variace částicových plniv, které mohou mít jeden ze svých geometrických rozměrů převyšující ten druhý. Jsou tedy případy, kdy je použito částicové plnivo ve formě plátů či tyčinek. Vlastnosti výsledného kompozitu jsou závislé na použitém plnivu. Obecně lze říci, že v čem plnivo vyniká, to přinese do výsledného kompozitu. Na rozdíl od vláknenných plniv, ale nijak nevylepší lomovou odolnost výsledného kompozitu. Většinou se využívá plnivo, které je oproti matici pevnější a tvrdší, a díky zpevnění pomocí matrice, dochází k propojení a vzájemnému převádění namáhání mezi sebou. Nositelem tuhosti jsou tedy v jeden moment obě složky. Toto zapříčiní vylepšené mechanické vlastnosti, které závisí na podílu plniva. Vlastnosti kompozitu primárně závisí na kvalitě vazby mezi maticí a použitými částicemi. Zde se setkáme s pojmem disperze, která pojednává o tom, jak jsou částice rozmístěny v matici. Čím homogenněji jsou částice rozmístěny, tím kompozit vykazuje lepší vlastnosti. Pokud jsou částice hromaděny v části matrice dochází například k deformaci elektrického pole či horším mechanickým vlastnostem, které mohou způsobit poruchu výrobku. Na vlastnosti má také vliv tvar částic, kdy u neisometrických částic lze pozorovat vliv jejich orientace na mechanické vlastnosti. [9, 11, 13]

Pokud bude přidáno anorganické plnivo, dochází k redukci polymeračního smrštění, zvý-

šení modulu pružnosti a sníží se koeficient teplotní roztažnosti. Částicová plniva se hojně využívají především ke zlepšení tepelné a elektrické vodivosti, tepelné odolnosti a odolnosti vůči mechanickému poškození. Mezi klasické zástupce mikroskopických částicových plniv patří uhličitán vápenatý, oxidy křemíku, skleněný prášek, skleněné kuličky, mleté minerály (slída, kaolin, břidlice, křída), dřevitá moučka, mletý mastek a mikroskopické částice kovu. [9, 11, 13]



Obrázek 1.10: SEM oxidu křemičitého s různými velikostmi částic. (převzato z [18])

Je důležité zmínit také **hybridní plniva** a hybridní kompozitní materiály. V praxi se kombinují dvě a více druhů plniv či matric. Nejčastěji se setkáme s kombinacemi částicového a vlákněného plniva v jedné matrici. Dále lze kombinovat dvě různá vlákněná plniva. Využívají se dva způsoby kombinace plniv pro vznik hybridního kompozitního materiálu. Jedním způsobem je obyčejné promíchání plniv. Naráz či odděleně a bez úmyslného geometrického uspořádání v matrici. Druhý způsob zahrnuje geometrické uspořádání plniv do vrstev. V každé vrstvě je obsaženo pouze jedno plnivo. [19]

### 1.4.3 Vysokonapěťové elektroizolační systémy

Jedním z rozhodujících prvků elektrického zařízení je jeho izolační systém, který musí zajistit spolehlivý a bezproblémový provoz daného zařízení. Tento izolační systém je dnes tvořen kompozitními materiály, které zajišťují potřebné vlastnosti pomocí svých složek (matrice/pojivo = výplň, elektrické vlastnosti; plnivo = mechanické vlastnosti, elektrická pevnost). V rámci elektroizolačního systému vn a vvn elektrických zařízení řešíme systémy pro elektrické točivé (motory, generátory) a netočivé (transformátory) stroje.

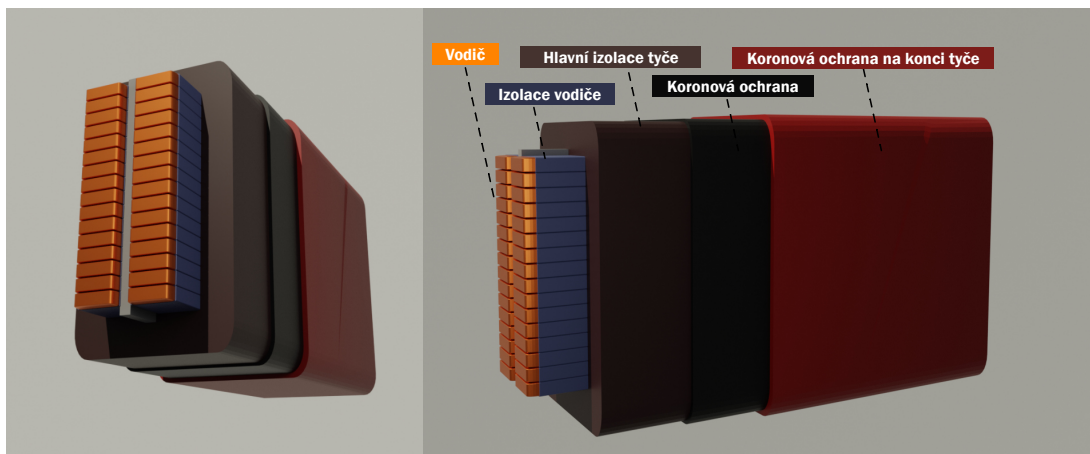
V rámci **transformátorů** se řeší nejčastěji kapalný olejový elektroizolační systém tvořený z papíru a oleje. Dále jsou využívány suché zalévané transformátory (využita je nejčastěji

syntetická pryskyřice). Ve výkonových olejových transformátorech pak nalezneme materiály jako papír na vodičích, transformátorový olej, transformátorová lepenka nebo tvrzené dřevo. U izolačního systému transformátorů je důležité sledovat parametry jeho složek. U pevné části je nutné řešit nejen její elektrické vlastnosti, ale i nasákavost, která má vliv na výsledné elektrické vlastnosti, díky impregnaci pomocí olejové složky. U kapalně složky řešíme nejen její elektroizolační schopnosti, ale i tepelnou vodivost, jelikož zde funguje i jako médium pro odvod tepla z vinutí. [20]

Elektroizolační systémy v rámci **elektrických točivých strojů** byly historicky řešeny pomocí měkkých izolací. Tyto izolace obsahovaly šelak nebo bitumenové mikafólium s lístkovou slídou jako izolační matricovou složku a nosnou složkou byl papír či skleněná tkanina. Tato izolace vykazovala, díky své úplné a technologicky snadné vyplnitelnosti prostoru, odolnost vůči částečným výbojům, které byly problémem i v některých moderních systémech. Problémem měkkých izolací byl ovšem výrazný vliv teploty na jeho vlastnosti. Zhoršení vlastností bylo patrné i za provozních podmínek. I provozní teploty měly za následek zrychlenou degradaci izolačního systému. Tato skutečnost měla v 50. letech 20. století vliv na rychlou náhradu těchto systémů pomocí syntetických pryskyřic, které přinesly stabilitu parametrů i za zvýšených provozních teplot. Od té doby, složení elektroizolačního systému zůstalo prakticky stejné a skládá se tedy z kombinace slídového papíru, skleněné tkaniny, polyesterového rouna či syntetické fólie. Tato kombinace je poté pojena pomocí polyesterové či epoxidové pryskyřice. [1, 21]

Co se týče technologie výroby elektroizolačních systémů pro elektrické točivé stroje, rozlišujeme dva základní přístupy, a to Resin-Rich a Vakuově tlakovou impregnaci (VPI). Tyto technologie popisují, jaké množství a jakým způsobem je naimpregnované pojivo. Při **Resin-Rich** přístupu je podíl pojiva 30 až 40 % a běžně je tento kompozitní materiál dodáván v před-vytvrzeném stavu (B-stav). To zajistí, že tento kompozitní materiál je suchý, nelepivý a zároveň má dobrou skladovatelnost. Následně je Resin-Rich materiál navinut na vinutí v podobě fólie (diskontinuální) nebo v podobě pásy (kontinuální), které mají tloušťky ve směs od 0,1 do 0,2 mm. Dle jmenovitého napětí stroje je poté navinuta určitá kvantita vrstev, která závisí na elektrické pevnosti použitého materiálu. Pomocí lisu je poté vinutí stlačeno a teplotou je izolační materiál dotvrzen a spojen s vinutím. Vytvrzovací režim, který zahrnuje teplotní průběh a režim stlačování je dán druhem použité pryskyřice. Do epoxidové pryskyřice, novolakové či cykloalifatické, které se využívají pro Resin-Rich aplikace, se přidávají, v jednotkách procent, latentní tvrdidla, která způsobují, že dochází k procesu vytvrzování až při dosažení určité teploty. Výhody Resin-Rich systémů jsou vysoké hodnoty elektrické pevnosti. Ovšem nevýhoda může být vyšší

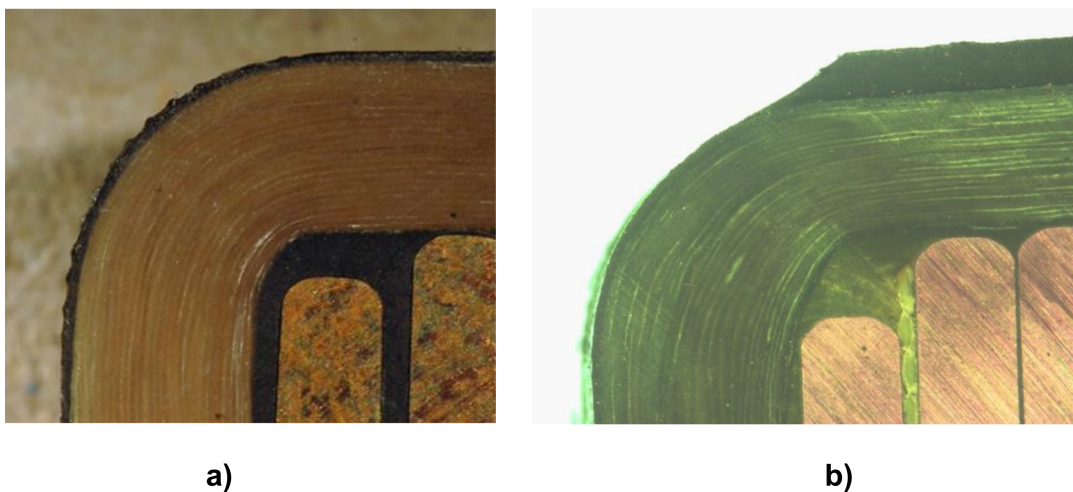
výskyt nehomogenit při navíjení a vytvrzení izolačního systému, které způsobí redukcí dielektrických vlastností a případné problémy s částečnými výboji, které mohou vést až k elektrickému průrazu izolačního systému a poškození stroje. Jednoduchý model izolace statorové tyče lze vidět na Obr. 1.11. [1, 21]



Obrázek 1.11: Jednoduchý 3D model řezu statorové tyče [22]

**Vakuově tlaková impregnace** naopak od Resin-Rich vždy využívá suché, porézní a savé izolační materiály. Často tedy jsou použity slídové pásy a tedy kontinuální charakter materiálu. Obsah pojiva je přibližně pouhých 7% a slouží tedy jen jako mechanické sjednocení všech komponent pásy, tedy slídového papíru, vybraného nosiče, pojiva a katalyzátoru. Oproti Resin-Rich je pojivo přidáno až po samotném navinutí pásy na vinutí, kdy následně dojde k jeho impregnaci pomocí vakua. Je tedy kritické volit takové pojivo (pryskyřici), které je kompatibilní s použitou páskou, resp. i použitým pojivem v pásce daného výrobce. Dále se, v závislosti na zvolené technologii, impregnují pomocí vakua, buďto jednotlivé tyče nebo rovnou celá statorová vinutí. Při zvolení prvního způsobu se tyče založí do stahovacích přípravků a provede se vakuově tlaková impregnace. Po vytvrzení se impregnované tyče vloží do stroje. Naopak při druhém způsobu se izolant navine v suchém stavu na celé vinutí a následně je v suchém stavu vloženo do stroje. Poté se provede mechanické upevnění vinutí ve stroji a provede se vakuově tlaková impregnace celého statoru. Tato technologie se vyznačuje vyšší homogenitou výsledné izolace a tím i lepší tepelnou vodivostí. Díky této vlastnosti se hodí pro aplikace v rozměrově menších strojích, kde lze díky dobrému odvodu tepla a minimalizaci částečných výbojů, využít tenčí vrstvy izolantu. Z hlediska výrobních technologií je ovšem, z důvodů potřeby vakuově utěsněných impregnačních pecí velkých rozměrů, podstatně nákladnější technologií. Rozdíly ve vrstvách obou technologií lze vidět na Obr. 1.12. [1, 21]





Obrázek 1.12: Snímky, ukazující vrstvy tyčových izolací. a) VPI b) Resin Rich (převzato z [23])

Konkrétní komerční produkty se liší převážně v použitém plnivu. Ovšem různé druhy pojiva nejsou výjimkou. V Tab. 1.4 jsou uvedeni typičtí zástupci komerčních elektroizolačních materiálů pro točivé elektrické stroje. Můžeme vidět, že nejčastěji je použita kombinace skleněné tkaniny, slídového papíru a pojiva, kde dominuje epoxidová pryskyřice.

Tabulka 1.4: Komerční produkty VPI a Resin-Rich systémů a jejich složky. Složky jsou uvedeny v g/m<sup>2</sup> [24, 25, 26, 27]

Složky	Samica <sup>1</sup>	Calmicaflex <sup>2</sup>	Relanex <sup>3</sup>	Relastik <sup>4</sup>
Skleněná tkanina	23 ± 2	24 ± 1	33 ± 2	-
Slídový papír	160 ± 10	120 ± 10	120 ± 5	150 ± 5
PET fólie	-	-	-	32 ± 2
Pojivo	17 ± 3	35 ± 4	105 ± 13	58 ± 5
Celkem	200 ± 15	188 ± 11	258 ± 20	240 ± 12

1 - tloušťka vrstvy 0,15 mm; produktové značení: SAMICAPOR 366.55-10

2 - tloušťka vrstvy 0,16 mm; produktové značení: CALMICA-FLEX SI-2726; slídový papír obsahuje polyimidová vlákna

3 - tloušťka vrstvy 0,18 mm; produktové značení: RELANEX 45.031

4 - tloušťka vrstvy 0,16 mm; produktové značení: RELASTIK 45.013

# Kapitola 2

## Vliv vnějšího elektrického pole na elektroizolační systém

Na elektroizolační systém působí mnoho vnějších vlivů. Jedná se primárně o elektrické pole, teplotu, uv záření či chemická činidla. Pokud máme dimenzovaný elektroizolační systém na danou aplikaci z hlediska chemické či tepelné odolnosti, je důležité řešit i vliv elektrického pole nejen z hlediska dimenzování elektrické pevnosti, ale i z hlediska vnitřní struktury materiálu, kde je důležité řešit rozložení elektrického pole a dielektrické ztráty. Pokud bude použitý materiál, z hlediska své struktury, obsahovat nehomogenity (prázdná místa, jiný materiál, nečistoty), dojde k ovlivnění rozložení prostorového náboje. To může způsobit zvýšenou intenzitu v oblastech těchto nehomogenit a po určitém čase či při zvýšeném napětí, vyvolá částečné výboje a tím zrychlenou degradaci elektroizolačního systému, následný průraz a poškození celého zařízení. V této kapitole bude proto rozebrána problematika vlivu vnějšího elektrického pole a to konkrétně polarizační děje, jejich mechanismy a vliv proměnného pole.

### 2.1 Polarizace a její fyzikální popis

Pokud je dielektrický materiál vložen do vnějšího elektrického pole, polarizuje se. Tento proces se nazývá polarizační děj. Ten popisuje pohyb volných nosičů náboje uvnitř dielektrika, posouvání a natáčení dipólů či jen deformaci orbitalů atomů materiálu. Na polarizační děje se díváme dvěma pohledy: Makroskopicky a Mikroskopicky. [28]

#### 2.1.1 Makroskopický pohled

V tomto pohledu se dle [28] díváme na dielektrikum jako na celek, na jehož povrchu, po vložení do elektrického pole, vzniká vázaný elektrický náboj. Polarizované dielektrikum, se popisuje pomocí vektoru polarizace  $\vec{P}$  [ $C \cdot m^{-2}$ ], který se definuje jako objemová hustota dipólového momentu.

$$\vec{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{M}}{\Delta V}; [C \cdot m^{-2}] \quad (2.1)$$

kde  $\Delta\vec{M}$  je dipólový moment a  $\Delta\vec{V}$  je objemový element látky [ $m^3$ ]. Abychom zjistili, jaký parametr je kritický z makroskopického hlediska, musíme provést následné vyřešení rovnic (2.2), (2.3) a (2.4). Mezi intenzitou elektrického pole a vektorem polarizace platí vztah:

$$\vec{P} = \kappa \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (2.2)$$

kde  $\kappa$  je dielektrická susceptibilita ( $\kappa > 0$ , pro vakuum je rovna nule),  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua ( $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Pro vektor indukce následně platí tyto vztahy:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (2.3)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E} \quad (2.4)$$

kde permitivita  $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ . Relativní permitivita  $\varepsilon_r$  vyjadřuje poměr kapacity dielektrika vůči vakuu. Po dosazení do všech rovnic získáme:

$$\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \kappa \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$

Po zkrácení rovnice součinem  $\varepsilon_0 \cdot \vec{E}$  získáme následující vztah:

$$\varepsilon_r = 1 + \kappa \quad (2.6)$$

Z tohoto vztahu jasně vyplývá, že z makroskopického hlediska je hlavním parametrem, který se u dielektrik sleduje, relativní permitivita a tedy míra změny kapacity při nahrazení vakuového dielektrika, jiným dielektrikem.

### 2.1.2 Mikroskopický pohled a vnitřní lokální pole

Při tomto pohledu se dle [28] díváme na dielektrikum jako na soubor jednotlivých elementů - nosičů náboje. Díváme se především na změnu orientace stávajících a vznik nových dipólových momentů. Oproti makroskopickému hledisku, kde pracujeme s vektorem polarizace, zde se zavádí tzv. polarizovatelnost  $\alpha$ , která vyjadřuje míru elektrizování dielektrika. Při vyjádření vektoru polarizace pomocí polarizovatelnosti, dostaneme vztah:

$$\vec{P} = n \cdot \vec{\mu} = n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_L \quad (2.7)$$

kde  $n$  je koncentrace indukovaných dipólových momentů,  $\vec{\mu}$  je indukovaný dipólový moment částice,  $\vec{E}_L$  je intenzita elektrického pole působící v místě dipólu a  $\alpha$  polarizovatelnost. Při



dosazení rovnice (2.2) do rovnice (2.7) a po následné úpravě, získáme rovnici pro relativní permitivitu při mikroskopickém pohledu:

$$\varepsilon_r = 1 + n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_L \cdot \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \vec{E}} \quad (2.8)$$

Při pohledu na lokální pole podle Lorentze, lze intenzitu lokálního pole vypočítat na základě této obecné rovnice:

$$\vec{E}_L = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (2.9)$$

kde  $\vec{E}$  je intenzita středního makroskopického pole,  $\vec{E}_1$  je intenzita částic vně koule a  $\vec{E}_2$  je intenzita částic uvnitř koule. Za předpokladu, že máme izotropní dielektrikum, je  $\vec{E}_2 = 0$ . Po vyřešení  $\vec{E}_1$  pomocí čtvrté Maxwellovy rovnice (2.10) v integrálním tvaru získáme finální vztah pro  $\vec{E}_1$ , který po následném dosazení do rovnice (2.9) přejde do vztahu (2.11).

$$d\vec{E}_1 = \frac{dQ}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot R^2} \cdot \vec{n} = \frac{\sigma_p \cdot dS}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot R^2} \cdot \vec{n} = \frac{P \cdot \cos\vartheta}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot R^2} \cdot dS \cdot \vec{n} \quad (2.10)$$

kde  $dQ$  je elementární náboj,  $R$  je poloměr koule [m],  $\vec{n}$  je jednotkový vektor ve směru normálového vektoru plochy  $dS$  a  $\vartheta$  je úhel mezi vektorem  $\vec{E}$  a normálovým vektorem plochy  $dS$  směřujícím ven z koule.

$$\vec{E}_L = \vec{E} + \vec{E}_1 = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \cdot \varepsilon_0} \quad (2.11)$$

Za  $\vec{P}$  dosadíme rozepsanou rovnicí (2.2) a dostaneme:

$$\vec{E}_L = \vec{E} + \frac{\varepsilon_0 \cdot \vec{E} \cdot (\varepsilon_r - 1)}{3 \cdot \varepsilon_0} \quad (2.12)$$

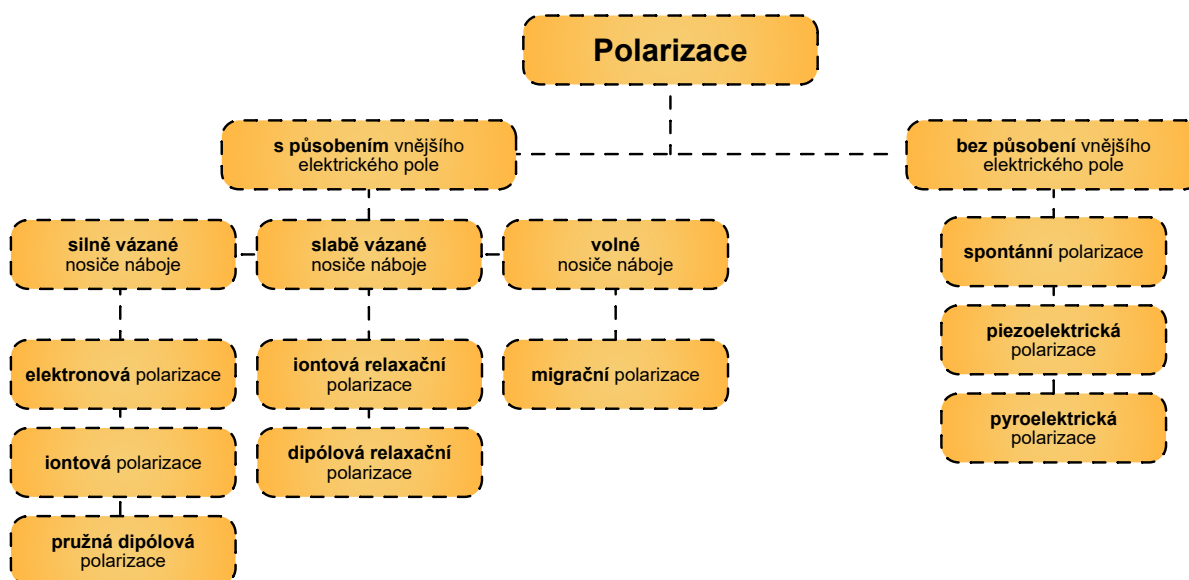
Úpravou dojdeme k výsledné rovnici, která definuje vztah mezi intenzitou lokálního pole a intenzitou vnějšího středního makroskopického pole a tedy propojený pohled na polarizaci jak z hlediska makroskopického, tak i z hlediska mikroskopického.

$$\vec{E}_L = \vec{E} + \frac{\varepsilon_r + 2}{3} \quad (2.13)$$

Vidíme, že směry intenzit jsou totožné, pokud předpokládáme izotropní dielektrikum. Pokud je dielektrikum vzduch či vakuum a tedy  $\varepsilon_r = 1$ , vidíme, že i jejich velikost je totožná. Z rovnice je patrné, že výše intenzity lokálního pole je přímo úměrná velikosti relativní permitivity dielektrika.

## 2.2 Mechanismy polarizací

Mechanismů polarizací je několik. Při působení vnějšího elektrického pole, ale i bez jeho působení. Typickým příkladem polarizace bez vnějšího elektrického pole jsou piezoelektrika, kdy dochází vlivem mechanického namáhání ke zpolarizování. Pro účely problematiky elektroizolačních materiálů, jakožto podskupiny dielektrik, se zaměříme pouze na polarizační mechanismy, které jsou v přítomnosti působení vnějšího elektrického pole. Zde můžeme polarizace rozdělit na základě typu nosiče elektrického náboje a to na polarizace s volnými či na polarizace se silně či slabě vázanými nosiči náboje. Veškeré dále zmiňované polarizační mechanismy jsou závislé na struktuře dielektrika, druhu vazeb či počtu volných nebo vázaných nosičů. Dělení polarizačních mechanismů lze vidět na Obr. 2.1. [28, 29]

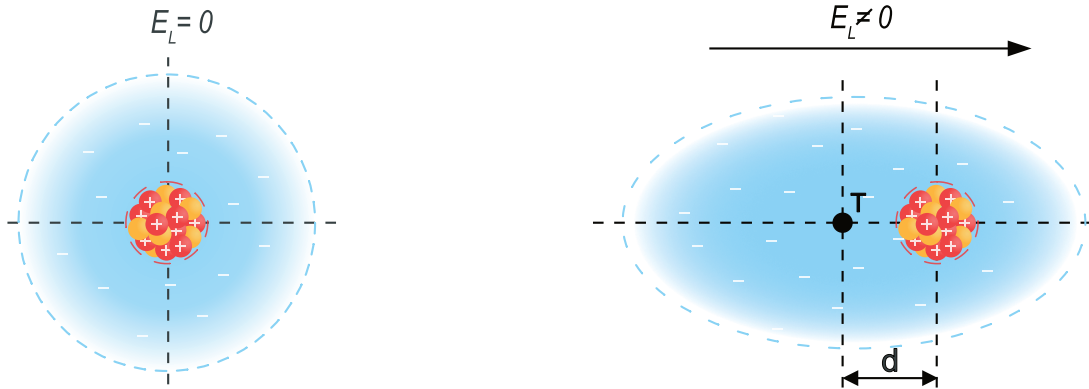


Obrázek 2.1: Diagram druhů polarizačních mechanismů [28]

### 2.2.1 Polarizace silně vázaných nosičů náboje

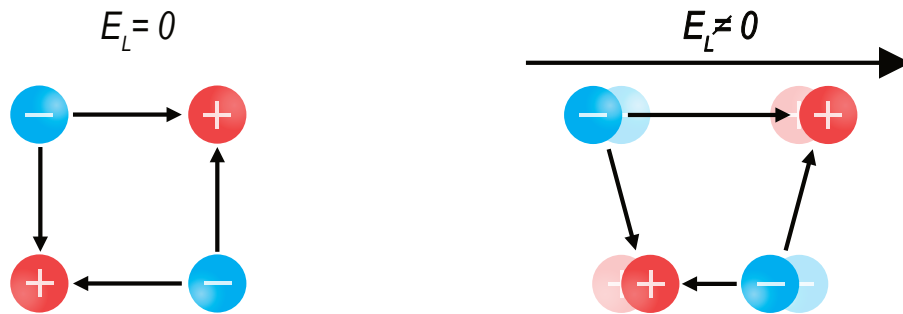
Jsou to polarizační děje, kde silně vázaný nosič náboje není schopen se výrazněji posunout ze své rovnovážné polohy a dojde pouze k jeho malému natočení proti směru působení elektrického pole. Z tohoto důvodu jsou tyto děje specifické rychlou a bezetrátovou deformací atomů, iontů či stálých dipólů ve struktuře dielektrika. Do této skupiny patří, dle místa působení nosiče náboje, tři podskupiny. [28, 29]

**Elektronová polarizace** se vyskytuje ve všech materiálech. Dochází u ní k deformaci tvaru elektronového obalu atomu. To má za následek posunutí, převážně valenčních elektronů, proti směru elektrického pole. Atom poté získá dipólový moment, který je závislý na polarizovatelnosti látky. Tato polarizace je bezztrátová, rychlá ( $10^{-16}$  až  $10^{-13}$  s) a není závislá na frekvenci a teplotě. [28, 29]



Obrázek 2.2: Ilustrativní příklad elektronové deformační polarizace. **Vlevo:** atom bez působení vnějšího elektrického pole; **Vpravo:** Deformovaná dráha elektronu a posunuté těžiště **T** o **d** vlivem působení vnějšího elektrického pole. [29]

Další je **iontová polarizace**, u které je typické, že již v dielektriku existuje určitý dipólový moment i bez přítomnosti vnějšího elektrického pole, způsobený iontovými krystaly v jeho struktuře. Pokud dielektrikum vložíme do vnějšího elektrického pole, dojde k pružnému posunutí iontů a tím ke změně směru a velikosti dipólových momentů. Je to polarizace bezztrátová vyskytující se převážně u látek s iontovou vazbou. Oproti elektronové polarizaci je o něco pomalejší ( $10^{-13}$  až  $10^{-12}$  s). [28, 29]



Obrázek 2.3: Ilustrativní příklad iontové deformační polarizace. **Vlevo:** ionty bez působení vnějšího elektrického pole; **Vpravo:** Pružné posunutí iontů, díky vnějšímu elektrickému poli, které zapříčiní změnu směru a velikosti dipólového momentu [29]

Mechanismus polarizace v pevných látkách, které obsahují pružné vazby molekul, se nazývá **polarizace pružně vázaných dipólových momentů**. V principu je podobná výše zmíněné polarizaci iontové. [28, 29]

## 2.2.2 Polarizace slabě vázaných nosičů náboje

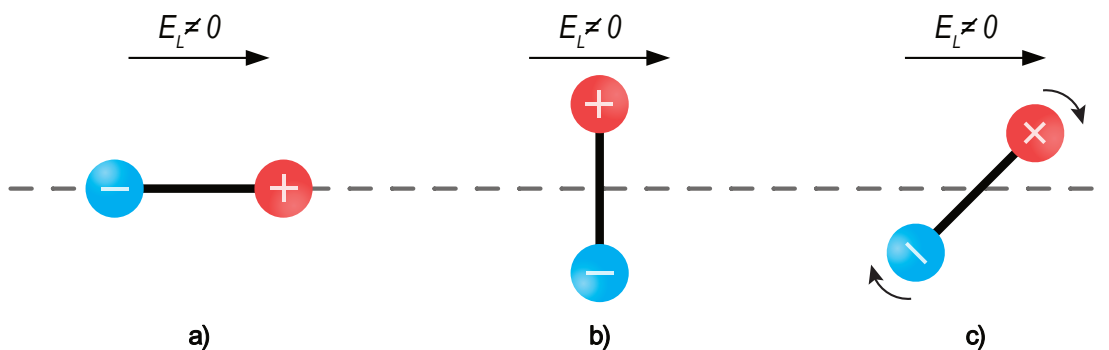
Tyto polarizace jsou závislé na přítomnosti slabě vázaných nosičů náboje, které se vyskytují primárně v plynných a kapalných dielektrikách. U pevných dielektrik se tyto částice vyskytují primárně v blízkosti defektů krystalické struktury. Vlivem teploty a tepelného pohybu nosičů náboje, dochází k překonávání potenciálové bariéry, čímž dochází k asymetrii a vzniku dipólového momentu. K tomuto dochází snadněji při působení vnějšího elektrického pole, kdy dojde k posunutí hladin potenciálových bariér a tím jejímu snadnějšímu překonání. Jelikož k překonání těchto bariér je potřeba určitý čas (relaxační doba  $\tau$ ), jsou tyto polarizace silně ztrátové. Po skončení působení vnějšího elektrického pole dojde k návratu nosičů do výchozích poloh. [28, 29]

$$\tau = \frac{1}{2 \cdot f_0} \cdot e^{\frac{W}{k \cdot T}} \quad (2.14)$$

kde  $f_0$  je vlastní frekvence změny polohy kolem rovnovážné polohy ( $s^{-1}$ ),  $W$  je velikost potenciálové bariéry (kJ/mol),  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$  (J/K) a  $T$  je termodynamická teplota (K).

Jedním z druhů relaxačních polarizací je **iontová relaxační polarizace**. Již dle názvu je patrné, že se jedná o polarizace, které vznikají v dielektrikách obsahující ionty. Příkladem jsou amorfní látky. Díky tomu, že tato polarizace potřebuje k ustálení určitý čas, definovaný relaxační dobou, je silně ztrátová, frekvenčně a teplotně závislá. [28, 29]

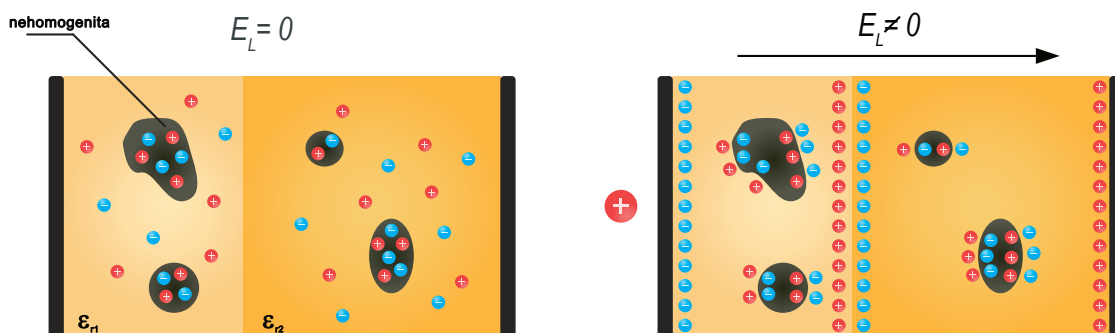
Další z relaxačních polarizací je **dipólová relaxační polarizace**, která se vyskytuje primárně v polárních látkách, které obsahují slabě vázané dipólové momenty. Vlivem vnějšího elektrického pole poté dochází k jejich snadnému natáčení ve směru elektrického pole. Natáčení je ovšem silně ovlivňováno tepelným pohybem částic. Díky tomu je tato polarizace silně tepelně závislá a je silně ztrátová. [28]



Obrázek 2.4: Zjednodušený ilustrativní příklad natáčení dipólu ve směru působícího pole při dipólové relaxační polarizaci. **a)** Stabilní pozice dipólu; **b)** nestabilní pozice dipólu; **c)** natáčení dipólu ve směru působícího pole [29]

### 2.2.3 Polarizace volných nosičů náboje

Do této sekce patří **migrační polarizace**, v zahraniční literatuře nazývaná také jako "**Space charge polarization**". Tedy, po překladu, polarizace, která řeší prostorový náboj v dielektriku a jeho vliv. Tento druh je velmi důležitý v rámci dielektrických materiálů, jelikož silně ovlivňuje jejich vlastnosti. Tato polarizace se řadí do skupiny pomalých a ztrátových polarizací. Obsažené volné nosiče náboje v dielektriku, které vzniknou z důvodů polárních příměsí či, v rámci polymerních materiálů, jejich vstřikováním z elektrod, poté migrují strukturou materiálů a zachytávají se na nehomogenitách, které může materiál obsahovat. Jedná se například o plynné či kapalně nehomogenity nebo pevné příměsi jiného materiálu. Nahromaděné volné nosiče na nehomogenitách poté způsobují zkreslení intenzity elektrického pole v celé tloušťce materiálu. Tím se ovlivňuje vodivost, dielektrické ztráty a větší intenzita může způsobit částečné výboje a průraz materiálu. [28, 29]

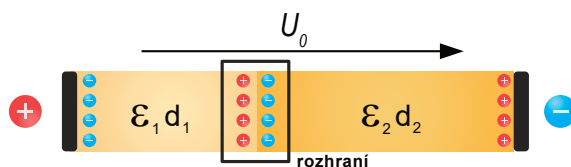


Obrázek 2.5: Zjednodušený ilustrativní příklad tvorby prostorového náboje a křivení intenzity elektrického pole v důsledku nehomogenní struktury dielektrika a vstřikování volných nosičů z elektrod. [28]

## 2.3 Nehomogenity a vliv prostorového náboje

Jelikož je v rámci elektroizolačních materiálů často využíváno kompozitů a tedy materiálů, které již ze své výrobní podstaty mají amorfni a mnohdy nepravidelnou strukturu, je tento materiál více náchylný na projevy **migrační polarizace**, díky deformaci intenzity elektrického pole a obsaženým volným nosičům náboje. Je nutné tedy tuto problematiku rozebrat více podrobně.

Jakým způsobem se pohybují volné nosiče náboje a tím i vliv prostorového náboje je složitě modelovat. Jsou zde modely typu Maxwell-Wagner, které ovšem řeší vliv prostorového náboje za zjednodušených podmínek, kdy máme pouze vrstvená homogenní dielektrika, u kterých řešíme vliv pouze na jejich rozhraní. Tím vynecháváme vliv jakýchkoliv nehomogenit uvnitř dielektrika. Reálné experimentální výsledky vlivu prostorového náboje tedy nebudou korelovat s tímto modelem.[28]



Obrázek 2.6: Kondenzátor s dvouvrstvým dielektrikem. [28]

Pro základní představu vlivu prostorového náboje je ovšem tento model dostatečný. Model shrnuje skutečnost, že hodnota intenzit elektrického pole je úměrná relativní permitivitě jednotlivých složek. Jsou v platnosti následující vztahy (2.15) a (2.16), vycházející z Maxwellových rovnic.

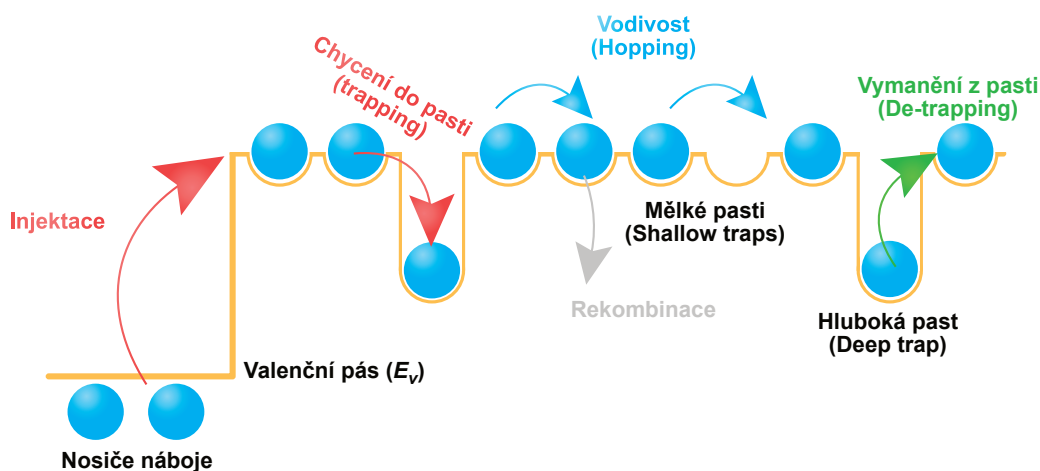
$$E_1 = \frac{\varepsilon_2}{d_1 \cdot \varepsilon_2 + d_2 \cdot \varepsilon_1} \cdot U_0 \quad (2.15)$$

$$E_2 = \frac{\varepsilon_1}{d_1 \cdot \varepsilon_2 + d_2 \cdot \varepsilon_1} \cdot U_0 \quad (2.16)$$

kde veličiny vychází z Obr. 2.6 a tedy  $U_0$  je stejnosměrné napětí přivedené na kondenzátor,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  jsou permitivity jednotlivých dielektrik a  $d_1, d_2$  jsou tloušťky jednotlivých dielektrik a  $E_1, E_2$  jsou intenzity elektrického pole jednotlivých dielektrik.

U polymerních materiálů dochází ke vstříkování volných nosičů náboje z elektrod. Tyto nosiče poté cestují k protější elektrodě. Tento proces není ovšem lineární, tedy ty nosiče, které

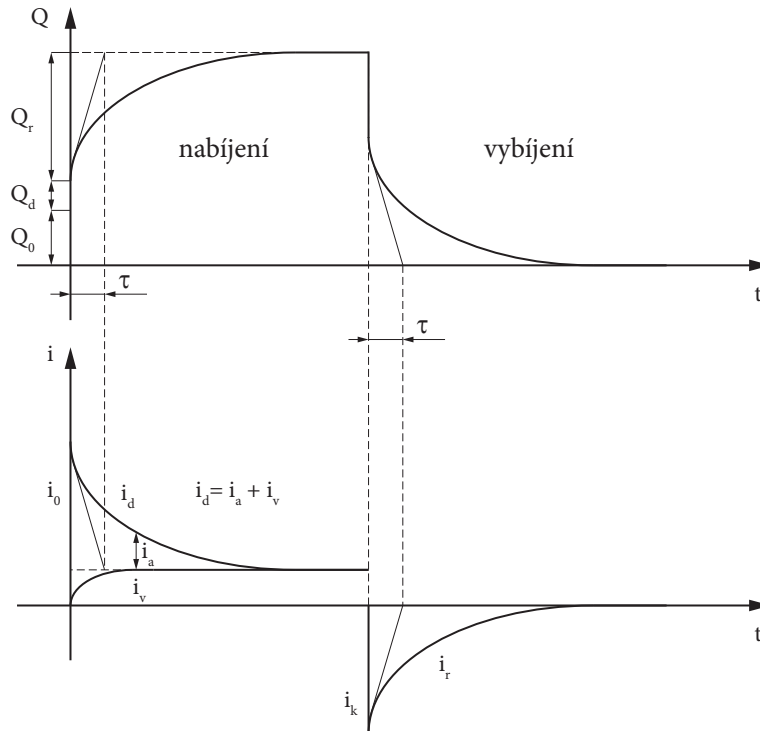
jsou vstříknuty, nemusí nutně docestovat k protější elektrodě. Zde figuruje tzv. "Hopping Mechanism", tedy mechanismus "skoků" volných nosičů náboje mezi pastmi uvnitř dielektrika, viz. Obr. 2.7. Hloubka těchto pastí je závislá na velikosti dipólového momentu. S rostoucím dipólovým momentem se prohlubuje hloubka pastí a snižuje se tímto pohyblivost nosiče náboje. Obsažené nehomogenity mohou tedy figurovat jako pasti, chytat volné nosiče náboje a tím zavádět nežádoucí lokální prostorový náboj. [30, 31, 32]



Obrázek 2.7: Ilustrace transportního modelu nosiče náboje v dielektriku. [32]

Proces chycení do pastí (trapping) je v podstatě proces energetického ukládání, kde jsou nosiče náboje chyceny ve specifických lokacích. Tím nepřispívají k vodivosti v materiálu. Na základě hloubky pastí je dělíme na mělké a hluboké. Hluboké pasti jsou svojí klasifikací takové, které mají hloubku větší než 1 eV. Tyto pasti, dle své hloubky, poté mohou přispívat, po zachycení volného nosiče, k deformaci lokálního pole i několik hodin až dní. Po odstranění vnějšího elektrického pole se počet těchto chycených nosičů náboje postupně snižuje, a to díky získání dostatečné energie k překročení do vodivostního pásma, čímž dojde k vymanění z pasti (de-trapping). Energii tyto nosiče náboje mohou získat například excitací zvýšenou teplotou. Je tedy patrné, že tento proces je závislý na čase. [30, 31, 32]

S problematikou prostorového náboje a pomalých polarizačních dějů silně souvisí proces tzv. **Dielektrické relaxace**. Nejjednodušeji lze tento proces přiblížit pomocí nabíjení a vybíjení kondenzátoru s dielektrikem. Po připojení stejnosměrného napětí na kondenzátor můžeme pozorovat spojitě nabíjení a nárůst napětí, jehož průběh i doba je závislá na míře příspěvku jednotlivých polarizačních mechanismů. Tato problematika je nazývána dielektrickou absorpcí a její průběh lze vidět na Obr. 2.8. [28, 29]



Obrázek 2.8: Časový průběh dielektrické absorpce. (převzato z [npole4])

Jelikož uvažujeme reálné dielektrikum, zavádíme vodivostní proud  $i_v$ , který bude přítomný i po ustálení všech polarizačních dějů. Dále jako reakci na pomalé nabíjení v důsledku relaxačních polarizací zavádíme tzv. absorpční proud  $i_a$ , který je přítomen do konce působení relaxačních polarizací znázorněných  $Q_r$ . Plné ukončení polarizačních dějů nastává pokud má dobíjecí proud  $i_d$  stejnou hodnotu jako proud vodivostní. Po odpojení vnějšího zdroje dojde k opačnému efektu, vybíjení. Rozdílem oproti nabíjení je absence vodivostní složky proudu a polarizační děje, neboli v tomto případě návrat nosičů náboje do jejich rovnovážných poloh, jsou vyjádřeny resorpčním proudem  $i_r$ . [28, 29]

Při diagnostice dielektrického materiálu je pro nás důležitá hodnota poměrů absorpčních proudů v definovaných časech. Pro tuto problematiku se zavádí minutový polarizační index  $p_i$ , který určuje poměrovou rychlost změny absorpčního proudu. Kritickým parametrem při volbě elektroizolačního materiálu je také hodnota vnitřní rezistivity. Ovšem z důvodu přítomnosti absorpčního proudu, nelze brát hodnotu vnitřní rezistivity ihned po připojení napájení za relevantní. Relevantní hodnotu vnitřní rezistivity je tedy potřeba zjišťovat až po ustálení všech polarizačních dějů a v praxi se měří s časovým odstupem minimálně 600 sekund. [28, 29]



## 2.4 Vliv proměnného pole

Jelikož se vysokonapětové elektroizolační materiály využívají převážně ve střídavých obvodech, je důležité přiblížit i jaký vliv mají tato proměnná pole na jejich elektrické parametry. Při namáhání dielektrika střídavým polem dochází taktéž k vlivu setrvačnosti částic a tím k fázovému zpoždění o úhel  $\delta$  vektoru elektrické indukce  $\mathbf{D}$  oproti vektoru intenzity elektrického pole  $\mathbf{E}$ . Pokud bychom tento úhel zahrnuli do rovnice pro vyjádření závislosti elektrické indukce na intenzitě elektrického pole, dojdeme k bodu, kdy relativní permitivita přechází do komplexního tvaru. Tato komplexní relativní permitivita vyjádřená rovnicí (2.17) se skládá z reálné složky, která vyjadřuje relativní permitivitu. Dále se skládá z imaginární složky, která vyjadřuje míru ztrát v dielektriku. [28, 29]

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon''(\omega) \quad (2.17)$$

kde  $\varepsilon^*$  je komplexní permitivita,  $\varepsilon'$  je reálná část a tedy relativní permitivita a  $\varepsilon''$  je imaginární část, která je nazývána ztrátové číslo.

Podílem imaginární složky a reálné složky relativní permitivity získáme ztrátový činitel  $\tan \delta$ , který je důležitým parametrem vypovídajícím o stavu a vhodnosti materiálu. Zmíněná setrvačnost částic, která je důsledkem těchto ztrát, naznačuje významný vliv frekvence, ale také teploty na hodnotu ztrátového činitele. Je třeba zmínit, že dielektrické ztráty jsou zastoupeny převážně v polárních dielektrikách, u kterých polarizační děje nedokáží sledovat rychlé změny proměnného elektrického pole a reagují se zpožděním, dochází tedy k dielektrické relaxaci. Pro slabě polární dielektrika za značně zjednodušujících podmínek (jedna relaxační doba = pouze jeden polarizační mechanismus), byla komplexní permitivita vyjádřena Debye rovnicí (2.18). [28, 29]

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau} \quad (2.18)$$

kde  $\tau$  je relaxační doba,  $\varepsilon_\infty$  je permitivita při nekonečné frekvenci a  $\varepsilon_s$  relativní permitivita při působení stejnosměrného pole.

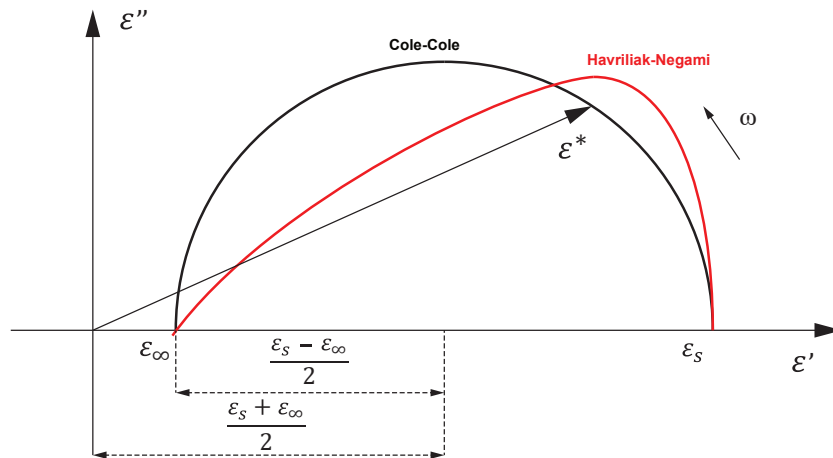
Pro vyjádření vzájemné závislosti jednotlivých složek komplexní permitivity, při měnící se frekvenci, byla dle [28] upravena Debye rovnice do podoby (2.19), jehož grafické znázornění na Obr. 2.9 vyjadřuje tzv. Cole-Cole diagram.

$$\left(\varepsilon'(\omega) - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon''(\omega))^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (2.19)$$

Cole-Cole vyjádření je ovšem také možné pouze za zjednodušených podmínek. Proto byly pro přesnější popis chování komplexní permitivity představeny varianty Cole-Cole vyjádření, které zahrnují jak složitější struktury pomocí distribučních parametrů  $\alpha$  a  $\beta$  tak vliv teploty na komplexní permitivitu. Jedna varianta Cole-Cole je Havriliak-Negami, která je určena pro složitější struktury a to konkrétně polymery. [28, 29]

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad (2.20)$$

Při složitějších strukturách, například u kompozitních materiálů, zjistíme, že diagram ukazující závislost reálné a imaginární složky permitivity obsahuje více polarizačních dějů s různými relaxačními dobami a tím za reálných podmínek jej nelze jednoduše modelovat či provádět regresní analýzu naměřených dat pro získání jeho parametrů pro další klasifikaci materiálu. [28, 29]



Obrázek 2.9: Cole-Cole diagram. [28]

# Kapitola 3

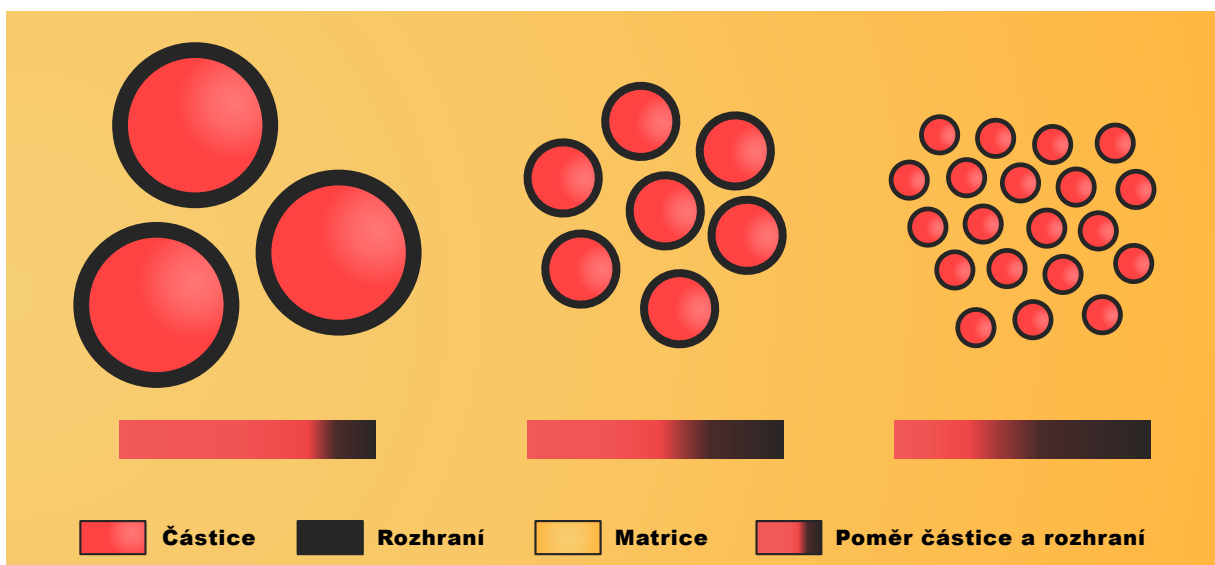
## Nanomateriály a jejich význam pro současná dielektrika

V posledních desetiletích jsou nanomateriály na vzestupu a jsou často diskutovaným tématem ve vědeckých publikacích, nejen v rámci elektrotechniky. Mnoho nanomateriálů našlo již praktické využití v průmyslových aplikacích. Příkladem konkrétních aplikací jsou například různé ochranné nátěry, plynové bariéry či netkané nano textilie, které našly uplatnění v medicíně jak možnost pro dopravení léků či jako ochranná filtrační vrstva v moderních rouškách a respirátorech. V elektrotechnice jsou nanomateriály zkoumány v rámci dielektrických materiálů, jako modifikátor jejich vlastností. Obecně mají nanomateriály, při správném výběru druhu a jeho správném začlenění, vliv na průběh polarizačních dějů, snížení lokálního prostorového náboje a tím celkově pozitivní vliv na dielektrické parametry, jako je relativní permitivita, ztrátový činitel a další. Tyto nanomateriály jsou tedy využity jako plniva pro kompozitní materiály. Dále tedy řešíme tyto materiály jako nanokompozity. [33]

### 3.1 Definice nanokompozitních materiálů

Pokud začleníme nanoplivo do matrice, dostaneme nanokompozit. Tento materiál můžeme tedy charakterizovat jako materiál složený ze dvou či více složek, přičemž alespoň jedno použité plnivo má geometrické rozměry v řádu nanometrů ( $<10^{-9}$ ). Vlastnosti, které mají nanopliva, souvisí s jejich interakční zónou, která při využití rozměrově menších materiálů, dosahuje vyšších hodnot. Teoretický základ, který by vysvětlil důvody zlepšování parametrů, pouhým snižováním geometrických rozměrů plniva, není stále dopodrobna prozkoumán. Obecně se vědecké publikace shodují, že důvodem je velký nárůst plochy povrchu k objemu částic nanomateriálů. To znamená, že počet atomů vytvářejících povrch nanočástic je poměrně vyšší než počet atomů uvnitř dané částice. Ve skutečnosti je povrchová oblast tvořená nanočásticemi (a tedy i mezifázová povrchová oblast - rozhraní) v nanokompozitech o tři řády větší než oblast tvořená mikročásticemi v mikrokompozi-

tech. Tuto skutečnosti přibližuje Obr. 3.1. Následující modely se snaží přiblížit interakci nanoplňiva s matricí a tím vysvětlit důvody těchto vlastností. [33, 34]



Obrázek 3.1: Ilustrace změny plochy rozhraní v závislosti na velikosti částice. [35]

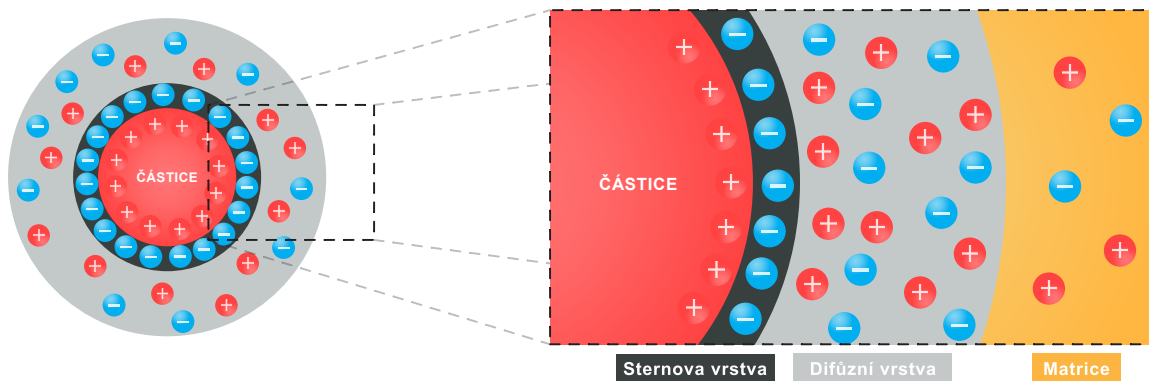
## 3.2 Popis interakce nanoplňiva s matricí

Kritickou roli v interakci nanoplňiva a matrice hraje, již zmíněné, rozhraní. Přidáním nanočástic do polymeru dojde ke změně mobility a stupně krystalinity materiálu. Tento fakt potvrdily publikace [33, 36]. Mobilita polymerního řetězce v blízkosti částice je rovněž ovlivněna vlastnostmi částice, vlastnostmi polymeru a podmínkami směšování. Konkrétněji, některé z faktorů, které určují pohyblivost polymerního řetězce, jsou délka polymerního řetězce, morfologie povrchu částice, interakce mezi polymerem a částicí (odpudivá nebo přitažlivá), chemická vazba mezi částicí a polymerem a koncentrace částic. Musíme zmínit, že kladný vliv mají nanočástice za předpokladu homogenního rozptýlení v matrici. Bohužel homogenní rozptýlení nanočástic při přípravě polymerního nanokompozitu není zaručeno. Disperze a aglomerace nanočástic jsou dva faktory, které mohou do značné míry ovlivnit vlastnosti nanokompozitu. Aglomeraci nanočástic ovlivňuje několik faktorů, jako jsou podmínky zpracování, vlastnosti částic a jejich povrchová energie. Pokud bychom vmíchávali větší množství nanočástic, dojde k snadnější tvorbě aglomerací. Zde vidíme tedy dva základní parametry, které mají za následek tvorbu aglomerací, a to velikost částic a jejich procentuální podíl v matrici. Již v předchozí kapitole, *2.3 Nehomogenity a vliv prostorvého náboje*, bylo zmíněno, že nehomogenity v matrici, v tomto případě, větší

aglomeráty, způsobují deformaci elektrického pole a zanášení lokálního prostorového náboje. To má samozřejmě negativní vliv na všechny dielektrické parametry. Nanočástice ale díky svému hrubému povrchu, mohou v aglomeracích způsobovat také vznik prázdných míst (voidů), které dále přispívají k degradaci materiálu. To, jakým způsobem docílíme homogenního rozložení nanočástic a tím zamezení vzniku aglomerátů, bude rozebráno v kapitole 3.4.

Když jsou částice vmíchány do polymerní matrice, vytvoří se kolem každé částice vrstva tvořená imobilizovaným polymerem. Mění se lokální konformace a kinetika řetězce těchto vrstev. Struktura vrstev také mění hloubku a hustotu pastí (viz. kap. 2.3), což vede ke snížení mobility a energie nosičů náboje. V takových nehomogenních materiálech se navíc očekává vznik migrační polarizace v důsledku zachytávání nosičů náboje v mezifázových vrstvách, protože relativní permitivita a vodivost složek materiálu se liší. Nicméně se předpokládá, že se zmenšením velikosti částic na nanometrické rozměry, které se blíží délce polymerního řetězce, se vliv této polarizace zmírňuje. [36]

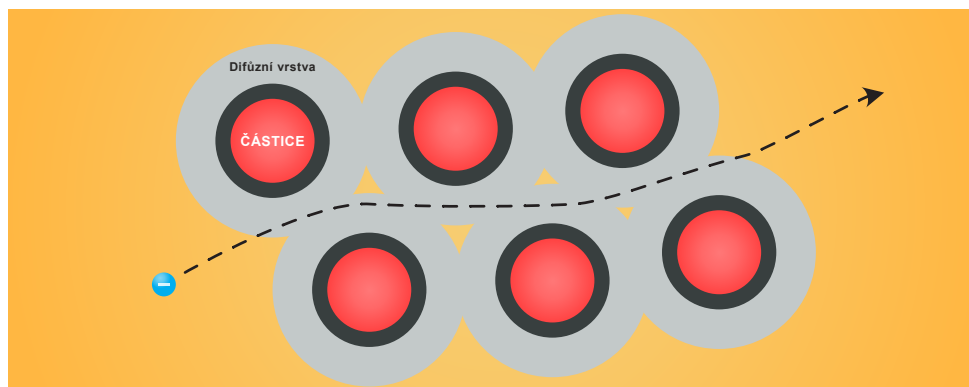
Pro popis interakce mezi matricí a nanočásticovým plnivem byly postupem času představeny modely. Jedním z nich je **Lewisův model**. Lewis navrhl, že Stern a Gouy-Chapmanova vrstva je vytvořena kolem každé nanočástice a mění tím rozložení vnitřního náboje, viz. Obr. 3.2.



Obrázek 3.2: Sternova a difúzní Gouy-Chapmanova vrstva kolem kladně nabitě částice. [36]

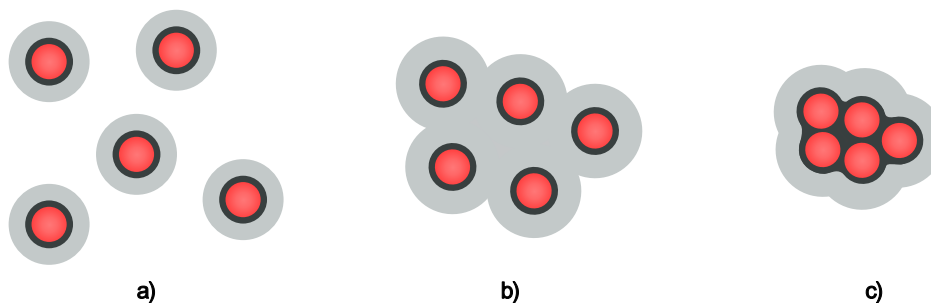
Nanočástice se může nabít, pokud je vložena do matrice s odlišnými dielektrickými vlastnostmi. Okolní matrice reaguje vytvořením protináboje, aby vyrovnala náboj nanočástice. Toho lze dosáhnout buď polarizací materiálu, nebo vytvořením vrstev kolem nanočástice, pokud okolní matrice obsahuje pohyblivé ionty. První vrstvou iontů je Sternova nebo Helmholtzova dvojvrstva, která se vytváří na povrchu nanočástic. Druhá vrstva, difúzní

elektrická dvojvrstva, se vytváří kolem první vrstvy rozložením kladných a záporných iontů. Tato vrstva poté určuje dielektrické vlastnosti nanokompozitu. Tento Lewisův model předpokládá, že v rámci částic dochází k rekombinaci elektronů a děr. Dojde tedy vlivem rekombinace ke snížení počtu elektronů, které projdou mezi elektrodami a tím také dojde ke snížení prostorového náboje. Ovšem při zvýšení plnění nanočástic dojde v jednom okamžiku k překryvu těchto vrstev a tvorbě vodivé cesty, viz. Obr. 3.3. [36, 37]



Obrázek 3.3: Tvorba vodivé cesty z důvodu překrytí difúzních vrstev částic. [36]

Další z modelů je **Tsagaropoulos model**, který je zaměřený na chování skelného přechodu a byl testován v rámci polymer/silica nanokompozitů. Podle tohoto modelu je každá nanočástice obklopena pevně vázanou vrstvou a volně vázanou vrstvou polymeru. Volně vázaný polymer vykazuje vlastní skelný přechod, zatímco pevně vázaný se skelného přechodu neúčastní. Dle experimentů zmíněných v [36] vykazují nanokompozity dva skelné přechody. Obvyklý skelný přechod polymeru a skelný přechod volně vázaného polymeru. Tento výsledek vyplývá z výskytu dvou vrcholů mechanického ztrátového činitele. [36, 37]

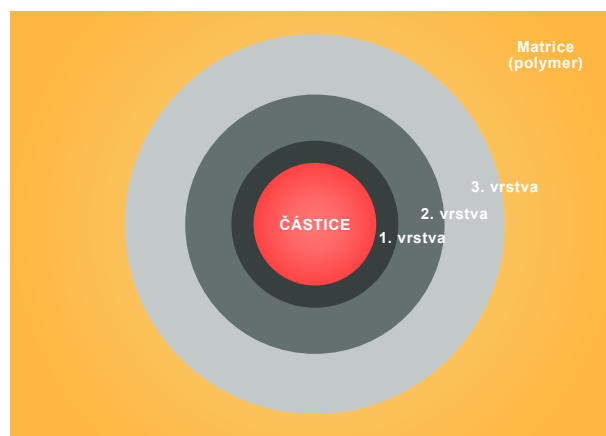


Obrázek 3.4: Překrývání pevně a volně vázaných vrstev polymeru kolem nanočástic. a) Vzdálenost mezi nanočásticemi je větší než kritická; b) Vzdálenost mezi nanočásticemi na hraně kritické, kdy dochází ke spojení volně vázaných vrstev polymeru; c) Kritická vzdálenost nanočástic, kdy dochází ke spojení pevně vázaných vrstev polymeru (dochází při vysoké koncentraci) [36]

Tsagaropoulos popisuje tyto skelné přechody následovně. Pokud máme dostatečnou vzdálenost mezi nanočásticemi, viz. Obr. 3.4 a), nedochází k podmínkám vzniku druhého skelného přechodu a teplota prvního skelného přechodu se snižuje. Zvyšováním koncentrace částic se vzdálenosti mezi částicemi snižují, viz. Obr. 3.4 b), a volně vázané vrstvy polymeru se rozšiřují. V okamžiku, kdy se volně vázané vrstvy začnou překrývat, mohou vykazovat vlastní skelný přechod. Při dalším zvyšování koncentrace nanočástic, viz. Obr. 3.4 c), dochází k překryvu vrstev, snížení vlivu volně vázaných vrstev polymeru a zvýšení pevně vázaných vrstev polymeru. Volně vázané vrstvy se tak přeměňují na pevně vázané vrstvy, což vede ke snížení teploty druhého skelného přechodu. [36, 37]

Přesné mechanismy, které řídí tento jev vzniku skelného přechodu a velikosti teploty, stále nejsou známy a existuje řada přímých i nepřímých faktorů, které ovlivňují teplotu skelného přechodu v nanokompozitech. Tento model byl ovšem potvrzen v několika experimentech [38, 39], kde bylo patrné, že pevně vázaná vrstva se nepodílí na vzniku druhého skelného přechodu.

Často diskutovaným modelem je **Tanaka multicore model**. Tento model byl představen pro vysvětlení chemických a elektrických vlastností na rozhraní. Je tedy kombinací předchozích dvou modelů. Při tomto modelu dochází při vložení nanočástic do matrice k tvorbě tří interakčních vrstev, viz Obr. 3.5. [34, 36]

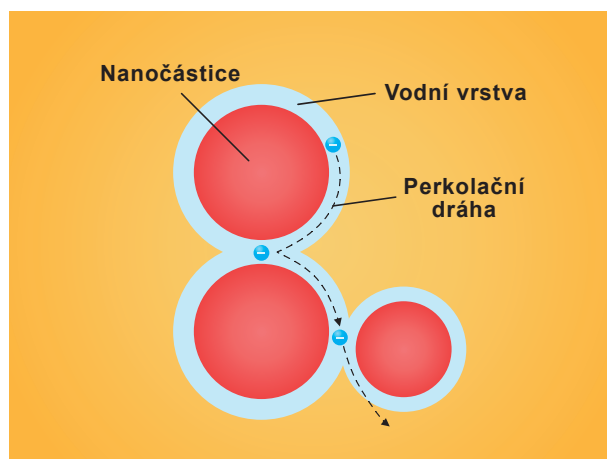


Obrázek 3.5: Vrstvy rozhraní kolem nanočástice dle Multicore modelu [34]

Spojená vrstva (**1. vrstva**) je přechodová oblast, která je pevně spojena s nanočásticemi i polymerem silanovými vazbami, které se obvykle používají ke spojení organického polymeru s anorganickou nanočásticí. Tento model tedy předpokládá silanovou úpravu povrchu nanočástice. Tloušťka této vrstvy je přibližně 1 nm. Vázaná vrstva (**2. vrstva**) se skládá z polymerních řetězců silně vázaných na první vrstvu. Tloušťka této vrstvy se pohybuje

mezi 2 nm a 9 nm. Je zmíněno, že pohyblivost polymerních řetězců, která charakterizuje tuto oblast, ovlivňuje teplotu skelného přechodu. Volná vrstva (**3. vrstva**) je oblast volně spojená s druhou vrstvou. Má odlišnou strukturu řetězce a pohyblivost, volný objem a krystalinitu ve srovnání s polymerem. Její tloušťka je přibližně několik desítek nm. Z toho vyplývá, že 2. a 3. vrstva má zásadní vliv na změnu vlastností nanokompozitu. Z elektrického hlediska je nanočástice nabitá z důvodu rozdílných Fermiho hladin mezi nanočásticí a polymerem. Dochází ke stejnému principu rozložení a redistribuce nosičů náboje jako bylo zmíněno při Lewis modelu, kdy difúzní Gouy-Chapmanova vrstva překrývá všechny tři vrstvy a může dosahovat i mimo ně. Tanaka uvádí, že tato difúzní vrstva může dosahovat několik desítek nm. Tento model dobře popisuje vliv nanočástic na parametry jako ztrátový činitel, relativní permitivita, elektrická pevnost, odolnost vůči částečným výbojům, teplota skelného přechodu a další. [34, 36]

Byly představeny i jiné modely, které se zaměřovaly na popis specifických vlastností a kombinací materiálů. Z hlediska zaměření této disertační práce je vhodné zmínit také tzv. Water shell model a Perkolační model, které popisují absorbování vody v epoxidových nanokompozitech. Tyto modely vychází z modelů Tanaka a Lewis. Popisují koncentrování vodních molekul na rozhraní nanočástic, čímž vytváření vodní vrstvy, která nahrazuje druhou vrstvou v rámci Tanaka modelu, viz. Obr. 3.6. Je vodivá a dané vodní molekuly jsou volně vázány pomocí van der Waalsových sil. Při vyšší koncentraci vodních molekul dochází k překryvu těchto vodních vrstev a tvorbě perkolačních drah, způsobujících vznik vodivých cest, majících negativní vliv na dielektrické parametry nanokompozitu. [36, 37]

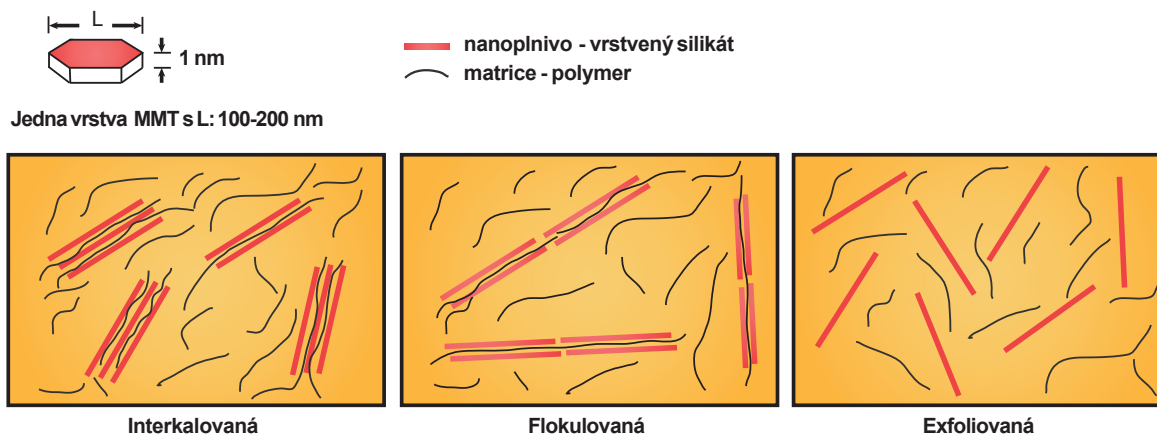


Obrázek 3.6: Perkolační dráha přes překryté vodní vrstvy kolem nanočástic. [36]



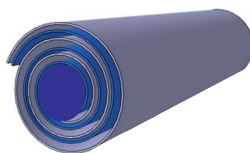
### 3.3 Zkoumané druhy nanoplňiv

Z hlediska geometrie se využívají běžná plniva, která byla již zmíněna v kapitole 1. Jsou to tedy především částicová a vláknitá plniva. V rámci elektrotechnických aplikací se výzkumné činnosti zaměřují na interakce mezi polymerními látkami s nevodivými oxidy a jejich vliv na elektrické vlastnosti, a to především na permitivitu, dielektrické ztráty, elektrickou pevnost či rezistivitu. Pro tyto účely se nejčastěji kombinují polymery společně s nevodivými oxidy ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  či  $\text{ZnO}$ ). Výzkumy se zaměřují na vliv obsahu nanočástic na polarizační mechanismy a izolační vlastnosti výsledného kompozitu. Kromě částicových nanoplňiv jsou i hojně řešeným nanoplňivem vrstvené exfoliované silikáty, jejichž druhy rozložení lze vidět na Obr. 3.7. Zástupcem bývá nejčastěji montmorillonit z řady fylosilikátu. [40, 41, 42]



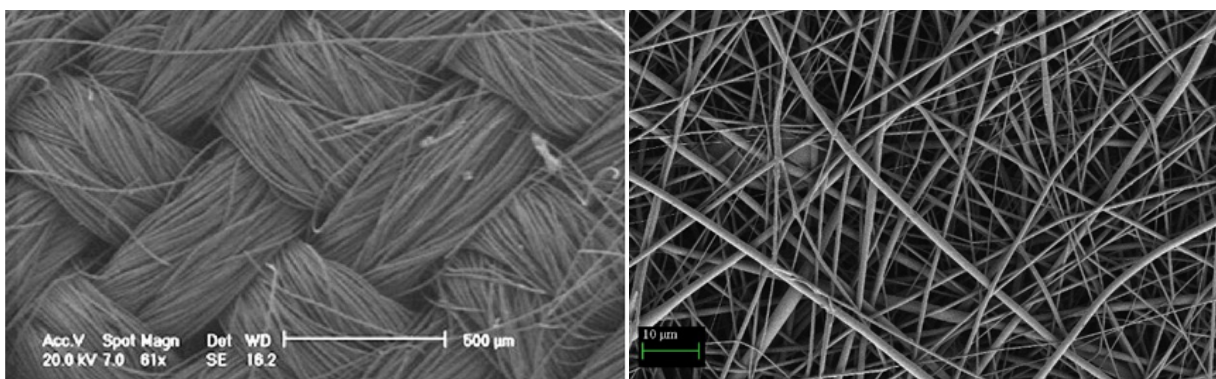
Obrázek 3.7: Příklady struktury polymerních vrstvených nanokompozitů [42]

Tyto jílové materiály se nevyužívají jen ve své planární formě. Hojně diskutovaným druhem jsou tzv. tubulární formy jílovitých plňiv. V publikacích nazývané jako tubulární halloysity (angl. halloysite nanotubes). Jejich podoba je vidět na Obr. 3.8. Ty se zkoumají také jako možnost pro ukládání dalších aditiv ve své struktuře, které mohou být s časovým odstupem z halloysitu uvolňována. Příkladem aplikace mohou být samouzdravující polymery či nosiče léčiv. [43]



Obrázek 3.8: Podoba tubulárního halloysit [43]

V rámci vláknitých plniv se setkáváme s uhlíkovými nanovláknky, která se využívají primárně pro zlepšení mechanických vlastností. Materiál s plnivem z uhlíkových nanovláken vykazuje výborné mechanické vlastnosti, mezi které patří například modul pružnosti až 1000 GPa a pevnost až 200 GPa. Těmito vlastnosti předčí i ocel a přitom je hmotnostně lehčí než hliník. Další možností jsou nanovláknka z polymerních roztoků jako jsou např. polyvinylalkohol (PVA), polykaprolakton (PCL), polyuretan (PUR), polyamid (PA6, PA6.6) či polyimide (PI). Tato vlákna mohou být zpracovaná do tkané či netkané formy. Jejich podobu lze vidět na Obr. 3.9. [44, 45]



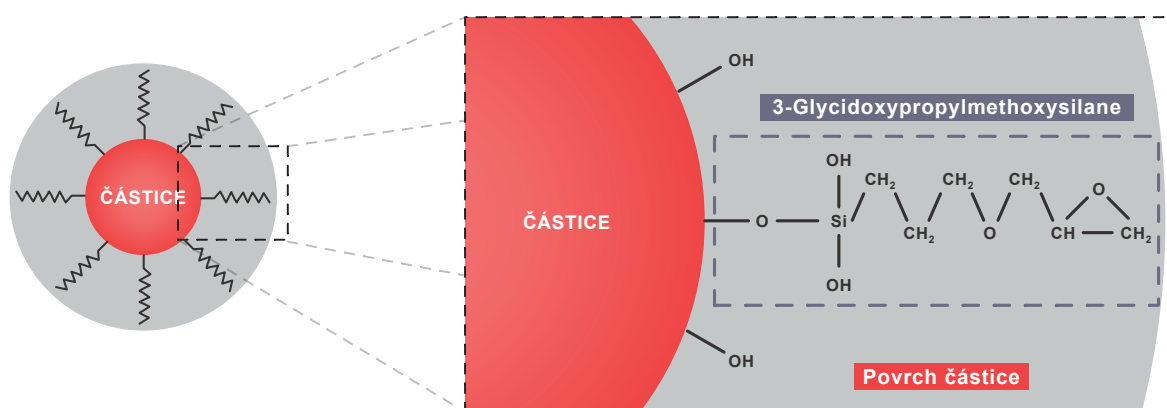
Obrázek 3.9: SEM snímky tkané (vlevo) a netkané (vpravo) textilie (převzato z [46])

### 3.4 Modifikace plniva pro lepší začlenění do matrice

V rámci předchozích podkapitol bylo zmíněno, že nanoplňiva mají pozitivní vliv na vlastnosti nanokompozitu, pokud jsou homogenně dispergována v matrici a nedochází přitom k tvorbě aglomerátů a překryvu rozhraní nanočástic. Způsob, jak docílit kvalitní disperze, je buď kvalitním rozmícháním nanočástic v matrici nebo provedením jejich chemické úpravy. Chemická úprava, neboli funkcionalizace povrchu nanočástic, docílíme vazebnými činidly, která nejčastěji bývají na bázi silanu.

Funkcionalizaci nanočástic lze definovat jako přidání chemické funkční skupiny na jejich povrch za účelem dosažení povrchové modifikace, která umožňuje jejich vlastní organizaci a činí je kompatibilními. Nanočástice jsou funkcionalizovány především thioley, disulfidy, aminy, nitrily, karboxylovými kyselinami, fosfíny či biomolekulami. Hlavním cílem funkcionalizace je pokrýt povrch nanočástice molekulou, která má vhodnou chemickou funkčnost pro požadovanou aplikaci. Ve všech případech vede funkcionalizace částic k výrazné změně jejich povrchových vlastností. Toto lze provést dvěma způsoby. [47, 48]

První je **přímá funkcionalizace**. U této metody je použita dvojitá funkční skupina organického původu. Jedná část je funkčně reaktivní, která slouží k přichycení na povrch nanočástice a druhá nese požadovanou funkčnost. Ta je výhodná, protože vyžaduje pouze jeden konjugací krok. Jedním z omezení této metody je možná neslučitelnost funkční skupiny. Může například docházet k reakci modifikační skupiny s povrchem nanočástic. Druhý způsob, **postfunkcionalizace**, je obdobný první metodě, jen je na povrch nanočástice nejdříve nanášena reakční skupina upravující povrch a poté teprve funkční skupina. Výsledek lze popsat jako N-C-F skupina (nanočástice - chelační činidlo - funkční skupina). Pro postfunkcionalizaci se obvykle používají sloučeniny na bázi silanu, viz. Obr. 3.10. Funkční skupina musí ovšem mít vysokou afinitu k povrchu nanočástic. [47, 48]



Obrázek 3.10: Funkcionalizace povrchu nanočástice pomocí silanové skupiny [48]

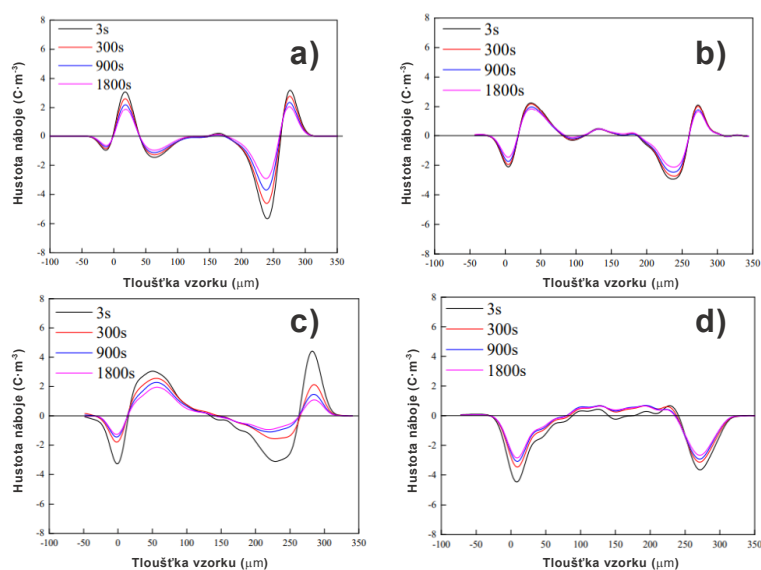
Pokud nemáme k dispozici modifikované nanočástice či možnost je sami modifikovat, můžeme hlediska přípravy nanokompozitu využít instrumentů pro rozbití aglomerátů a jejich následnému homogennímu rozmístění v matrici. Buď můžeme jednoduše mechanicky rozmíchat aglomeráty. Ovšem rozbití aglomerátů pro kvalitní disperzi je velice časově náročná metoda (dle použitého materiálu až desítky hodin). Tento dlouhý čas lze ovšem nahradit využitím ultrazvuku pro rozbíjení aglomerátů a jejich následné disperzi v matrici. [49]

## 3.5 Vliv nanoplniva na dielektrické vlastnosti

Při použití nanokompozitů v elektrotechnice je pro nás primární, jaké mají výsledné dielektrické vlastnosti. V předchozích kapitolách byly nastíněny vlivy vnějšího elektrického pole na dielektrikum a jaké jsou primární parametry, které se v případě dielektrik řeší. Již bylo zmíněno, že nanoplniva, díky své velikosti, mají vliv na snížení migrační polarizace, která ovlivňuje většinu kritických parametrů dielektrika. Tyto vlivy budou rozebrány na konkrétních studiích.

### 3.5.1 Vliv na rozložení prostorového náboje

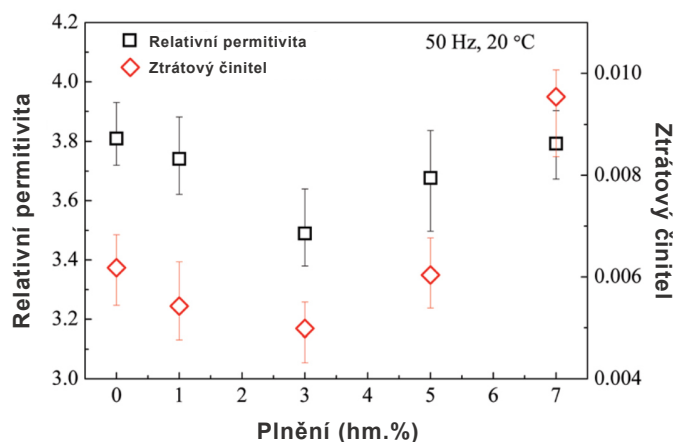
Na základě experimentu dle [50] bylo u nanokompozitů, složených z LDPE a ZnO nanočástic, zjištěno, že zvýšení přiloženého napětí vede ke zvýšení množství akumulovaného náboje, který se přičítá injektaci nosičů náboje z elektrod do LDPE. Vzorok dosáhl rychlého nasycení náboje během polarizace a rychlého vyčerpání nábojů během depolarizace, viz. Obr. 3.11. Toto koresponduje s teorií zanášení hlubokých pastí díky nanoplnivům, které zachytávají volné nosiče náboje, ale díky homogennímu rozmístění, výrazně nedeformují elektrické pole uvnitř nanokompozitu. Toto potvrzují i autoři publikace [34], kteří doplňují, že tato vlastnost je závislá na koncentraci nanočástic a vyskytuje se primárně při nižších koncentracích.



Obrázek 3.11: Rozložení prostorového náboje čistého LDPE a kompozitů ZnO/LDPE v krátkém spojení: (a) LDPE, (b) LDPE+3% nanoZnO, (c) LDPE+3% mikroZnO a d) LDPE+2% nanoZnO+1% mikroZnO. (převzato z [50])

### 3.5.2 Vliv na relativní permitivitu a ztrátový činitel

Z důvodu využívání anorganických plniv, která mají vyšší hodnoty relativní permitivity než má základní matricový materiál, je předpoklad, že výsledný kompozitní materiál, vlivem synergie a zanášení migrační polarizace, bude mít ve výsledku vyšší permitivitu. Paradoxní ovšem je, že po přidání některých nanoplňiv dochází ke určitému snížení relativní permitivity. Toto lze pozorovat na kombinaci epoxid a nanočástice  $\text{SiO}_2$  na Obr. 3.12. Je nutné konstatovat, že se tak děje pouze při správné homogenní disperzi nanočástic v matrici. Toto snížení permitivity se připisuje omezení pohybu polymerního řetězce nanočásticemi. K určitému zhoršení dipólového momentu dochází na rozhraních, což je pravděpodobně důsledek povrchové vazby hydroxylových skupin (-OH). Tato vazba zřejmě odpovídá první vrstvě v Tanakově multicore modelu. Tato vrstva s vazbou povrchové hydroxylové skupiny (-OH) by ovlivnila okolní morfologii a vytvořila by rozšířené rozhraní (druhá a třetí vrstva v modelu). [34, 51]

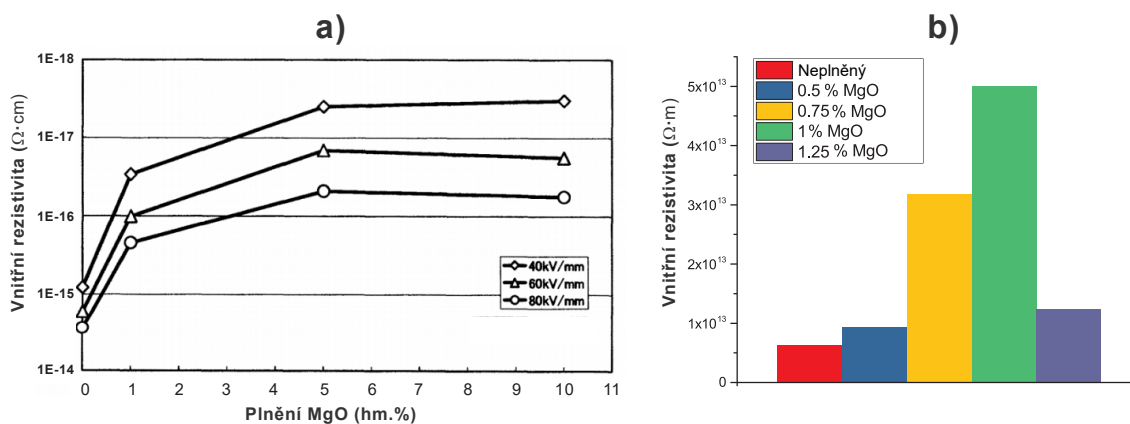


Obrázek 3.12: Závislost relativní permitivity a ztrátového činitele na procentuálním plnění nanočástic (EP +  $\text{SiO}_2$ ) (převzato z [51])

Stejně jako relativní permitivita, je i ztrátový činitel frekvenčně závislý. Ovšem na rozdíl od relativní permitivity, je patrnější nárůst hodnot ztrátového činitele při vyšších frekvencích a také při vyšších plněních nanočásticemi. Velikost ztrátového činitele se snižuje při nižších hodnotách plnění a je tedy znovu vidět efekt homogenní disperze, stejně jako u relativní permitivity či prostorového náboje. [34, 51]

### 3.5.3 Vliv na vnitřní rezistivitu

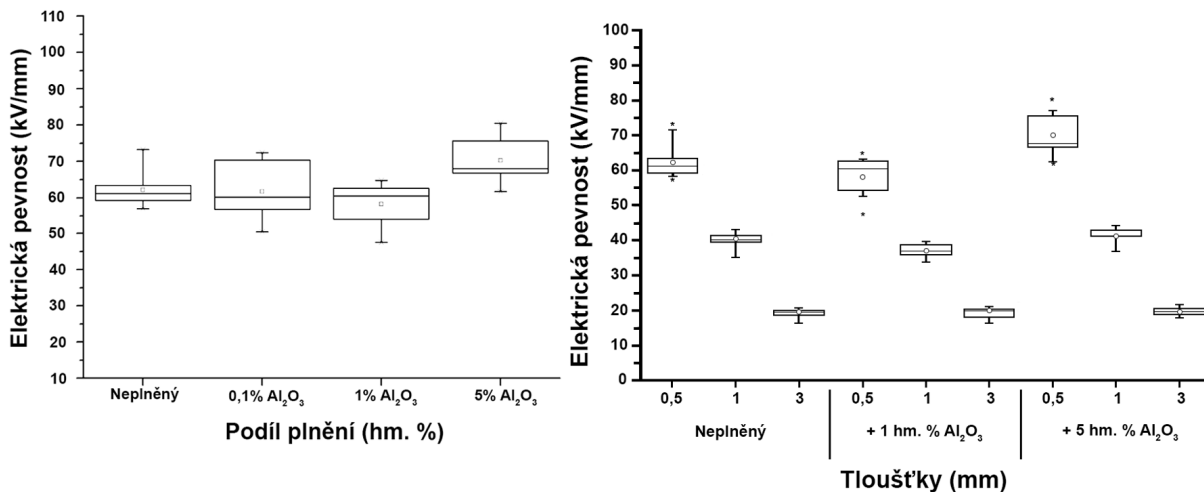
Autoři publikace [52] v rámci vnitřní rezistivity pozorují i desetinásobné zvýšení hodnot u kombinace LDPE a nanočástice MgO o 1 % hmotnostním plnění, viz. Obr. 3.13 a). Vnitřní rezistivita se zvyšuje s rostoucím obsahem MgO. Při přidavku většího množství nanočástic než je 5 % už dochází k jejímu snižování. Toto potvrzuje i publikace [53], kde u použití pryskyřice k tomuto chování dochází do 1 hmotnostního procenta nanočástic MgO, viz. Obr. 3.13 b). Rozdíl v míře vylepšení mezi těmito publikacemi pravděpodobně způsobuje jiný matricový materiál, kdy pryskyřice může být náchylnější na absorbování vody, která může vnitřní rezistivitu snižovat, viz. vliv perkolačních drah v kap. 3.2. Z těchto výsledků opět vidíme, že při nižších plnění a správné disperzi nanočástic, dochází ke zvýšení vnitřní rezistivity.



Obrázek 3.13: Závislost vnitřní rezistivity na plnění MgO. a) LDPE b) Epoxid (převzato z [52, 53])

### 3.5.4 Vliv na elektrickou pevnost

Z vědecké studie [54] je patrné zvýšení hodnot elektrické pevnosti u plněných nanokompozitů. Tento experiment měl za úkol vyšetřit vliv plnění a tloušťky materiálu na elektrickou pevnost nanokompozitu epoxid/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Z dosažených výsledků, viz. Obr. 3.14, autoři vyvodili, že při plnění 5 hm. % dochází k zvýšení elektrické pevnosti. Také uvádějí, že velikost elektrické pevnosti koreluje s hodnotami teplot skelného přechodu.



Obrázek 3.14: Vliv plnění na hodnotu elektrické pevnosti materiálu (převzato z [54])

Zvýšení elektrické pevnosti bylo autory v [55] vysvětleno účinkem pastí vnořených plnivem, které zabraňují urychlení elektronů. Snížení elektrické pevnosti v nanokompozitech se připisuje především interakci mezi nanočásticemi nebo perkolačnímu efektu. Toto autoři potvrdili při testování elektrického průrazu LDPE plněných pomocí nanočástic TiO<sub>2</sub>.

# Kapitola 4

## Cíle disertační práce

Z teoretické části je patrné, že kompozitní materiály jsou hlavním hybatelem pokroku v materiálovém průmyslu. Z hlediska elektrotechniky se staly nedílnou součástí většiny aplikací, od desek plošných spojů až po velké generátory. Bylo nastíněno, že běžné kompozitní materiály trpí problémem z hlediska nehomogenní struktury, která je problematická jak z výrobního hlediska, tak z hlediska deformace elektrického pole, čímž dochází k ovlivňování parametrů, které jsou kritické, například pro izolační materiály. Nanokompozity se zdají, nejen z provedené rešerše v této práci, podpořené publikacemi různých autorů, ale i v rámci dalších výzkumných prací, nesouvisející s dielektrickými materiály, jako slibný další krok ve vývoji materiálu. Tato práce si klade za cíl vyvinout a charakterizovat nový typ nanokompozitního materiálu, který bude obsahovat složky, mající za cíl být homogennější strukturou a tím být alternativou ke konvenčním materiálům, redukujícím vliv migračních polarizací a problematiku akumulace prostorového náboje. V poslední době se na trhu začínají objevovat nové typy pryskyřic na bázi polyesterů, mající již potenciál konkurovat epoxidovým pryskyřicím, které jsou, dle typu, problematické z hlediska toxicity, obsahu rozpouštědel či vyšší ceně. Na základě těchto skutečností lze cíle disertační práce rozdělit do těchto tří hlavních etap.

1. Provést porovnání nových **polyester-imidových pryskyřic** s konvenčními epoxidy a vybrat vhodného kandidáta z hlediska možného budoucího využití pro elektroizolační aplikace, se zaměřením na elektrické točivé stroje.
  - Vybrat vhodný způsob přípravy vzorků jak z hlediska charakteristických rysů jednotlivých pryskyřic, tak z hlediska následného použití pro destruktivní a nedestruktivní zkoušky.
  - Provézt sérii fenomenologických šetření, kladoucích si za cíl charakterizovat dielektrické vlastnosti jednotlivých pryskyřic, se zaměřením na porovnání polyester-imidových pryskyřic s konvenčními epoxidovými pryskyřicemi.
  - Na základě výsledků experimentu provézt výběr vhodné pryskyřice pro další fázi experimentů.



2. Provést začlenění **funkcionalizovaných nanočástic SiO<sub>2</sub>** do vybrané pryskyřice.
  - Vyvinout způsob začlenění nanočástic do pryskyřice pro zajištění rovnoměrné disperze a snížení výskytu aglomerátů.
  - Vyšetřit potřebné množství nanočástic pro co nejlepší modifikaci vlastností pryskyřice.
3. Na základě výsledků předchozích experimentů provést na vybrané kombinaci začlenění **plošného nanoplňiva**. Výsledný nanokompozit porovnat se stejným nanokompozitem, ovšem obsahujícím jiné plošné plnivo.
  - Do vybrané kombinace pryskyřice a nanočástic včlenit polymerní plošné nanoplňivo.
  - Včlenit do vybrané kombinace jiné plošné plnivo konvenčního charakteru a provést porovnání vlastností obou nanokompozitů.
4. Vyvinout **komplexní nanokompozitní** materiál obsahující kombinaci nanočástic, polymerního nanovláknitého plniva a polymerní fólie

## Kapitola 5

# Polyester-imidové pryskyřice a jejich porovnání s konvenčními epoxidy

V rámci experimentální části této disertační práce bylo cílem provést modifikaci polyester-imidových pryskyřic pomocí nanometrických příměsí a vyvinout nový typ kompozitního materiálu. Pro dosažení definovaných cílů byla experimentální část rozdělena na tři hlavní etapy. Mezi tyto etapy patří vyšetření nových polyester-imidových pryskyřic, jejich modifikace pomocí nanočástic a začlenění nanometrického plošného plniva společně s plnivem zlepšujícím mechanické vlastnosti. V této části disertační práce je řešena první etapa experimentu, který měl za cíl porovnat a zhodnotit samotné polyester-imidové pryskyřice z hlediska jejich dielektrických vlastností.

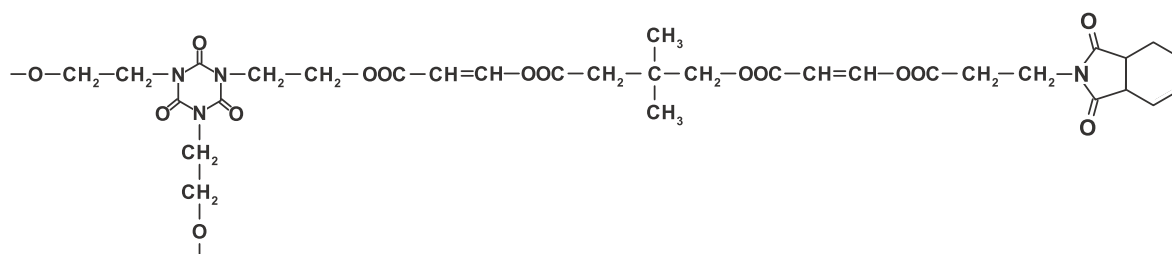
Obecně se pryskyřice na bázi polyesterů široce používají v elektroizolačních aplikacích, především pro izolování vinutí točivých strojů. Nenasycené polyestery (UP) se používají díky svým dobrým mechanickým a elektrickým vlastnostem a odolnosti vůči vysokým teplotám. V rámci vývoje nových laků pro použití v elektrotechnickém průmyslu, je obecným cílem zlepšovat jejich vlastnosti a tepelnou odolnost. To nejlépe při zohlednění současné technologie impregnace. Konečný výrobek musí být zejména jednosložkový a mít viskozitu při pokojové teplotě nižší než  $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Vytvrzování musí probíhat podle průmyslově použitelného tepelného cyklu. Vzhledem k energetickým nákladům je výhodné, aby tepelný cyklus trval maximálně několik hodin při co nejnižší teplotě (dle typu pryskyřice přibližně  $150\text{-}160 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Vývoj laků je dále ovlivněn ekologickými trendy zaměřujícími se na snižování obsahu těkavých organických látek (VOC). [56]

Pro dosažení požadovaných vlastností, především jejich tepelné stability, jsou do běžných polyesterových pryskyřic přidávány funkční imidové skupiny. Ty jsou přidány na konec molekul nebo podél páteře molekulového řetězce. V prvním případě se nenasycený polyester-imidový oligomer disfunkcionalizovaný imidem ředí styrenem, čímž vznikají nenasycené polyesterové pryskyřice s koncovou imidovou funkční skupinou. Ty se neúčastní kopolymerace. V důsledku toho se tyto nenasycené látky na koncových řetězcích nepodílejí na výstavbě 3D sítě a poskytují jen malé zlepšení vlastností pryskyřice. Ukončení

řetězce imidem se často provádí pomocí reakčního produktu tetrahydroftalanhydridu a aminoethanolu. Při syntéze těchto pryskyřic se používá maleinanhydrid. Je to levná a celosvětově dostupná surovina. Pro získání materiálů s dobrou tepelnou odolností se uvádí využití Tris(2-Hydroxyethyl) isocyanurate (THEIC). To slouží pro zajištění větvení nenasycených polyester-imidových pryskyřic. Výsledný chemický vzorec lze vidět na Obr. 5.1. Flexibilita a tepelná odolnost se zlepší, když se do makromolekuly zabudují mastné kyseliny, např. ricinový olej. [56, 57]

Druhou metodou je modifikace nenasycených polyesterových řetězců začleněním imidových struktur do páteře molekulového řetězce, tedy použití přímo nenasycených polyesterimidových prepolymerů. Tato metoda má za následek zlepšení tepelných a mechanických vlastností, ale nastává u ní problém s imidovou homopolarizací (tvorba homopolymeru). Tvorba polyester-imidových bloků s vysokými molárními hmotnostmi má tendenci zvyšovat viskozitu pryskyřice. Tento jev je ovšem nežádoucí. Pro přípravu nenasycených polyester-imidů, které mají na páteři navázaný imid, se používá imidová struktura vytvořená z trimellitového anhydridu a 4,4'-diaminodifenylmethanu. Tepelné vlastnosti jsou výrazněji lepší, ale vysoká vnitřní viskozita způsobená tvrdým segmentem kyseliny diimidodikarboxylové je nežádoucí. Tyto typy pryskyřic jsou poté vhodné pro vytvrzování teplotou či pomocí UV záření. [56, 57]

Při reakci trimellitového anhydridu s aminoethanolem a tohoto meziproductu s propylen-glykolem a kyselinou fumarovou se získá lineární nenasycený polyester-imid, rozpustný v 6,6-dimethylfulvenu. Ten má po vytvrzení dobrou tepelnou stabilitu. Další imidem modifikovaný nenasycený polyester se získá, když trimelitický anhydrid reaguje s epsilon-kaprolaktamem, po kterém následuje esterifikace s THEIC, neopentylglykolem a maleinovým anhydridem. Tento typ polyesterové pryskyřice je poté využíván pro vinutí točivých strojů. [56, 57]



Obrázek 5.1: Nenasycený polyester-imid rozvětvený THEIC [56]

## 5.1 Popis experimentu a vybraných pryskyřic

V rámci této etapy experimentu byly zkoumány odlišnosti v dielektrických parametrech čtyřech druhů pryskyřic. Dva zástupci epoxidových pryskyřic (EpoxyLite® TSA220 a EpoxyLite® TSA220 FM) a dva zástupci polyester-imidiových pryskyřic (Elan-protect® UP 142 a Elan-protect® UP 343) byly připraveny na základě svých specifických vytvrzovacích časů a teplot. Jejich parametry lze vidět v Tab. 5.1.

**EpoxyLite® TSA 220** a **EpoxyLite® TSA 220 FM** jsou jednosložkové epoxidové pryskyřice na bázi Bisphenol F speciálně navržené pro impregnaci vinutí pomocí VPI, které mohou pracovat při teplotách až 220 °C.

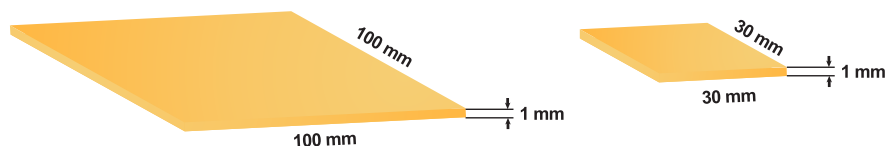
**Elan-protect® UP 142** a **Elan-protect® UP 343** jsou nově vyvinuté jednosložkové impregnační pryskyřice na bázi polyester-imidů. UP 343 je středně viskózní pryskyřice, která vykazuje dobrou stabilitu, dobré mechanické a elektrické vlastnosti i za vyšších teplot. Využívá se pro tepelné třídy 200. Tato pryskyřice je vhodná jako impregnant v točivých i netočivých strojích. UP 142 je na bázi specializované nesaturované polyester-imidové pryskyřice. Je **VOC-free, čili neobsahuje těkavé organické sloučeniny a má nízké emise při vytvrzování**. Tato pryskyřice neobsahuje styren ani vinyltoluen jako reaktivní ředidlo. Díky tomu má nízkou viskozitu vhodnou i pro impregnaci máčením. Díky nízkým emisím není potřeba odtahu při vytvrzování. Vytvrzený materiál má dobré mechanické a elektrické vlastnosti i za vyšších teplot. Využívá se pro tepelné třídy 180-200.

Tabulka 5.1: Vybrané parametry z katalogového listu pryskyřic [58, 59, 60, 61]

Parametry	TSA 220	TSA 220 FM	UP 142	UP 343
Barva [ mPa.s ]	čirá jantarová / téměř bílá	čirá jantarová / téměř bílá	čirá, nažloutlá	čirá nažloutlá
Viskozita	4500 ± 1000	5000 ± 1200	1000 ± 400	7500 ± 1500
Vytvrzovací čas	165°C / 12 h	165°C / 12 h	160°C / 1 h	150°C / 1 h
Vnitřní rezistivita [ Ω.cm ]	> 10 <sup>13</sup>	> 10 <sup>15</sup>	> 10 <sup>16</sup>	> 10 <sup>16</sup>
Teplota při tgδ=0,1 [ 50 Hz, 1 V ]	-	160 °C	> 100 °C	> 117 °C
Teplotní třída	220	220	200	220

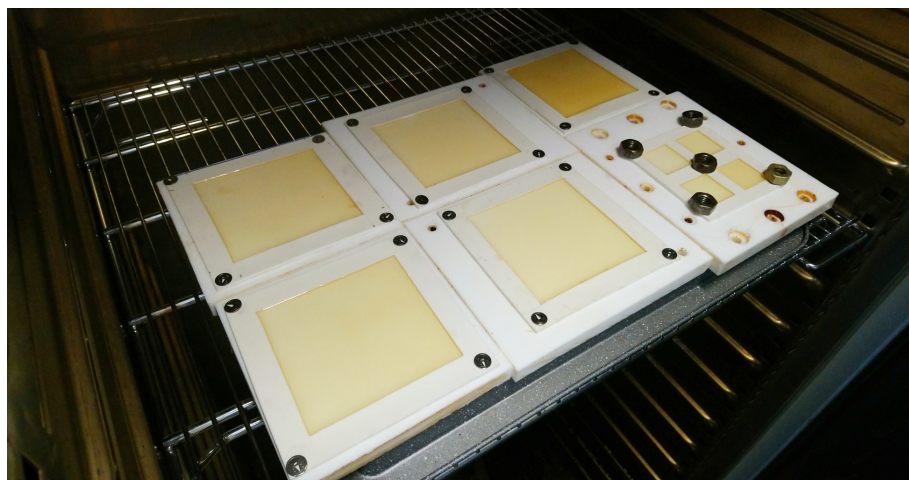
## 5.2 Popis vzorků a jejich výroba

Pro tento experiment bylo vyrobeno celkem 5 vzorků z každé sady pryskyřic o velikosti 100x100x1 mm a dále vzorky pro spektroskopické zkoušky o rozměrech 30x30x1 mm, viz. Obr. 5.2. Sady byly vyrobeny odděleně a na základě specifického postupu každé pryskyřice. Sady byly pojmenovány následovně. **TSA** - EpoxyLite® TSA 220, **FM** - EpoxyLite® TSA 220 FM, **UP1** - Elan-protect® UP 142, **UP3** - Elan-protect® UP 343.



Obrázek 5.2: Vzorky pryskyřic

Vzorky byly před vytvrzením vakuovány do té doby dokud nedošlo k eliminaci vzduchových bublin (maximálně 2 hodiny), které jsou běžně obsažené v pryskyřici při vyšší viskozitě za nízkých teplot. Vakuování proběhlo při magnetickém míchání o 50 otáčkách za minutu a při teplotě 70 °C. Následně byly pryskyřice nality do svých forem a vytvrzeny za katalogových podmínek (TSA - 12 hodin, 165 °C; FM - 12 hodin, 165 °C, UP1 - 1 hodina, 160 °C; UP3 - 1 hodina, 150 °C). Formy byly složeny z teflonového podnosu a silikonových rámečků pro snadné oddělení vytvrzeného vzorku z formy, viz Obr. 5.3. Shora, po dosažení gelace, byly formy zakryty horním teflonovým dílem. Po vytvrzení byly vzorky kondicionovány v laboratoři po dobu minimálně 24 hodin před samotným měřením. 5.3.

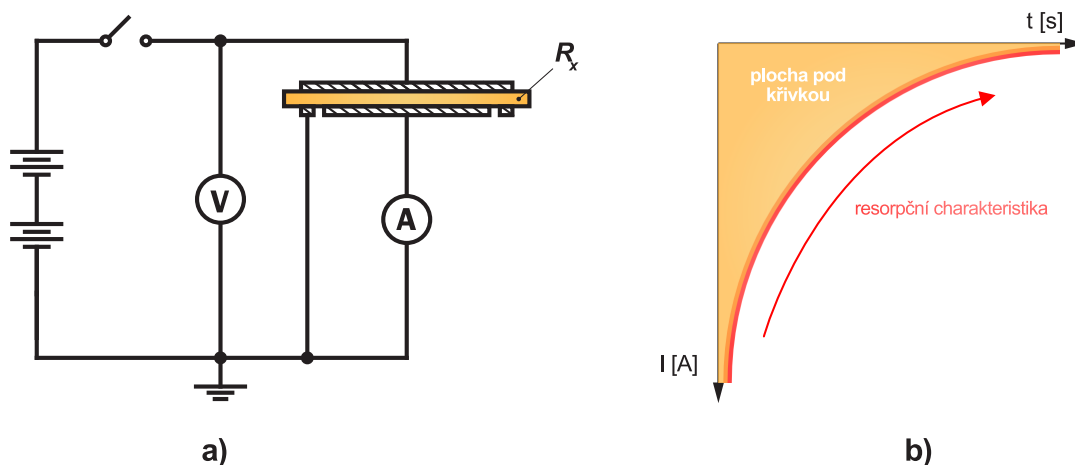


Obrázek 5.3: Formy v odvětrávané peci, před započítím gelace a následným přikrytím.

### 5.3 Použité diagnostické metody

V rámci tohoto experimentu bylo primární vyšetřit dielektrické parametry jednotlivých pryskyřic. Diagnostika zahrnovala absorpční, resorpční charakteristiky a parametry získané z nich (vnitřní rezistivita, polarizační indexy, plocha pod resorpční křivkou). Dále byl diagnostikován ztrátový činitel a relativní permitivita v závislosti na napětí, teplotě a frekvenci. Poté byly provedeny testy elektrické pevnosti. Metody použité pro získání těchto parametrů jsou popsány dále.

Pro měření **absorpčních a resorpčních charakteristik** byl použit elektrometr KEITHLEY 6517A s elektrodovým systémem KEITHLEY 8009. Jedná se o měření voltampérovou metodou, jejíž schéma lze vidět na Obr. 5.4 a). Celý systém byl ovládán přes počítač a zaznamenávání probíhalo pomocí skriptu vytvořeném v prostředí VEE Pro. Pro toto měření byly použity vzorky o rozměrech 100x100x1 mm, které byly po dobu 24 hodin zkratovány pro odvedení elektrostatického náboje. Měření absorpčních charakteristik probíhalo při aplikaci 1 kV DC napětí po dobu 3600 sekund, následně došlo k odpojení napájení a probíhalo zaznamenávání resorpčních charakteristik po dobu 600 sekund. Z absorpčních charakteristik byla poté získána vnitřní rezistivita výpočtem z ustáleného vodivostního proudu. Dále byly zjištěny polarizační indexy. Z resorpčních charakteristik byly poté vypočteny plochy pod křivkou (AURC), viz. Obr. 5.4 b). Čím menší plochu pod křivkou materiál má, tím rychleji dochází k jeho depolarizaci.



Obrázek 5.4: a) Zapojení voltampérové metody pro měření absorpčních a resorpčních charakteristik; b) Metoda zjištění plochy pod křivkou použitá pro porovnání depolarizace vzorků

Pro zjištění **ztrátového činitele a relativní permitivity** bylo použito více metod. Pro zjištění napěťové závislosti ztrátového činitele byl použit Scheringerův můstek složený z elektroodového systému připojeným do **analyzátoru LDIC LDV-5** a napájený vysokonapěťovým zdrojem od firmy High Volt s frekvencí 50 Hz, viz Obr. 5.5 a). Pro zjištění tepelné závislosti ztrátového činitele a relativní permitivity za vyššího napětí (1 kV, 50 Hz), byl použit analyzátor pevných dielektrik 2830/2831 od firmy **Tettex Instrument** obsahující tříelektroodový systém, umožňující regulaci teploty a tlaku elektrod působící na vzorek. Pro tato dvě měření byly použity vzorky o rozměrech 100x100x1 mm. Napěťová závislost byla měřena v rozmezí 250 V až 3 kV. Teplotní závislost byla měřena v rozmezí 30 °C až 120 °C. Posledním měřením ztrátového činitele a relativní permitivity byla kombinace teplotní a frekvenční závislosti měřená pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie. Pro toto měření bylo použito laboratorní zařízení **Novocontrol Alpha A** a použité vzorky byly o rozměrech 30x30x1 mm. Měření probíhalo při aplikaci napětí 1 V. Frekvenční rozmezí bylo nastaveno na  $10^{-1}$  Hz až  $10^6$  Hz. Teplotní rozmezí bylo -50 °C až 90 °C. Elektroodový systém lze vidět na Obr. 5.5 b). Z toho měření byla analyzována nejen frekvenční a teplotní závislost, ale také Cole-Cole diagramy za nízkých teplot, kdy dochází jen k malému vlivu tepelného pohybu nosičů náboje. Lze tím snadněji analyzovat získaný diagram. Pro tuto analýzu byla použita vlastní aplikace (ColeFIT), díky které bylo možné získat parametry jako permitivita v nekonečnu, statická permitivita a distribuční parametry alfa a beta. Aplikace je původní a jedná se o jeden z přínosů této disertační práce. Aplikace ColeFIT je představena v příloze A.



a)

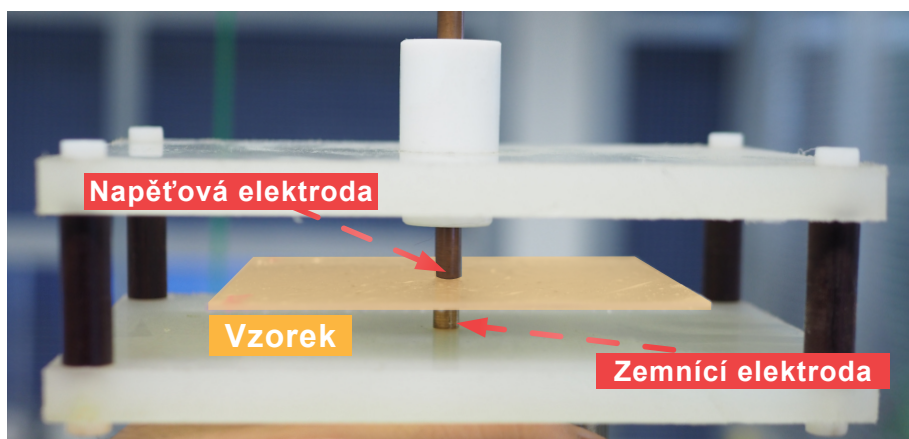


b)

Obrázek 5.5: a) Elektroodový systém a analyzátor LDIC LDV-5; b) Elektroodový systém zařízení Novocontrol Alpha A



Posledním diagnostikovaným dielektrickým parametrem byla **elektrická pevnost**. Ta byla zjišťována podílem naměřených hodnot průrazného napětí s tloušťkou měřeného vzorku. Tím získáme elektrickou pevnost vyjádřenou v kV/mm. V tomto případě bylo průrazné napětí měřeno metodou postupného zvyšování napětí do průrazu dle normy ČSN EN 60243-1 ed. 2. Pro toto měření byl využit modifikovaný elektrodový systém, viz. Obr. 5.6, který umožňuje měřit více hodnot na jednom větším vzorku. Hodnoty průrazného napětí se dle testů z předchozích experimentů [62] nijak výrazně neliší od normovaných elektrod. Elektrodový systém byl napájen vysokonapětovým zdrojem od firmy High Volt s frekvencí 50 Hz a umožňující aplikovat napětí až 200 kV.



Obrázek 5.6: Modifikovaný elektrodový systém pro měření průrazného napětí

## 5.4 Výsledky experimentu

Připravené vzorky pryskyřic byly kondicionovány po dobu 24 hodin. Následně byla provedena diagnostika jednotlivých parametrů.

**Absorpční charakteristiky**, změřené pomocí voltampérové metody, lze vidět na Obr. 5.7. Z výsledků lze pozorovat, že z hlediska koncového vodivostního proudu epoxidové pryskyřice TSA a FM mají tuto hodnotu nejmenší. Na základě toho, že všechny vzorky měly tloušťku  $1 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ , můžeme již samotné charakteristiky brát v úvahu při hodnocení materiálu. Z těchto charakteristik byly vypočtené polarizační indexy a také vnitřní rezistivita. Tyto hodnoty jsou v Tab. 5.2. Epoxidové pryskyřice TSA a FM jsou z hlediska vnitřní rezistivity lepší než pryskyřice polyester-imidové (FM -  $6,75 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ ; UP3 -  $1,91 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ ). Hodnoty vnitřní rezistivity se u všech sad **pohybují v řádu  $10^{15}$** . Jedná se tedy o velice kvalitní izolační materiály. U polarizačních indexů vidíme, že nejsou příliš rozdílné v rámci všech sad. Jedinou anomálií v datech je desetiminutový

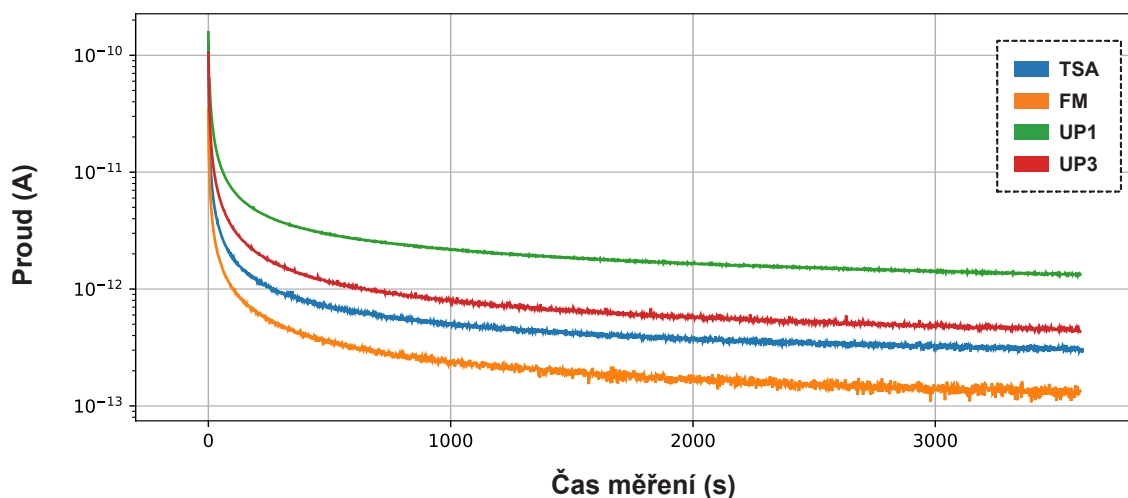


polarizační index u sady UP1. Opět je nutné poznamenat, že polarizační indexy jsou u všech sad na hodnotách odpovídajících kvalitním izolačním materiálům.

Tabulka 5.2: Průměrné hodnoty parametrů absorpční a resorpční charakteristiky

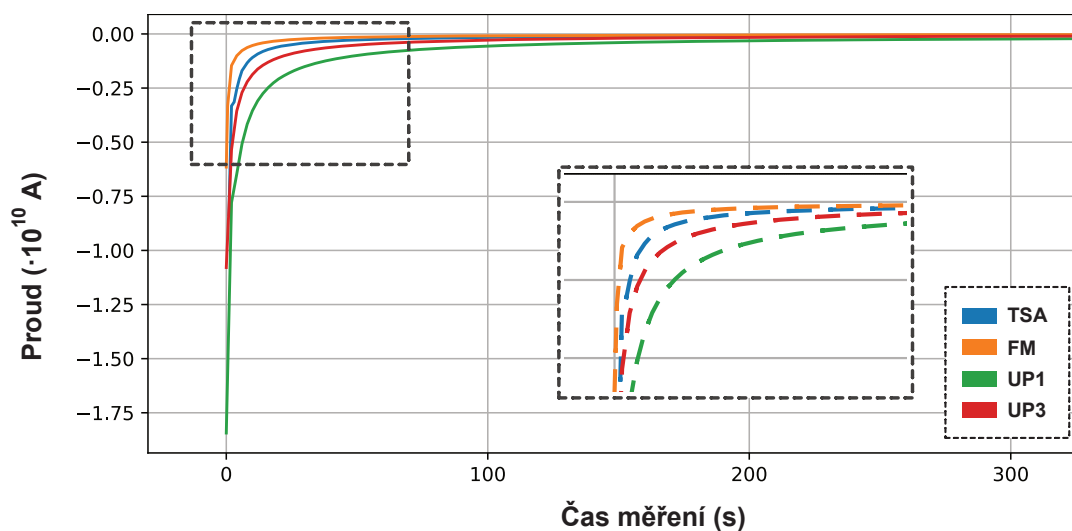
Parametry	TSA	FM	UP1	UP3
$\rho_v [ \cdot 10^{15} \Omega \cdot m ]$	3,51	6,75	0,72	1,91
$PI_1$	2,92	2,85	2,72	2,90
$PI_{10}$	4,20	4,55	3,71	4,70
AURC* [ $\cdot 10^{-10}$ ]	8,32	4,44	29,30	15,04

\* AURC = Area under resorption curve (plocha pod resorpční křivkou)



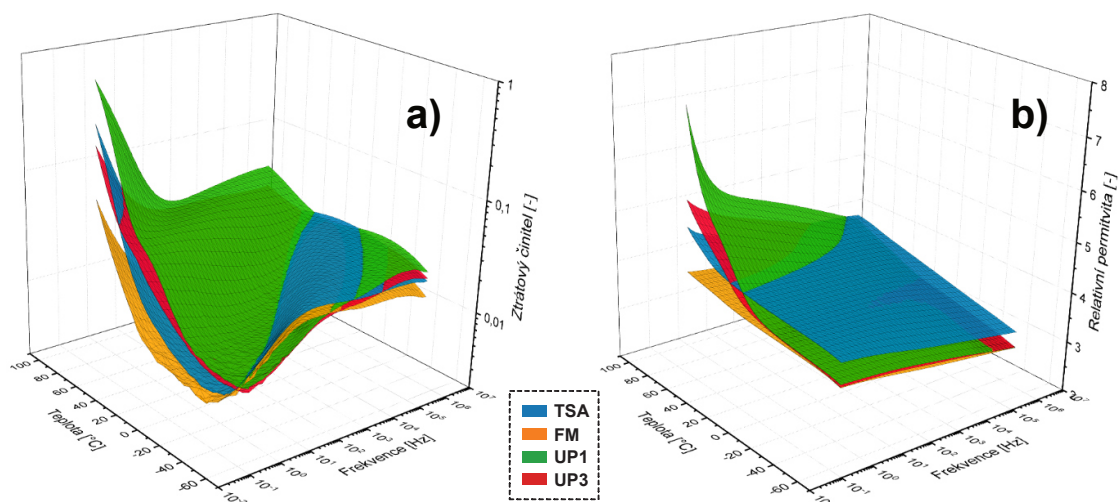
Obrázek 5.7: Absorpční charakteristiky diagnostikovaných pryskyřic

**Resorpční charakteristiky** jsou měřeny ihned po absorpčních, kdy dojde k odpojení od zdroje a dochází k postupnému vybíjení vzorků. To, jak rychle dojde k vybití vzorku nám říká, jak rychle se dokáže daný materiál depolarizovat. Schopnost depolarizace materiálu můžeme vyčíslit pomocí několika metod. V této práci byl vybrán parametr výpočtu plochy pod křivkou, značen zkratkou AURC. **Čím menší je tento parametr, tím rychleji dochází k depolarizaci.** V rámci testovaných pryskyřic jejichž resorpční charakteristiky můžeme vidět na Obr.5.8 a vypočtených hodnot AURC v Tab. 5.2, můžeme konstatovat, že nejrychleji dochází k depolarizaci u sad obsahujících epoxidovou pryskyřici.



Obrázek 5.8: Resorpční charakteristiky diagnostikovaných pryskyřic

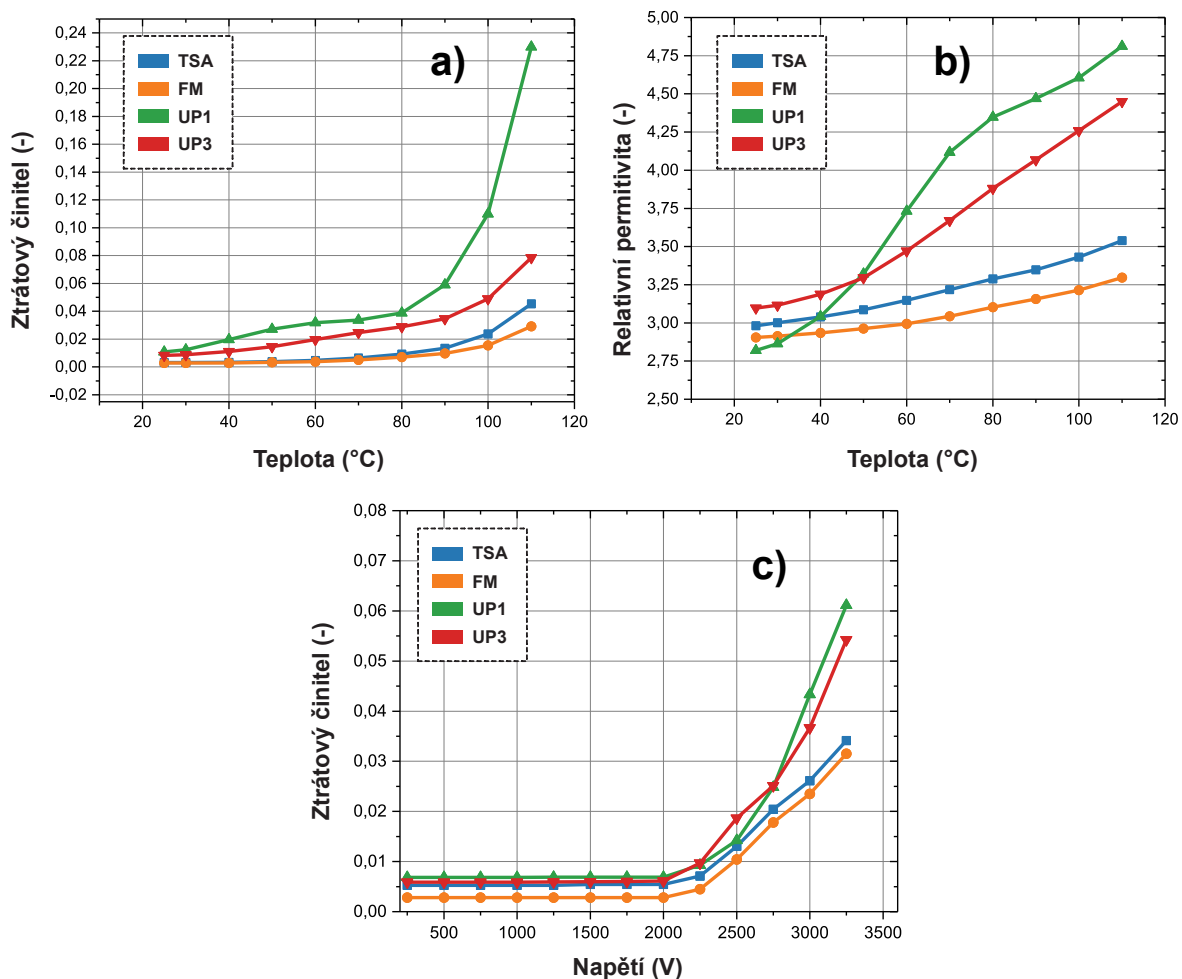
Kombinovaná teplotní a frekvenční závislost ztrátového činitele byla měřena v rozsahu  $-50$  °C až  $90$  °C a ve frekvenčním rozsahu  $10^{-1}$  Hz až  $10^6$  Hz. Souhrnné 3D grafy této závislosti lze vidět na Obr. 5.9



Obrázek 5.9: 3D grafy závislosti a) ztrátového činitele a b) relativní permitivity na teplotě a frekvenci.

Z těchto závislostí je patrné, že pryskyřice UP1 je více závislá na teplotě. V oblasti nižších teplot ( $< 20$  °C), z hlediska relativní permitivity, jasně dominují polyester-imidové pryskyřice a to v celém rozsahu měřených frekvencí. Je tedy patrný vliv tepelného pohybu

částic způsobeného relaxační polarizací, který ovlivňuje relativní permitivitu a ztrátový činitel. Za provozních teplot stroje ( $> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) jasně dominují vlastnosti epoxidových pryskyřic, které jsou v měřeném rozsahu teplot více stabilní. Je nutné podotknout, že všechny diagnostikované pryskyřice, v rámci spektroskopických zkoušek, jsou na úrovni odpovídající dobrým izolačním materiálům. Toto měření je ovšem provedeno při napětí 1 V. Je tedy žádoucí zjistit tepelnou závislost i za vyšších napětích. V tomto případě byly vzorky měřeny při napětí 1 kV a průmyslové frekvenci 50 Hz v rozsahu  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tuto závislost můžeme vidět na Obr. 5.10. Vidíme, že teplotní závislost při vyšším napětí (1 kV) a průmyslové frekvenci (50 Hz) potvrzuje závěry spektroskopických zkoušek.



Obrázek 5.10: Grafy závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě při 1 kV a 50 Hz. Dále závislost na napětí (c) při laboratorní teplotě a frekvenci 50 Hz

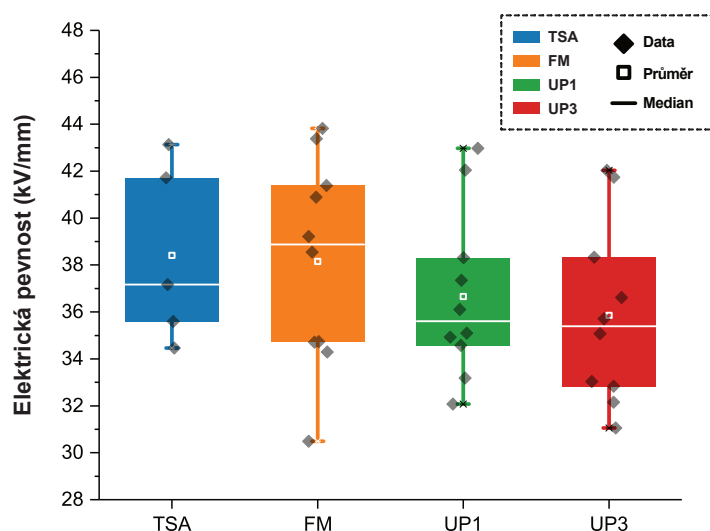
Napětová závislost, viz. Obr. 5.10 (c), ukazuje stabilní hodnoty až do napětí 2,25 kV. Následně dochází ke zvyšování ztrátového činitele, které až do hodnoty 2,75 kV probíhá

stejně pro všechny sady. Následně je vidět vyšší závislost na napětí u polyester-imidových pryskyřic. V Tab. 5.3 lze vidět vybrané průměrné hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity z Obr. 5.10.

Tabulka 5.3: Průměrné hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity

Parametry	TSA	FM	UP1	UP3
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 30 °C]	3,2	<b>2,85</b>	12,4	8,75
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 60 °C]	4,8	<b>3,85</b>	31,8	19,2
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 90 °C]	13,4	<b>9,7</b>	59,1	34,6
$\epsilon_r$ [při 30 °C]	3,00	2,91	<b>2,86</b>	3,12
$\epsilon_r$ [při 60 °C]	3,15	<b>2,99</b>	3,73	3,47
$\epsilon_r$ [při 90 °C]	3,35	<b>3,16</b>	4,47	4,07
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , 0,5 kV]	5,23	<b>2,8</b>	6,86	5,9
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , 2,5 kV]	13,06	<b>10,4</b>	14,2	18,6

Na sadách byla provedena diagnostika elektrické pevnosti, jejíž výsledky lze vidět na Obr. 5.11 a Tab. 5.4. Postupným zvyšování napětí na vzorku bylo dosaženo průrazu. Hodnoty průrazných napětí byly poté přepočteny na elektrickou pevnost zohledňující variabilitu tlouštěk vzorků.



Obrázek 5.11: Elektrická pevnost jednotlivých sad pryskyřic

Z výsledků elektrické pevnosti můžeme konstatovat, že jednotlivé sady se výrazněji neliší. Hodnoty jsou stejné v rámci rozptylu hodnot. Sada FM vykazuje vyšší variabilní koeficient než ostatní sady (o 2 %). Ovšem medián dosahuje nejvyšších hodnot (38,9 kV/mm). Statistická analýza elektrické pevnosti je k dispozici v Tab. 5.4.

Tabulka 5.4: Statistické hodnoty měření elektrické pevnosti

Parametry	TSA	FM	UP1	UP3
Minimum [kV/mm]	34,46	30,48	32,07	31,05
Maximum [kV/mm]	43,13	43,82	42,97	42,03
Průměrná hodnota [kV/mm]	38,2	38,15	36,66	35,85
Medián [kV/mm]	37,17	38,87	35,60	35,39
Směrodatná odchylka [kV/mm]	3,82	4,42	3,58	3,85
Variační koeficient [%]	10	11,5	9,7	10,7

## 5.5 Shrnutí experimentu

Z představených výsledků diagnostiky dielektrických parametrů pryskyřic je patrné, že polyester-imidové pryskyřice jsou z dielektrického hlediska srovnatelné s vybranými epoxidovými pryskyřicemi, které jsou ovšem velice kvalitními zástupci této kategorie pryskyřic. Ovšem je nutné podotknout, že jejich parametry jsou více teplotně závislé. Z hlediska měřených parametrů se jeví jako nejlepší kandidát pro dielektrické aplikace epoxidová pryskyřice FM (EpoxyLite® TSA 220 FM), která je v průmyslu využívána pro speciální VPI aplikace. V rámci polyester-imidových pryskyřic jasně dominuje pryskyřice UP3 (Elan-protect® UP 343). Pokud ovšem vezmeme v potaz i proces výroby, dominuje pryskyřice UP1 (Elan-protect® UP 142), která díky své nízké viskozitě nepotřebuje předeřev pro výrobu vzorků. To má za následek snížení času výroby vzorků a ušetření nákladů spojených s předeříváním pryskyřice. V současné době je inzerována jako pryskyřice využívaná pro impregnaci máčením. Jasnou výhodou této pryskyřice je absence environmentálně škodlivých organických sloučenin, které jsou obsaženy v běžných epoxidových pryskyřicích (například zástupci zkoumaných epoxidových pryskyřic TSA a FM). Z hlediska dielektrických vlastností se jeví nejhůře oproti ostatním diagnostikovaným pryskyřicím, ovšem nejde o nijak zásadní rozdíly, ( $\rho_v = 7.2 \cdot 10^{14} \Omega \cdot m$ ;  $tg\delta_{[90^\circ C]} = 5.91 \cdot 10^{-2}$ ;  $\varepsilon_{r[90^\circ C]} = 4.47$ ;  $E_p = 36.1 \text{ kV/mm}$ ). Svou nízkou viskozitou se nabízí jako vhodný kandidát pro modifikaci pomocí nanočástic.

# Kapitola 6

## Začlenění nanočástic do matrice z polyester-imidové pryskyřice

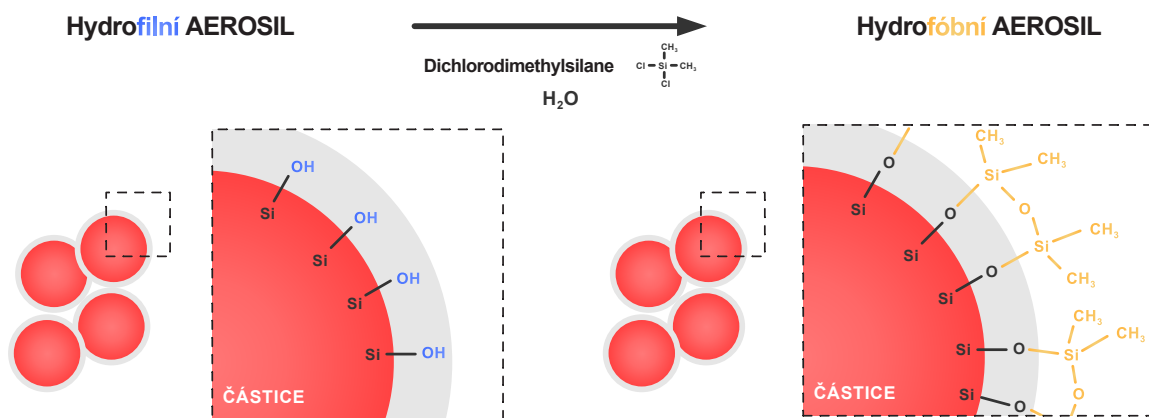
V rámci této kapitoly je představen experiment, který navazuje na předchozí. Tento experiment si kládł za cíl modifikovat zvolené polyester-imidové pryskyřice pomocí nanometrického plniva částicového charakteru. Vybrané pryskyřice jsou tedy **Elan-protect® UP 142** a **Elan-protect® UP 343**. V rámci tohoto experimentu bylo cílem zjistit vhodný způsob začlenění nanočástic do pryskyřice. Dalším dílčím cílem bylo vyšetřit množství nanočástic, které co nejpozitivněji ovlivní výsledné parametry. Výstupem této etapy je kombinace způsobu výroby a množství nanočástic pro další etapu experimentu.

V kapitole 3, zabývající se nanomateriály, byly nanočástice představeny jako možný zástupce modifikátorů elektrických vlastností pro polymerní materiály. Z představených publikací je patrné, že ve většině případů dochází ke zlepšení parametrů jako ztrátový činitel a relativní permitivita. Dochází také k redukci vlivu prostorového náboje. Tento fakt je ovšem podmíněn vhodným výběrem druhu nanočástic a jejich dobré disperzi v matrici. V rámci podkapitoly *3.2 Popis interakce nanoplňniva s matricí* bylo řečeno, že pokud dojde k tvorbě aglomerací nanočástic, mají naopak negativní vliv na parametry kompozitu. Jakým způsobem zabránit této skutečnosti bylo představeno v podkapitole *3.4 Modifikace plniva pro lepší začlenění do matrice*. Na základě těchto skutečností a zkušeností z obdobných výzkumných prací v rámci katedrální publikační činnosti, byly pro tento a nadcházející experiment zvoleny nanočástice oxidu křemičitého SiO<sub>2</sub>. Konkrétně komerční produkt **AEROSIL R 974** od firmy Evonik Industries. Jsou to hydrofobní nanočástice o velikosti přibližně 10 nm s povrchovou modifikací pomocí siloxanových skupin (Si-O-Si).

Tento materiál nanočástic byl vybrán, jelikož se jedná o jeden z nejrozšířenějších prvků v zemské kůře (kyslík = 46,6 % a křemík = 27,7 %). V přírodě se křemík téměř vždy vyskytuje v kombinaci s kyslíkem. Buď výhradně (například v SiO<sub>2</sub>), nebo ve spojení s

dalšími prvky (křemičitany). Příkladem silikátů jsou bentonity (například montmorillonit zmiňovaný v kap. 3). Přírodní silikáty tvoří základní surovinu pro klíčové technické výrobky, jako je cement, sklo, porcelán či cihly. Křemík je přítomen i v živých organismech. Existuje řada organismů, které vytvářejí struktury obsahující oxid křemičitý. Nejznámějšími příklady jsou rozsivky (druh řas) či mřížovci (plankton). Rozpuštěný oxid křemičitý je také obsažen v pitné vodě a dalších nápojích. Lidé a zvířata přijímají oxid křemičitý jako součást své přirozené stravy. [63]

Konkrétně využitý AEROSIL R 974 je připravován pyrogenním procesem. Při něm dochází k nepřetržité plamenné hydrolyze chloridu křemičitého. Převede se tím do plynné fáze, kde reaguje s vodíkem a kyslíkem (tvoří se tzv. uhlovodíkový plamen). Meziproduktem je voda, která reaguje s chloridem křemičitým, jejíchž výsledkem je právě oxid křemičitý. Pyrogenně vyráběný křemík má podobu řetězovitých, rozvětvených agregátů, jejichž výsledkem je nadýchaný prášek. Takto připravený oxid křemičitý má na povrchu částic volně přístupné silanolové skupiny (Si-OH), které způsobují hydrofilní povahu částic - mohou být smáčeny vodou. Pro aplikace v dielektrických kompozitních materiálech je nutný krok následné úpravy na hydrofobní povahu. Hydrofobní chování je zajištěno reakcí hydrofilních silanolových skupin s organickými skupinami. Tyto organické skupiny jsou poté ukotveny k povrchu kovalentní vazbou. Konkrétně AEROSIL R 974 je povrchově upravený pomocí dichlorodimethylsilanu, viz. Obr. 6.1. [63]



Obrázek 6.1: Ilustrace povrchové úpravy nanočástic SiO<sub>2</sub> - AEROSIL R 974 pomocí dichlorodimethylsilane

Parametry AEROSIL R 974 jsou následující:

- Průměrná velikost částice: 10 nm
- Specifický povrch částice: 150 - 190 m<sup>2</sup>/g
- pH: 3,7 - 4,7
- Obsah uhlíku: 0,9 - 1,5 %
- Teplota vzplanutí: 530 °C
- Odolnost proti kyselinám (mimo kyseliny fluorovodíkové)

## 6.1 Popis experimentu začlenění nanočástic

V rámci tohoto experimentu byly vyrobeny vzorky polyester-imidových pryskyřic, které byly modifikovány pomocí nanočástic SiO<sub>2</sub> AEROSIL R 974. Cílem bylo zjistit vhodný způsob začlenění nanočástic do matrice a zjištění potřebného množství nanočástic pro co nejpozitivnější vliv na parametry pryskyřice. Tento experiment byl rozdělen na dvě části.

- Zjištění vhodného způsobu začlenění nanočástic pomocí sad vzorků vyrobených odlišným postupem.
- Pomocí vybraného procesu modifikovat matrice různým množstvím nanočástic a zjistit optimální množství pro co nejpozitivnější vliv na parametry pryskyřice.

Výstupem tohoto experimentu byla jedna kombinace procesu výroby a množství nanočástic, která byla využita pro další část práce.

## 6.2 Postup výroby nanokompozitů

V rámci obou částí experimentu byly vyrobeny sady nanokompozitů o počtu 5 vzorků na sadu a rozměrech 100x100x1 mm. Dále byly vyrobeny vzorky pro spektroskopické zkoušky o rozměrech 30x30x1 mm. Pro obě části byla použita referenční sada vzorků čisté pryskyřice z předchozího experimentu.

### 1. část: Proces výroby nanokompozitů

Pro tuto část experimentu bylo pevně stanoveno množství nanočástic pro každou sadu, 1 hm.%. Jelikož jsou částice již povrchově upraveny, změny ve výrobním procesu se převážně



skládaly ze změny procesu vmíchávání nanočástic do matrice. Nejdříve byla testována změna doby mechanického míchání. Dále i začlenění dodatečného rozbití aglomerátů pomocí ultrazvukového hrotu. Ten pracuje na principu akustického kavitačního jevu. Jedná se o mechanické narušení povrchu prudkým nárazem kapaliny o aglomerát. Dochází tím k přerušování vzniklých vodíkových či van der Waalsových vazeb mezi nanočásticemi. Autorem této práce byla stanovena hypotéza, že aplikace ultrazvuku efektivně rozbije aglomeráty a tím přispěje k redukcii času mechanického míchání, která je žádoucí při výrobě těchto nanokompozitů v průmyslových podmínkách. Vybrané časy jsou viditelné v Tab. 6.1.

Tabulka 6.1: Sady vzorků pro první část. UP1 - Elan-protect® UP 142 a UP3 - Elan-protect® UP 343

Název sady	UP3(1)	UP3_4h	UP3_12h	UP3(1)_2hU	UP3(1)_4hU
Proces míchání	žádné	mechanicky 4 hodiny	mechanicky 12 hodin	mechanicky 2 hodiny, 30 minut ultrazvuk	mechanicky 4 hodiny, 30 minut ultrazvuk

Nejdříve byl proces výroby testován na polyester-imidové pryskyřici **Elan-protect® UP 343**. Při zjištění jasného pozitivního vlivu aplikace ultrazvuku do procesu výroby, byl pro druhou polyester-imidovou pryskyřici **Elan-protect® UP 142** zvolen proces výroby obsahující pouze změnu času mechanického míchání, tzn. UP2hU a UP4hU.

## 2. část: Optimální množství nanočástic

Na základě vybraného procesu výroby byly vyrobeny vzorky obsahující další procentuální množství nanočástic. Z předchozích výzkumných prací [62] bylo zjištěno, že nanočástice SiO<sub>2</sub> mají pozitivní vliv na epoxidové pryskyřice při množství 1,25 hm. %. Z toho důvodu byla doplněna plnění 0,75 hm. % a 1,25 hm. %, viz. Tab. 6.2. Cílem bylo ověřit zdali tato vlastnost platí o pro polyester-imidové pryskyřice.

Tabulka 6.2: Sady vzorků pro druhou část. UP1 - Elan-protect® UP 142 a UP3 - Elan-protect® UP 343

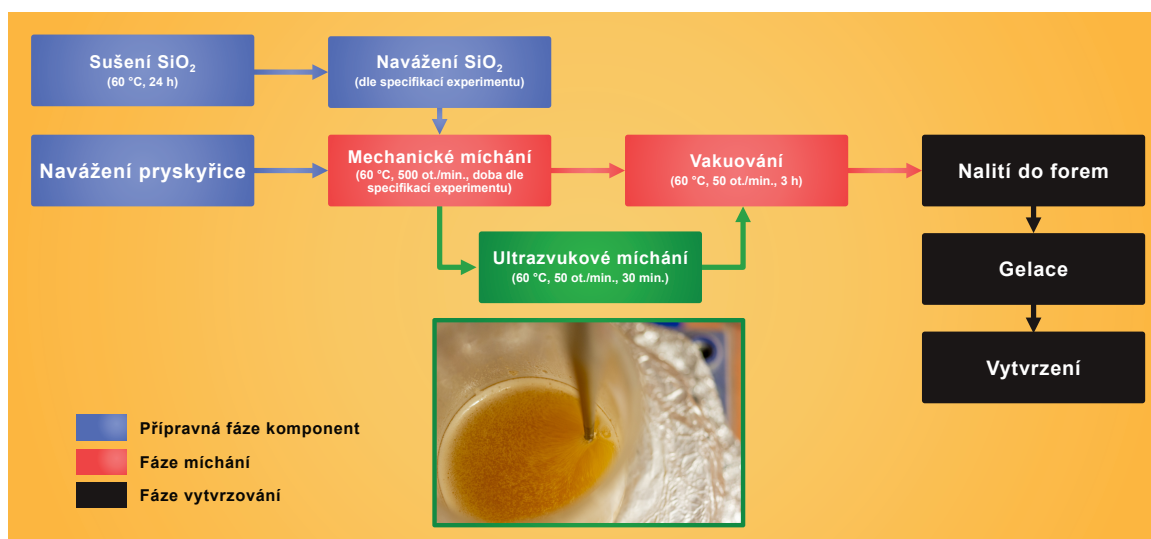
Název sady	UP1_075; UP3_075	UP1_1; UP3_1	UP1_125; UP3_125
Množství	0.75 hm. % SiO <sub>2</sub>	1 hm. % SiO <sub>2</sub>	1.25 hm. % SiO <sub>2</sub>

Proces výroby vzorků je rozdělen na tři kroky a je společný pro obě části tohoto experimentu. V rámci procesu vmíchávání nanočástic je variabilní doba míchání, aplikace ultrazvuku, množství nanočástic a doba vakuování. Proto je dále představen obecný popis výroby nanokompozitů bez specifikace doby jednotlivých kroků.

V **první části** jsou zahrnuty kroky přípravy komponentů pro výrobu vzorků. Tato fáze zahrnuje navážení potřebného množství jednotlivých komponent. Pryskyřice UP3 byla, pro snížení viskozity a následnou lepší manipulaci, ponechána v sušce 5 minut při 60 °C. Velkou výhodou pryskyřice UP1 je její nízká viskozita za pokojové teploty a nebylo tedy nutné tuto pryskyřici dodatečně přehřívat. Pro každou sadu bylo naváženo 90g epoxidu (15g vzorek x 5 vzorku = 75g + 15g pro vzorky 30x30 mm a případná rezerva). Dále byly po dobu 24 hodin před výrobou vysušeny nanočástice SiO<sub>2</sub> při 60 °C. To mělo za následek eliminaci vlhkosti. Nanočástice byly poté naváženy dle specifikací experimentu.

**Vlastní technologie výroby** směsi zahrnuje míchání a vakuování. Míchání probíhalo pomocí laboratorní magnetické míchačky s ohřevem. Mechanické míchání probíhalo při 70 °C a 500 ot./min po definovanou dobu, viz. Tab. 6.1. Po mechanickém míchání byl případně přidán ultrazvukový hrot po dobu 30 minut. Následně došlo k vakuování směsi při 50 ot./min. a 60 °C pro eliminaci vzduchových bublin. Doba trvání byla různá pro každou sadu. Průměrně trvalo vakuování 3 hodiny.

Připravená směs byla poté **nalita do forem a vytvrzena** dle katalogových parametrů (UP1 - 1 hodina, 160 °C; UP3 - 1 hodina, 150 °C). Vzorky byly poté kondicionovány v laboratoři po dobu minimálně 24 hodin. Následně bylo možné vzorky podrobit laboratorním měřením vybraných parametrů. Tento postup je vidět na Obr. 6.2.

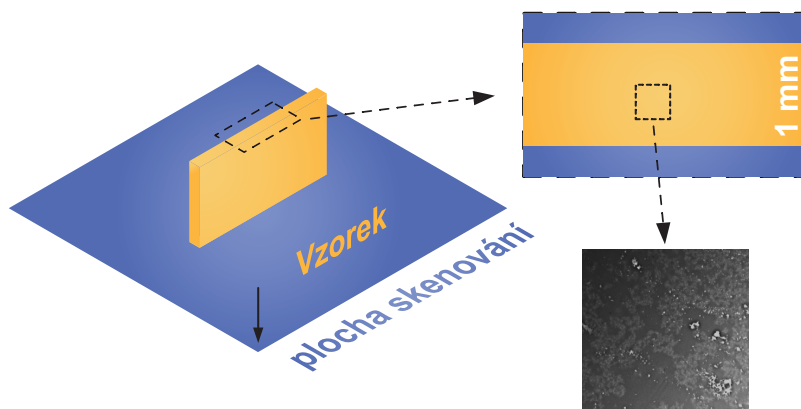


Obrázek 6.2: Proces výroby kompozitu zahrnující i ultrazvukové míchání

## 6.3 Použité diagnostické metody

Pro obě části byly využity totožné diagnostické metody jako v případě prvního experimentu. Tyto metody jsou diskutované v kap. 5.3 *Použité diagnostické metody*. Byly tedy analyzovány absorpční a resorpční charakteristiky, ztrátový činitel v závislosti na frekvenci, teplotě a napětí. Dále také elektrická pevnost.

Dále bylo zahrnuto ověření disperze pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Pro tento účel byl využit stolní elektronový mikroskop Phenom ProX (Thermo Fisher Scientific, Breda, Nizozemsko) v environmentálním režimu, tj. na vzorcích bez pokovení, a urychlovací napětí bylo nastaveno na 15 kV. Byly využity vyrobené vzorky 30x30x1 mm, které byly nejdříve nařezány na velikost 10x10x1 mm, viz. Obr. 6.3, a vyleštěny v příčném řezu (místo skenování) pro redukci povrchových deformací.



Obrázek 6.3: Ilustrace vzorku použitého pro SEM analýzu.

## 6.4 Výsledky experimentu

Přípravené vzorky nanokompozitů byly kondicionovány po dobu 24 hodin. Následně byla provedena diagnostika jednotlivých parametrů.

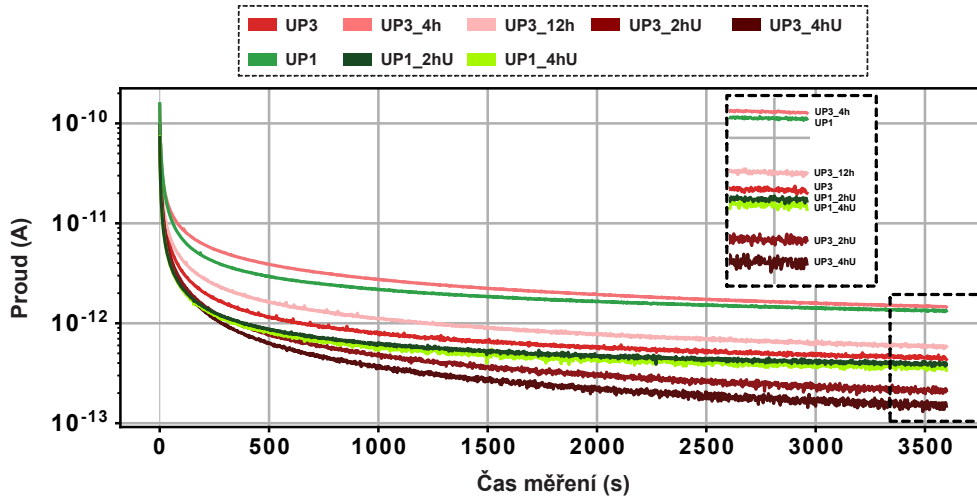
### 6.4.1 Proces výroby nanokompozitů

V této části jsou výsledky, které měly zhodnotit rozdílné přístupy k výrobě vzorků. Jelikož dielektrické parametry jsou silně závislé na disperzi a aglomeraci nanočástic, lze prezentované dielektrické parametry brát jako vypovídající, pro zvolení vhodného postupu výroby. Pro ověření disperze jsou prezentovány i snímky SEM, ukazující rozložení nanočástic a aglomerátů v pryskyřici.

Z prezentovaných výsledků absorpčních charakteristik, které lze vidět pro všechny sady na Obr. 6.4 a Tab. 6.3, lze shrnout následující závěry. Včlenění nanočástic pouhým mechanickým mícháním mělo za následek zvýšení vodivostního proudu a snížení vnitřní rezistivity. Delší doba míchání měla za následek redukci zhoršení parametrů. Můžeme tedy konstatovat, že pouhé mechanické míchání má spíše negativní vliv na parametry získané z absorpčních charakteristik. Přidání kavitace pomocí ultrazvuku, mělo naopak jednoznačně pozitivní vliv. (UP3\_4h -  $0,71 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ ; UP3\_4hU -  $7,20 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ ). Pozorujeme, že delším mícháním dosahujeme lepších výsledků. Z hlediska pryskyřice UP1 můžeme vidět opět jednoznačný pozitivní vliv nanočástic na parametry získané z absorpčních charakteristik. Je zde opět vidět pozitivní vliv delšího míchání.

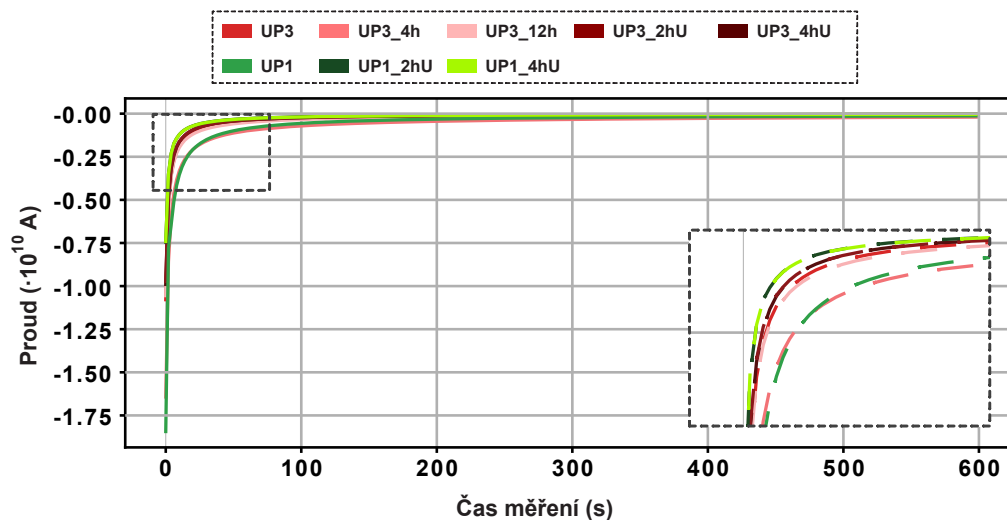
Tabulka 6.3: Průměrné hodnoty parametrů absorpční a resorpční charakteristiky nanokompozitů

Parametry	UP3	UP3_4h	UP3_12h	UP3_2hU	UP3_4hU	UP1	UP1_2hU	UP1_4hU
$\rho_v [ \cdot 10^{15} \Omega \cdot m ]$	1,91	0,71	1,44	5,03	<b>7,20</b>	0,72	2,57	<b>3,23</b>
$PI_1$	2,9	2,3	2,6	3,1	<b>3,2</b>	2,7	<b>2,8</b>	<b>2,8</b>
$PI_{10}$	4,7	3,3	4,2	5,9	<b>6,9</b>	3,7	4,2	<b>4,3</b>
AURC [ $\cdot 10^{-10}$ ]	15,04	34,96	17,13	12,75	<b>12,55</b>	29,2	10,06	<b>9,88</b>



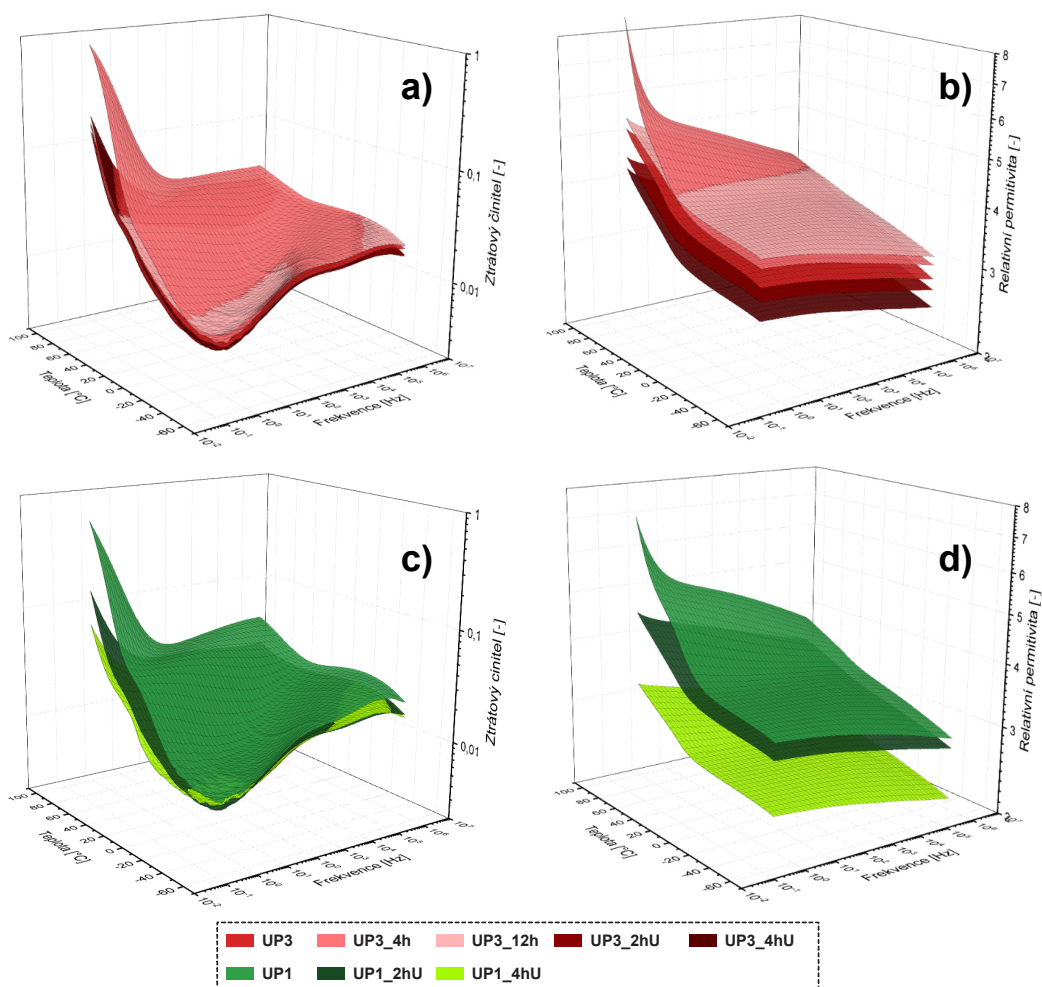
Obrázek 6.4: Absorpční charakteristiky diagnostikovaných nanokompozitů

Z resorpčních charakteristik, viz Obr. 6.5, můžeme vyvodit stejné závěry. Z hlediska parametru AURC (plocha pod křivkou) vycházejí nejlépe nanokompozity s UP1, kdy nanočástice tento parametr výrazně ovlivnily. Vzorky tedy vykazovaly rychlejší depolarizaci, nejen oproti čisté pryskyřici, ale také oproti nanokompozitům s pryskyřicí UP3. Pouhé mechanické míchání po dobu 4 hodin mělo za následek výrazné zvýšení času depolarizace. Na základě těchto charakteristik vychází nejlépe nanokompozit míchaný 4 hodiny mechanicky a poté 30 minut pomocí ultrazvuku. To platí pro obě pryskyřice.



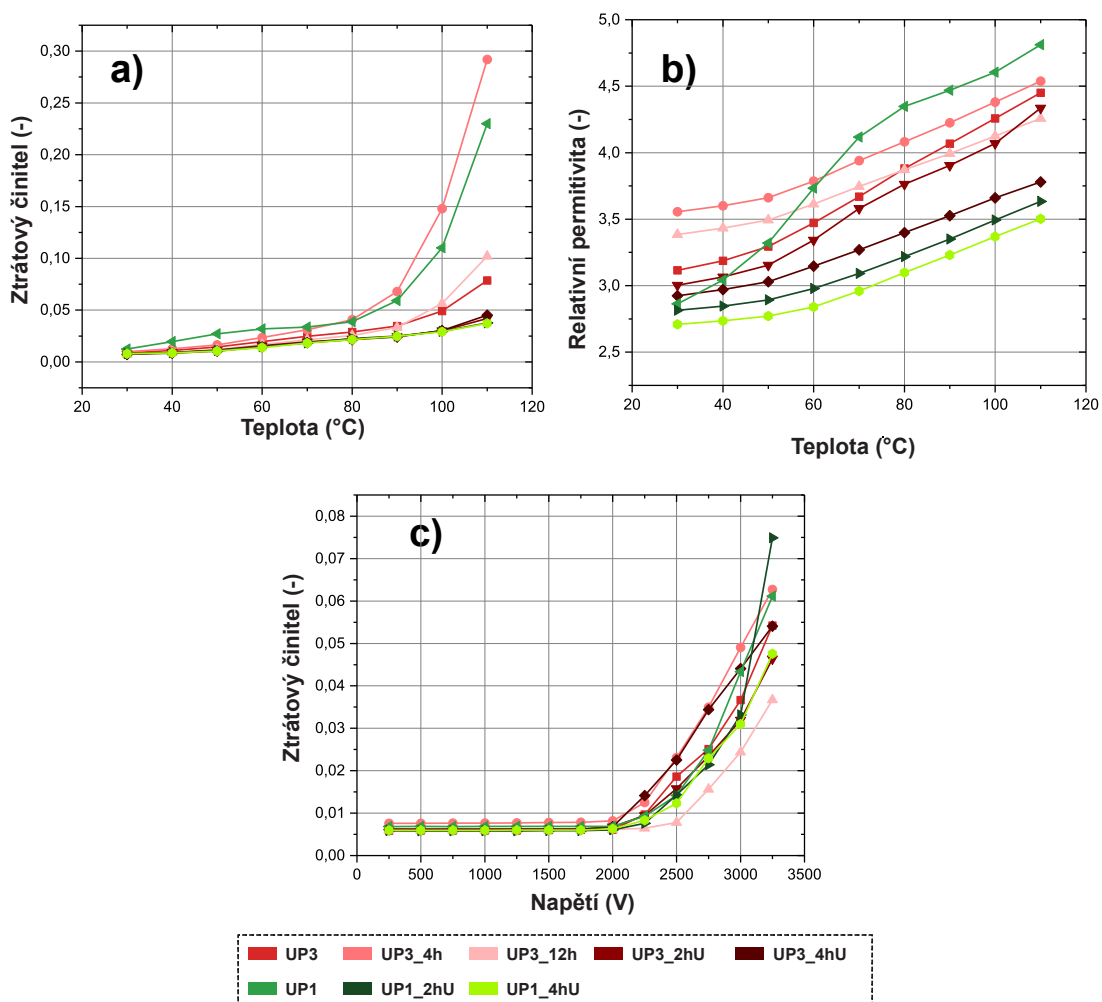
Obrázek 6.5: Resorpční charakteristiky diagnostikovaných nanokompozitů

Kombinovaná teplotní a frekvenční závislost ztrátového činitele byla měřena v rozsahu  $-50$  °C až  $90$  °C a ve frekvenčním rozsahu  $10^{-1}$  Hz až  $10^6$  Hz. Souhrnné 3D grafy této závislosti lze vidět na Obr. 6.6. Z prezentovaných výsledků ztrátového činitele na Obr. 6.6 a), vidíme, že pouhé mechanické míchání mělo za následek zvýšení hodnot. Toto zvýšení je v rámci celého měřeného frekvenčního i teplotního rozsahu. Můžeme konstatovat, že na základě této negativní změny, je v pryskyřici obsaženo velké množství aglomerátů. Po aplikaci kavitace ultrazvukem vidíme viditelný pokles v celém měřeném rozsahu. Toto tvrzení potvrzují i výsledky relativní permitivity na Obr. 6.6 b), kde došlo k nejvýraznějšímu poklesu u nanokompozitů míchaných 4 hodiny mechanicky a ultrazvukem.



Obrázek 6.6: Závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě a frekvenci nanokompozitů s UP3. Závislosti ztrátového činitele (c) a relativní permitivity (d) na teplotě a frekvenci nanokompozitů s UP1.

Naměřené hodnoty ztrátového činitele za vyššího napětí (1 kV, 50 Hz) korelují s výsledky spektroskopických zkoušek. Z hlediska ztrátového činitele, Obr. 6.7, lze vidět u nanokompozitů, u kterých byl aplikován ultrazvuk, výrazně vylepšenou teplotní stabilitu v celém rozsahu měřených teplot. Výrazně tedy došlo k eliminaci hlavní nevýhody pryskyřice UP1, která byla zjištěna v prvním experimentu. Na základě hodnot z Tab. 6.4 můžeme konstatovat, že při aplikaci ultrazvuku je výhodné předtím směs déle mechanicky míchat. U obou pryskyřic vychází nejlépe doba mechanického míchání 4 hodiny a následné aplikování ultrazvuku. Nanočástice neměly výrazný vliv na napěťovou závislost ztrátového činitele do hodnoty napětí 2,25 kV. Dále již každá sada vykazovala odlišný nárůst hodnot. Výraznější odchylkou v datech je sada UP3\_12h, která vykazovala o 500 V zpožděný nárůst oproti ostatním sadám. Další odchylkou jsou sady UP3\_4h a UP3\_4hU, které vykazovaly o 500 V dřívejší nárůst hodnot. V rámci pryskyřice UP1 vykazuje lepší závislost sada UP1\_4hU.

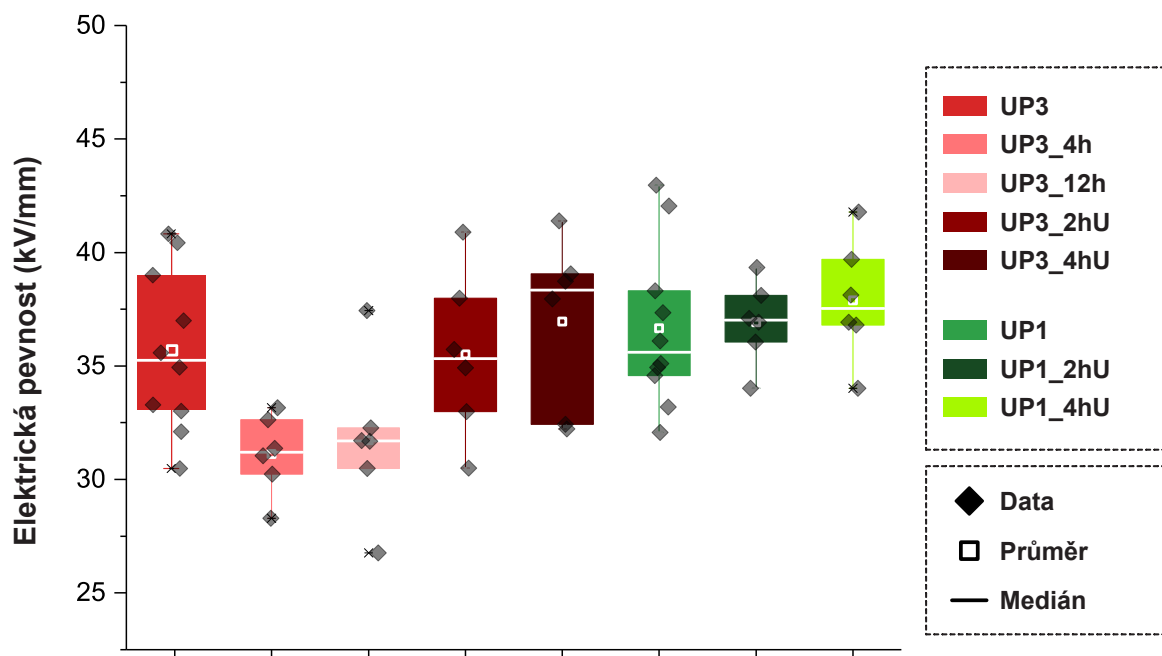


Obrázek 6.7: Grafy závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě při 1 kV a 50 Hz. Dále závislost na napětí (c) při laboratorní teplotě a frekvenci 50 Hz

Tabulka 6.4: Průměrné hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity

Parametry	UP3	UP3_4h	UP3_12h	UP3_2hU	UP3_4hU	UP1	UP1_2hU	UP1_4hU
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 30 °C]	8,75	9,84	7,45	7,64	<b>7,24</b>	12,4	7,83	<b>7,82</b>
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 60 °C]	19,6	23,5	16,8	15,6	<b>14,32</b>	31,8	14,6	<b>13,86</b>
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 90 °C]	34,6	67,8	33,3	24,6	<b>24,15</b>	59,1	24,9	<b>24,68</b>
$\epsilon_r$ [při 30 °C]	3,12	3,56	3,38	3	<b>2,92</b>	2,86	2,82	<b>2,71</b>
$\epsilon_r$ [při 60 °C]	3,47	3,79	3,61	3,34	<b>3,15</b>	3,73	2,98	<b>2,84</b>
$\epsilon_r$ [při 90 °C]	4,07	4,23	3,99	3,9	<b>3,53</b>	4,47	3,35	<b>3,23</b>
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , 0,5 kV]	<b>5,9</b>	7,6	6,01	6,25	6,11	6,86	<b>5,84</b>	6,12
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , 2,5 kV]	18,64	23,07	<b>7,81</b>	15,76	22,52	<b>14,21</b>	14,27	14,89

Ze zjištěných hodnot elektrické pevnosti, které lze vidět na Obr. 6.8 a Tab. 6.5, můžeme pozorovat mírný nárůst hodnot u nanokompozitů. Nejvýrazněji je vidět tento nárůst u sady UP1\_4hU, kde došlo ke zvýšení mediánu elektrické pevnosti o 2 kV/mm. Dále je patrný nárůst u sady UP3\_4hU, kde je toto zvýšení o 3 kV/mm. Tato sada vykazuje výrazněji vyšší variační koeficient, 10,2 %. Sady UP3\_4h a UP3\_12h, které byly míchány pouze mechanicky, vykazují výrazný pokles elektrické pevnosti, a to až 3,8 kV/mm. Toto je způsobeno aglomeráty, které výrazněji deformují elektrické pole v materiálu a tím snáze vedou elektrický výboj přes vzorek. Statistická analýza elektrické pevnosti je k dispozici v Tab. 6.5.



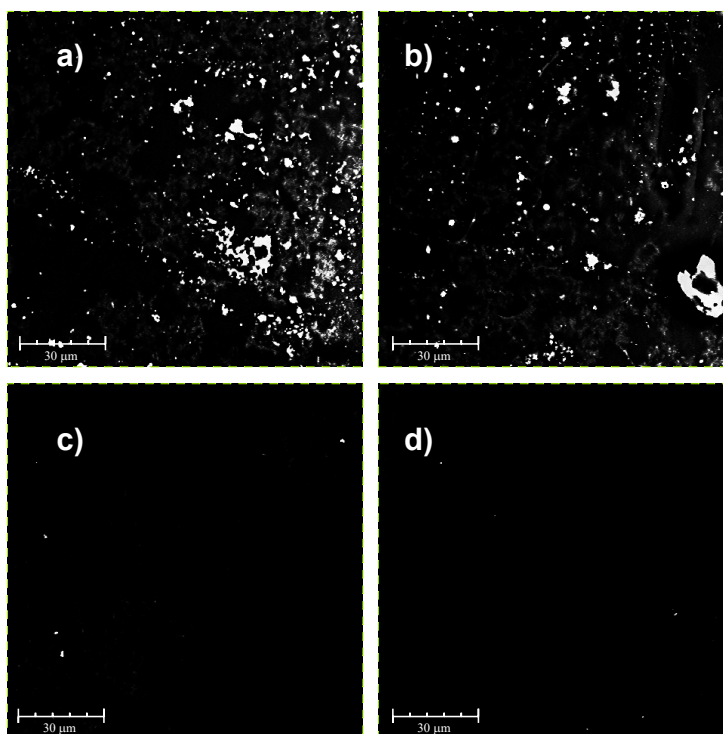
Obrázek 6.8: Elektrická pevnost jednotlivých sad nanokompozitů



Tabulka 6.5: Statistické hodnoty měření elektrické pevnosti nanokompozitů

Parametry	UP3	UP3_4h	UP3_12h	UP3_2hU	UP3_4hU	UP1	UP1_2hU	UP1_4hU
Minimum [kV/mm]	31,05	28,28	26,75	30,5	<b>32,22</b>	32,07	34,01	<b>34,12</b>
Maximum [kV/mm]	<b>42,03</b>	33,1	37,44	40,9	41,39	<b>42,97</b>	39,34	41,78
Průměrná hodnota [kV/mm]	35,85	31,12	31,73	35,05	<b>36,96</b>	36,66	36,92	<b>37,88</b>
Medián [kV/mm]	35,39	31,21	31,70	35,33	<b>38,34</b>	35,60	37,02	<b>37,53</b>
Směrodatná odchylka [kV/mm]	3,85	<b>1,74</b>	3,44	3,66	3,77	3,58	<b>1,81</b>	2,67
Variační koeficient [%]	10,7	<b>5,6</b>	10,8	10,4	10,2	9,7	<b>4,9</b>	6,7

Pro ověření rozbití aglomerátů pomocí ultrazvuku, bylo provedeno měření na skenovacím elektronovém mikroskopu. Na Obr. 6.9 lze vidět porovnání mezi mechanickým mícháním trvajícím 4 hodiny a mechanickým mícháním trvajícím 4 hodiny s přidáním ultrazvuku. Jedná se tedy o sady UP3\_4h a UP3\_4hU. Můžeme vidět, že pouhé mechanické míchání, Obr. 6.9 a) a b), zanechalo v pryskyřici velké množství aglomerátů, které dosahovaly i rozměru mikrometrů. Aplikací ultrazvuku, Obr. 6.9 c) a d), můžeme vidět viditelné snížení počtu aglomerátů a lze v určité míře vidět, v rámci stejného rozlišení snímku, rozprostřené částice, které mohly dosahovat maximálně 1 mikrometru. Tímto byla potvrzena hypotéza pozitivního vlivu ultrazvuku na disperzi nanočástic a rozbití aglomerátů.

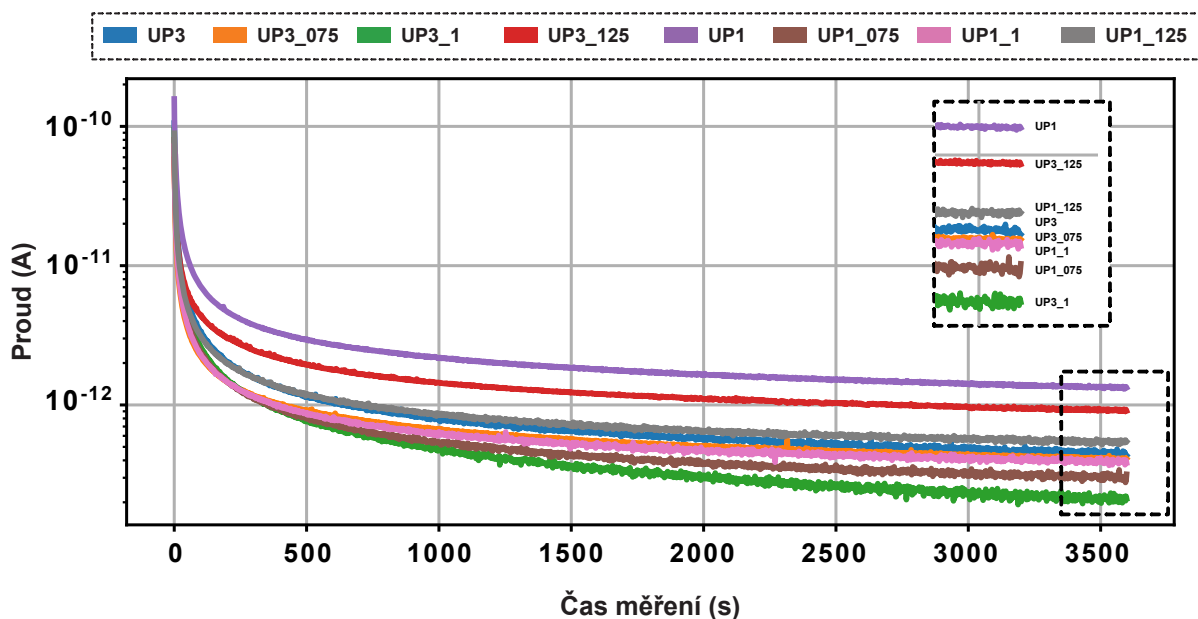


Obrázek 6.9: SEM snímky nanokompozitů. a) a b) mechanické míchání 4 hodiny. c) a d) kavitace ultrazvukem

## 6.4.2 Optimální množství nanočástic

Pro tuto část experimentu byl zvolen proces výroby, který se na základě předchozí části ukázal jako optimální pro obě pryskyřice (4 hodiny mechanické míchání + 30 minut kavitace ultrazvukem). Na základě těchto skutečností byly vyrobeny nanokompozity obou pryskyřic, které obsahovaly nanočástice v definovaném množství (0,75 hm.%, 1 hm. %, 1,25 hm. %).

Na Obr. 6.10 můžeme pozorovat vliv jednotlivých plnění na průběh absorpční charakteristiky a výsledný vodivostní proud nanokompozitů. Z hlediska pryskyřice UP3 vidíme, že 1,25 hm. % mělo vliv na zvýšení vodivostního proudu. Dle výsledků prezentovaných v Tab. 6.6 došlo také ke snížení vnitřní rezistivity nanokompozitu s tímto plněním. U pryskyřice UP3 bylo potvrzené 1 hm. % jako plnění, které nejpozitivněji ovlivnilo absorpční parametry (UP3\_1 -  $7,20 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ ). U pryskyřice UP1 měla všechna plnění pozitivní vliv. Z hlediska absorpčních parametrů bylo vyhodnoceno plnění 0,75 hm % jako nejlepší. Hned za ním bylo plnění 1 hm. %, u kterého se vnitřní rezistivita lišila jen o 15 % (UP1\_075 -  $3,03 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ , UP1\_1 -  $2,57 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ ). Polarizační indexy, které ukazují rychlost ustálení proudu po připojení napájení, vykazují výborné hodnoty pro všechny sady vzorků.

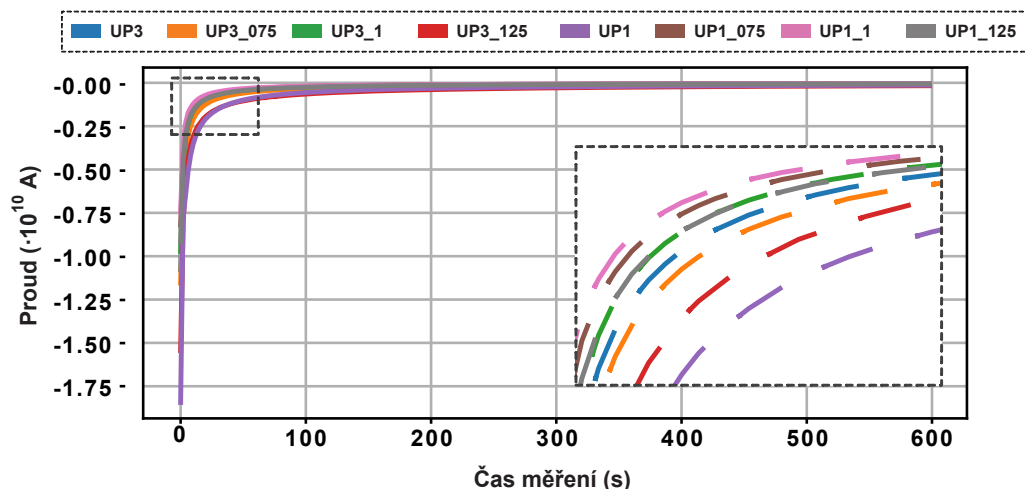


Obrázek 6.10: Absorpční charakteristiky diagnostikovaných nanokompozitů

Tabulka 6.6: Průměrné hodnoty parametrů absorpční a resorpční charakteristiky nanokompozitů

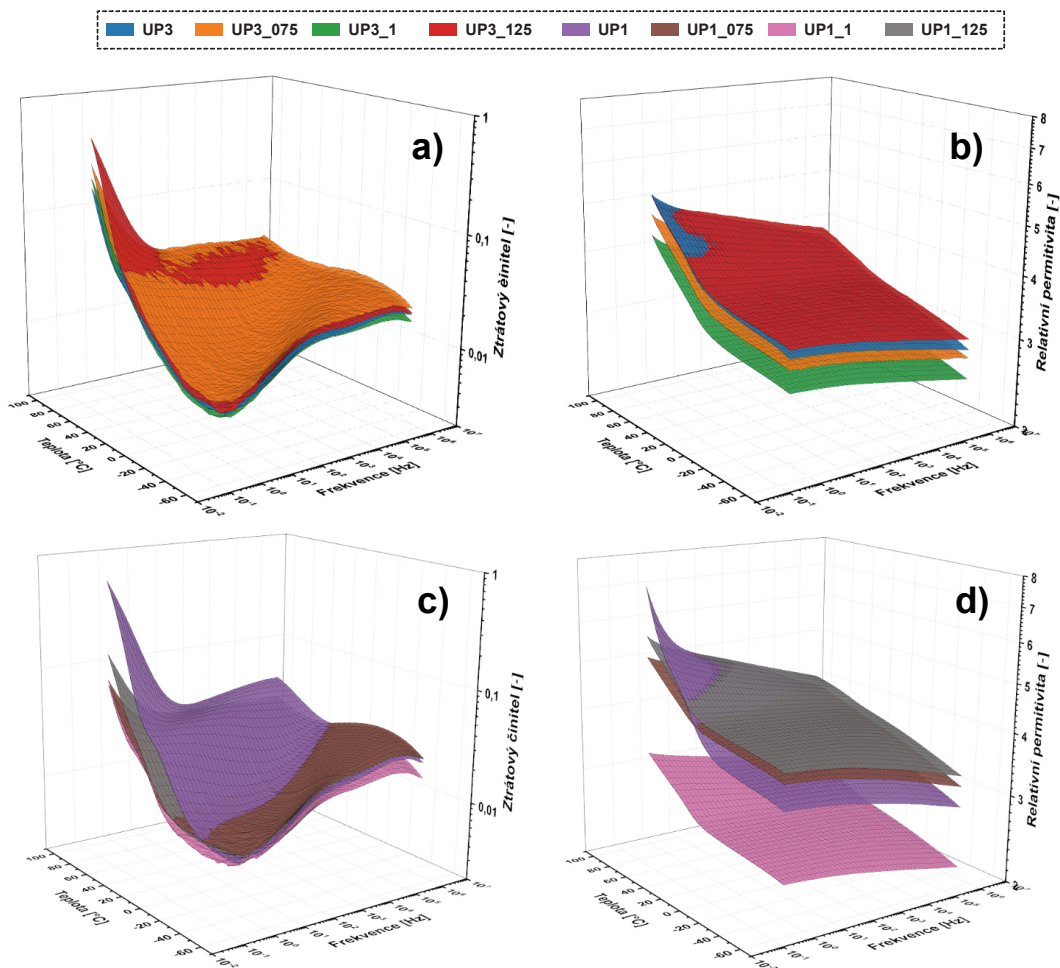
Parametry	UP3	UP3_075	UP3_1	UP3_125	UP1	UP1_075	UP1_1	UP1_125
$\rho_v [ \cdot 10^{15} \Omega \cdot m ]$	1,91	2,16	<b>7,20</b>	1,21	0,72	<b>3,03</b>	2,57	1,96
$PI_1$	2,9	2,9	<b>3,2</b>	2,7	2,7	<b>2,9</b>	2,8	2,8
$PI_{10}$	4,7	5,2	<b>6,9</b>	4,1	3,7	<b>4,9</b>	4,2	4,2
AURC [ $\cdot 10^{-10}$ ]	15,04	17,87	<b>12,55</b>	31,4	29,2	11,06	<b>10,06</b>	13,27

Z hlediska resorpčních charakteristik, viditelných na Obr. 6.11, je nejlépe hodnocena kombinace pryskyřice UP1 a 1 hm. % nanočástic. Tato skutečnost je patrná z charakteristiky i z parametru AURC, který lze vidět v Tab. 6.6. Pryskyřice UP3 je nejlépe hodnocena v kombinaci s 1 hm. %. Nejhůře hodnocenou sadou byla čistá pryskyřice UP1. Opět lze vidět negativní vliv ostatních plnění pryskyřice UP3.



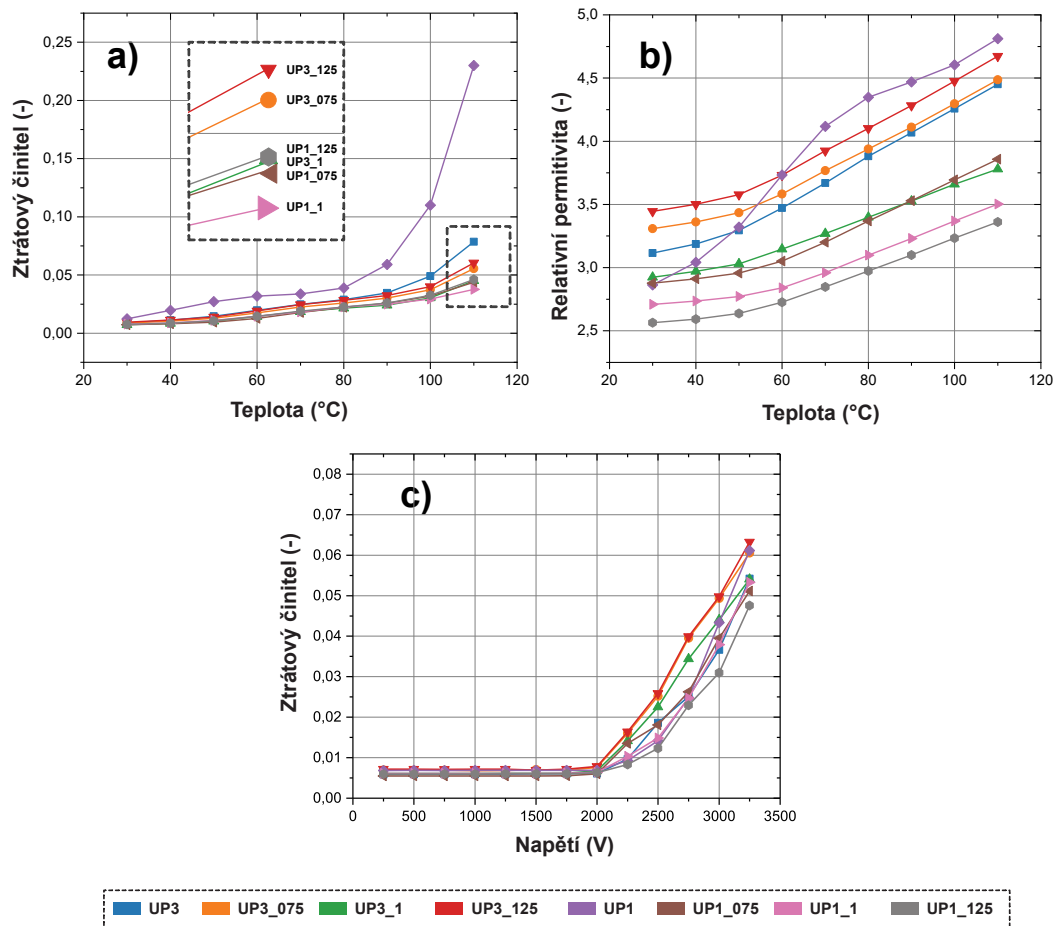
Obrázek 6.11: Resorpční charakteristiky diagnostikovaných nanokompozitů

Kombinovaná teplotní a frekvenční závislost ztrátového činitele byla měřena v rozsahu  $-50^{\circ}\text{C}$  až  $90^{\circ}\text{C}$  a ve frekvenčním rozsahu  $10^{-1}$  Hz až  $10^6$  Hz. Souhrnné 3D grafy této závislosti lze vidět na Obr. 6.12. Pryskyřice UP3 z hlediska frekvenční závislosti, vykazuje nejlepší parametry v kombinaci s 1 hm. %. U ostatních plnění můžeme pozorovat vyšší tepelnou závislost ztrátového činitele při nižších frekvencích. Z měření relativní permitivity je viditelné zlepšení u 0,75 hm. % a 1 hm. %. U plnění 1,25 hm. % je viditelné zhoršení, ovšem závislost kopíruje ostatní plnění. Znatelného zlepšení došlo u pryskyřice UP1 a to především u plnění 1 hm. %. Nejvíce je viditelné zlepšení tepelné stability ztrátového činitele i relativní permitivity oproti čisté pryskyřici.



Obrázek 6.12: Závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě a frekvenci nanokompozitů s UP3. Závislosti ztrátového činitele (c) a relativní permitivity (d) na teplotě a frekvenci nanokompozitů s UP1.

Naměřené hodnoty ztrátového činitele za vyššího napětí (1 kV, 50 Hz) korelují s výsledky spektroskopických zkoušek. Z hlediska ztrátového činitele nanokompozitů s UP3, Obr. 6.13 a) a Tab. 6.7, vidíme pozitivní odezvu při plnění 1 hm. %. U nanokompozitů s pryskyřicí UP1 je viditelné výrazné zlepšení tepelné stability ztrátového činitele. Z hlediska relativní permitivity je opět plnění 1 hm. % výrazně lepší, viz. 6.13 b). Můžeme konstatovat, že po použití nanočástic v pryskyřici UP1 bylo dosaženo vylepšení parametrů pryskyřice minimálně na úroveň čisté pryskyřice UP3. UP1 s 1 hm. % je z hlediska relativní permitivity lepší než plnění 0,75 hm. % (. Z hlediska ztrátového činitele má lepší tepelnou stabilitu oproti plnění 0,75 hm. %. V rámci měření napěťové závislosti můžeme vyvozovat podobné závěry. Jasně zde dominují nanokompozity s pryskyřicí UP1. Při aplikaci vyššího napětí (nad 2 kV), vykazuje lepší ztrátový číselník nanokompozit s plněním 1,25 hm. %.

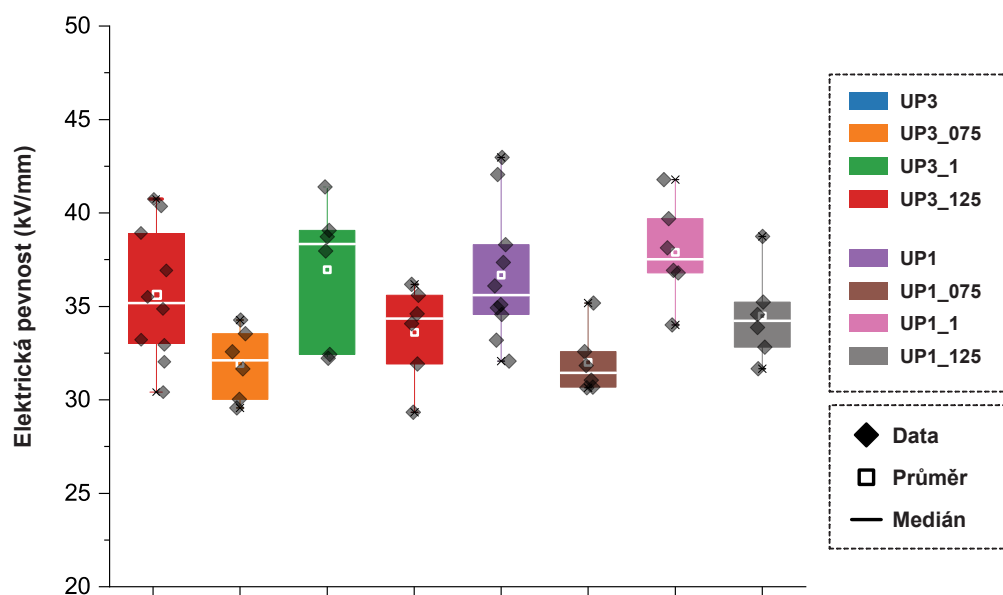


Obrázek 6.13: Grafy závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě při 1 kV a 50 Hz. Dále závislost na napětí (c) při laboratorní teplotě a frekvenci 50 Hz

Tabulka 6.7: Průměrné hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity

Parametry	UP3	UP3_075	UP3_1	UP3_125	UP1	UP1_075	UP1_1	UP1_125
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 30 °C]	8,75	8,83	<b>7,24</b>	9,48	12,4	<b>7,27</b>	7,82	7,61
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 60 °C]	19,6	22,6	<b>14,32</b>	19,2	31,8	<b>12,78</b>	13,86	14,62
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 90 °C]	34,6	30,19	<b>24,15</b>	32,36	59,1	25,83	<b>24,68</b>	25,92
$\epsilon_r$ [při 30 °C]	3,12	3,30	<b>2,92</b>	3,44	2,86	2,88	<b>2,71</b>	2,56
$\epsilon_r$ [při 60 °C]	3,47	3,58	<b>3,15</b>	3,73	3,73	3,05	<b>2,84</b>	2,73
$\epsilon_r$ [při 90 °C]	4,07	4,11	<b>3,53</b>	4,28	4,47	3,53	<b>3,23</b>	3,10
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , 0,5 kV]	<b>5,9</b>	6,91	6,11	7,17	6,86	<b>5,47</b>	6,12	5,96
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , 2,5 kV]	<b>18,64</b>	25,22	22,52	25,89	14,21	14,21	14,89	<b>12,34</b>

Ze zjištěných hodnot elektrické pevnosti, prezentovaných na Obr. 6.14 a v Tab. 6.8, vidíme, že všechna dodatečná plnění měla spíše negativní vliv. U všech plnění, kromě UP3\_1, lze vidět redukci směrodatné odchylky a variačního koeficientu. Z hlediska mediánu, jsou plnění s 1 hm. % nejlepší a to u obou pryskyřic. Je tedy vidět, že toto plnění je při zvolené přípravě rovnoměrně dispergované v pryskyřici a tím má vliv na rovnoměrnou tvorbu elektrického stromečku. Plnění 0,75 hm. % a 1,25 hm. % mají výrazněji nižší elektrickou pevnost (až o 3 kV/mm oproti čistým pryskyřicím). Toto snížení je pravděpodobně způsobeno většími aglomeráty v místě průrazu, které výrazně deformovaly intenzitu elektrického pole.



Obrázek 6.14: Elektrická pevnost jednotlivých sad nanokompozitů

Tabulka 6.8: Statistické hodnoty měření elektrické pevnosti nanokompozitů

Parametry	UP3	UP3_075	UP3_1	UP3_125	UP1	UP1_075	UP1_1	UP1_125
Minimum [kV/mm]	31,05	29,54	<b>32,22</b>	28,82	32,07	30,64	<b>34,12</b>	31,66
Maximum [kV/mm]	<b>42,03</b>	34,24	41,39	35,58	<b>42,97</b>	35,19	41,78	38,74
Průměrná hodnota [kV/mm]	35,85	31,91	<b>36,96</b>	33,05	36,66	31,99	<b>37,88</b>	34,48
Medián [kV/mm]	35,39	32,09	<b>38,34</b>	33,76	35,60	31,44	<b>37,53</b>	34,22
Směrodatná odchylka [kV/mm]	3,85	<b>1,88</b>	3,77	2,54	3,58	<b>1,73</b>	2,67	2,44
Variační koeficient [%]	10,7	<b>5,9</b>	10,2	7,6	9,8	<b>5,4</b>	7	7,1

## 6.5 Shrnutí experimentu

V rámci tohoto experimentu bylo cílem zjistit vhodný proces začlenění nanočástic do polyester-imidové pryskyřice. Následně také jejich množství, a to pro co nejpozitivnější vliv na výsledné parametry materiálu. Dále bylo nutné zhodnotit použité polyester-imidové pryskyřice a zvolit jednu kombinaci pro další fázi experimentu. Na základě představených výsledků je patrné, že proces začlenění nanočástic výrazně ovlivnilo přidání ultrazvuku, kdy došlo k rozbití nanočásticových aglomerátů v pryskyřici. Toto je patrné i na pořízených snímcích pomocí SEM. Díky tomu bylo možné zredukovat čas přípravy vzorků o několik hodin. Z výsledků první části je patrné, že optimální proces pro obě pryskyřice se skládá ze **4 hodin mechanického míchání, 30 minut míchání při aplikaci ultrazvuku** a přibližně **3 hodin vakuování**. V rámci výroby bylo patrné, že **aplikace ultrazvuku** měla pozitivní vliv i na odvedení vzduchových bublin. Tím došlo k další **redukci doby vakuování o hodinu**. Z tohoto důvodu byl zvolen tento proces pro další část experimentu.

Na základě výsledků druhé části je patrné, že nanočástice výrazněji modifikují vlastnosti právě u pryskyřice UP1 (Elan-protect® UP 142), kdy dochází k zlepšení tepelné závislosti ztrátového činitele a relativní permitivity. Pravděpodobně je tento výrazný vliv nanočástic způsoben samotnou pryskyřicí, která má nízkou viskozitu. Vnitřní tření je tedy nízké, čímž dochází ke snadnější a homogennější disperzi nanočástic. Z hlediska množství nanočástic bylo potvrzeno, že nejpozitivněji ovlivňují parametry nanočástice při plnění 1 hm.% (u obou pryskyřic). Výrazněji je toto patrné u pryskyřice UP1, kde sada UP1\_1 vykazovala změnu elektrické pevnosti o 5 % (UP3\_1 o 8 %), ztrátového činitele o 56 % (UP3\_1 o 26 %) a vnitřní rezistivity o 348 % (UP3\_1 o 276 %), oproti nemodifikované pryskyřici. Díky přidání nanočástic do UP1 bylo možné se přiblížit parametrům pryskyřice UP3 a to při zachování specifických vlastností pryskyřice UP1 (nízká viskozita, krátká doba vytvrzování atd.). U pryskyřice UP3 vyšší plnění mělo za následek zhoršení parametrů. Za přispění vyšší viskozity samotné pryskyřice je patrná tvorba aglomerátů nanočástic, které jsou zde jako výrazné nehomogenity, zanášející nežádoucí pomalé polarizace a vodivost.

Pro další fázi byla zvolena kombinace **pryskyřice Elan-protect® UP 142 s 1 hm.% nanočástic SiO<sub>2</sub>** (sada UP1\_1). Tato pryskyřice byla tedy zvolena primárně na základě svých přirozených vlastností (nízká toxicita, nízká viskozita při pokojové teplotě, velice krátká doba vytvrzování) a potvrzeného pozitivního vlivu nanočástic na její vlastnosti (tepelná stabilita parametrů, viz. Obr. 6.13 a) a b)).

# Kapitola 7

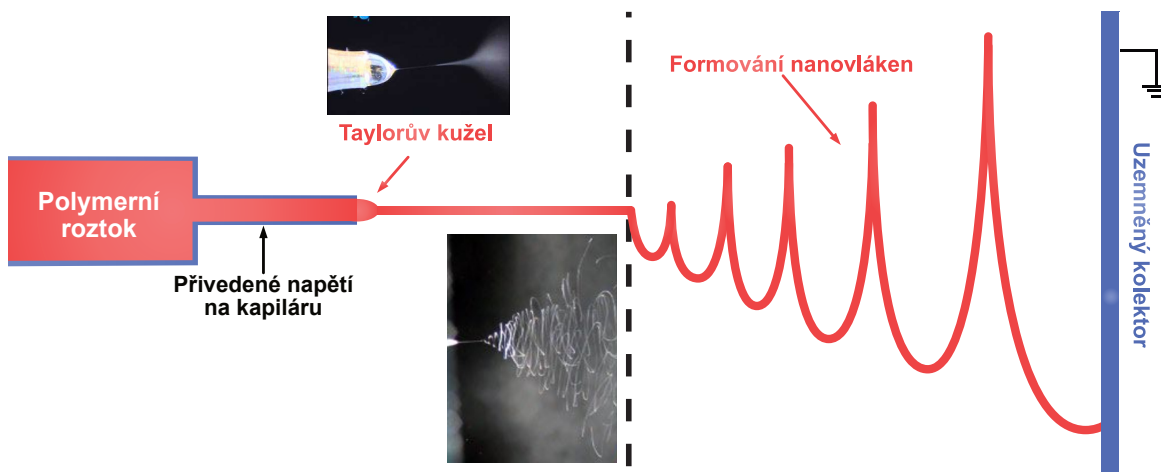
## Kompozitní materiál s nanovláčenným polymerním plnivem

Tato část disertační práce se zabývá finálním experimentem. Ten měl za cíl aplikovat nanovláčennou polymerní složku do vybrané kombinace pryskyřice a množství nanočástic, která vzešla z experimentu v kap. 6. Tou kombinací byla pryskyřice UP1 (Elan-protect® UP 142) a 1 hm. % nanočástic SiO<sub>2</sub>. Vlastnosti kombinace nanočástic a nanovláčků byla poté porovnána s kombinací nanočástic a fóliového plniva. Následně byl vyroben finální kompozitní materiál složený z pryskyřice UP1, 1 hm. % nanočástic SiO<sub>2</sub>, polyamidových nanovláčků a fólie, který má potenciál nahradit běžné elektroizolační kompozitní materiály.

Polymerní vláčenná plniva, rozebraná v kap. 1.4.2 *Materiály využívané jako plnivo kompozitních materiálů*, jsou druhem plniva, který má tvar podlouhlého vláčka. Z hlediska polymerních nanovláčků mají vláčka průměr v řádu nanometrů. Nejčastěji se setkáme s nanovláčkami, která mají průměr přibližně 100 nm. Tato nanovláčka se nejčastěji připravují tzv. elektrospinningovou metodou rozvláčkování (Electrospinning). Je to nejjednodušší, nejpřímochařejší a nejlevnější proces výroby nanovláčků a mikrovláčků ve velmi krátké době a s minimálními investicemi. Obecně se elektrospinning používá k výrobě submikro-nových a nanometrických vláčků s velkou plochou povrchu. Tato vláčka mají výrazně lepší fyzikální vlastnosti (např. mechanické, magnetické, elektrické, optické a tepelné) než běžná vláčka větších rozměrů. Při elektrospinningu vznikne elektricky nabitý proud polymerního roztoku, kdy je přivedeno napětí na jehlu v které je tento roztok umístěn. Proti elektrodou je uzemněný kolektor. Roztok je vypuzen z kapiláry a s další rostoucí intenzitou se kulovitý tvar roztoku na jejím hrotu prodlouží do kónického tvaru (Taylorův kužel). Když intenzita elektrostatického pole překoná povrchové napětí polymerního roztoku, vyrazí z jehly tryska roztoku, která se následně ve tvaru piruety pohybuje směrem ke kolektoru. Ohybovou nestabilitou dochází k prodlužování vláčků a ke snižování jejich průměru až do řádu nanometrů. Následné odpařování rozpouštědla má za následek vznik nabitého

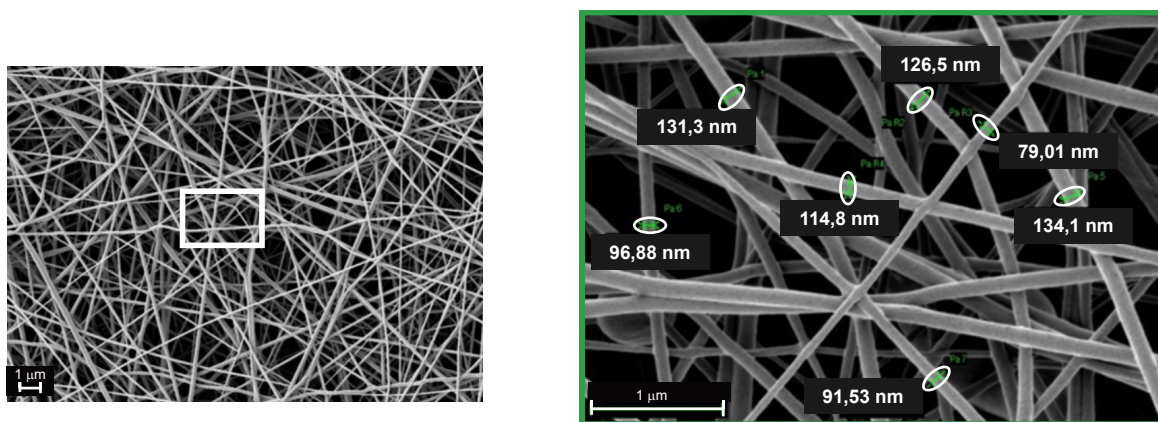


polymerního vlákna. To dopadá na kolektor, kde tvoří propojenou a nepravidelnou síť. Ilustraci procesu elektrostatického rozvlákňování lze vidět a Obr. 7.1. [64]



Obrázek 7.1: Ilustrace tvorby nanovláken pomocí elektrospiningu. [64]

Pro použití ve vysokonapěťové technice jsou nanovláčenné netkanné textilie vhodné díky své struktuře. Oproti běžným skleněným tkaninám mají menší průměr vláken a tím vyplňují rovnoměrněji prostor v pryskyřici. Díky tomu by neměly představovat nerovnoměrné a výrazné nehomogenity, které způsobují zhoršení parametrů výsledného kompozitu. V rámci tohoto experimentu byla použita netkaná nanotextilie, která byla připravena metodou elektrospiningu z roztoku polyamidu (PA6) firmou Nanopharma a.s. Tato netkaná nanotextilie byla ve výsledné podobě o hustotě  $4,6 \text{ g/m}^2$  a jednotlivá vlákna měla průměr přibližně  $100 \text{ nm}$ , viz. Obr. 7.2.



Obrázek 7.2: SEM snímek struktury PA6 nanovláken a přiblížený pohled s označenými průměry vláken. (převzato z [64])

Jelikož je důležité zamezit vlivu samotné pryskyřice a vyřešit pouhý vliv nanovláknité složky na parametry kompozitu, byla do experimentu přidána další, referenční nosná složka. Ta byla ze stejného materiálu (PA6), ovšem zpracována do podoby fólie. Byla dodána firmou Goodfellow Cambridge Ltd. a tloušťka této fólie byla 0,015 mm. Byla vybrána tato velice nízká tloušťka z důvodu přiblížení se k tloušťce použité nanotextilie, kdy byl řešen primárně vliv rozdílu ve struktuře plošného plniva (nanovláknna oproti fólii) na výsledné parametry. Polyamidová fólie byla poté použita jako složka konečného nanokompozitu vylepšující mechanické vlastnosti.

## 7.1 Popis experimentu

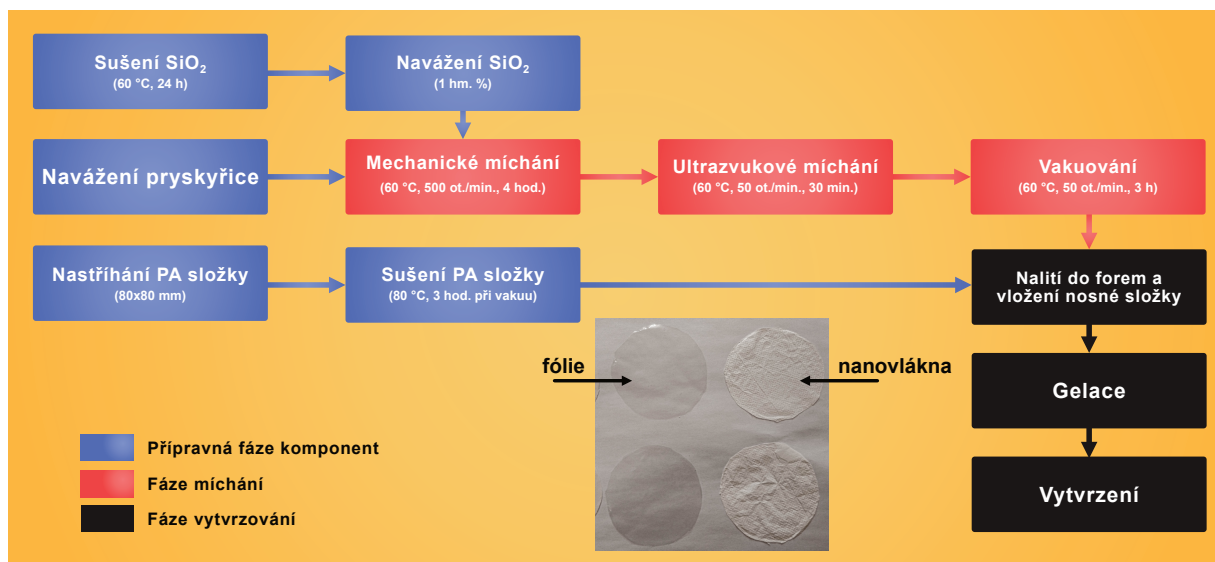
V rámci tohoto experimentu byly vyrobeny vzorky polyester-imidových pryskyřic, které byly modifikovány pomocí 1 hm. % nanočástic  $\text{SiO}_2$  AEROSIL R 974. Dále byla přidána vybraná nosná složka. Cílem tohoto experimentu bylo zhodnotit využití polymerní nanovláknenné nosné složky pro použití v elektroizolačním průmyslu a porovnat jej s jinou, konvenční nosnou složku. Dále tyto dvě složky v kombinaci použít pro finální kompozitní materiál. Výstupem tohoto experimentu a celé této disertační práce je nový komplexní kompozitní materiál, který je vhodný pro použití v elektroizolačních aplikacích. Tento komplexní kompozitní materiál kombinuje vlastnosti nanosložek, které mají pozitivní vliv na jeho parametry.

## 7.2 Popis zkoumaných sad a jejich výroba

Pro tento experiment byly vyrobeny sady nanokompozitů o počtu 5 vzorků na sadu a rozměrech 100x100x1 mm. Dále byly vyrobeny vzorky pro spektroskopické zkoušky o rozměrech 30x30x1 mm. Byly nařezány malé vzorky pro termogravimetrické testy (TGA) a pro měření dynamické mechanické analýzy (DMA). Složení sad vzorků a jejich pojmenování bylo následující:

- **UP1** - Elan-protect® UP 142
- **UP1S** - Elan-protect® UP 142 + 1 hm. %  $\text{SiO}_2$
- **UP1SPAF** - Elan-protect® UP 142 + 1 hm. %  $\text{SiO}_2$  + PA fólie
- **UP1SPAN** - Elan-protect® UP 142 + 1 hm. %  $\text{SiO}_2$  + PA nanovláknna
- **UP1SPANF** - Elan-protect® UP 142 + 1 hm. %  $\text{SiO}_2$  + PA nanovláknna + PA fólie

Proces začlenění nanočástic byl zvolen na základě předchozího experimentu. Ten zahrnoval 4 hodiny mechanického míchání, 30 minut kavitace pomocí ultrazvuku a 3 hodiny vakuování. Postup samotné výroby sad je shodný s postupem popsáním v kap. 6.2 *Popis výroby vzorků*. Navíc je do postupu přidáno začlenění nosné složky. Aktualizovaný proces výroby lze vidět na Obr. 7.3.



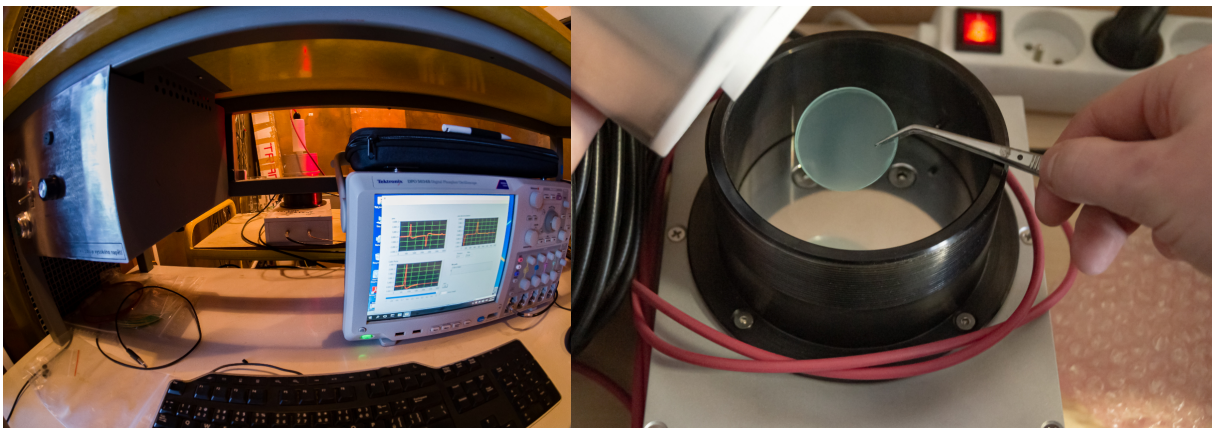
Obrázek 7.3: Proces výroby nanokompozitů, zahrnující nosné složky.

## 7.3 Použité diagnostické metody

Pro obě části byly využity totožné diagnostické metody jako v případě prvního experimentu. Tyto metody jsou diskutované v kap. 5.3 *Použité diagnostické metody*. Byly analyzovány absorpční a resorpční charakteristiky, ztrátový činitel v závislosti na frekvenci, teplotě a napětí. Dále také elektrická pevnost. Oproti zmíněným metodám byly zahrnuty strukturální analýzy a mechanické zkoušky. Dále byla zahrnuta analýza prostorového náboje metodou PEA.

**Pulzní elektroakustickou analýzu (PEA)** lze použít pro měření prostorového náboje ve stejnosměrném nebo střídavém poli. Metoda PEA je nedestruktivní technika pro profilování akumulace prostorového náboje v polymerních materiálech. Na vzorek materiálu umístěný mezi dvěma elektrodami se aplikuje série vysokonapěťových pulzů s velmi krátkou dobou trvání. Každý pulz vyvolá elektrickou sílu, která přemístí vnitřní náboje. Tímto dojde ke generování akustické vlny, která je úměrná rozložení prostorového náboje. Tyto

vlny jsou poté detekovány piezoelektrickým snímačem, kde jsou převedeny na elektrický signál.



Obrázek 7.4: Měřicí přístroj PEA.

**Simultánní termická analýza (STA)** je měření, při kterém dochází k ohřevu vzorku a následně se zaznamenává signál odpovídající váhové změně vzorku (Termogravimetrická analýza - TGA). Zároveň je zaznamenáván signál sledující tepelný tok (Diferenční skenovací kalorimetrie - DSC). Výhodou je, že tato měření jsou prováděná najednou, na jednom vzorku a za stejných měřicích podmínek. Metoda poskytuje informace o fázových přeměnách tuhých látek, které jsou doprovázeny pohlcováním nebo uvolňováním tepla. DSC metoda se využívá převážně pro určení teploty tání, teploty skelného přechodu a krystalizace, případně k analýze krystalinity materiálů.

**Dynamická mechanická analýza (DMA)** slouží pro sledování chování materiálu, které je vystavené periodicky působící síle. To je navíc kombinováno s teplotním působením. Z této metody získáme primárně tři veličiny. Elastický modul (Storage modulus), Ztrátový modul (Loss modulus) a Ztrátový činitel ( $\tan \delta$ ). Využitý přístroj lze vidět na Obr. 7.5.



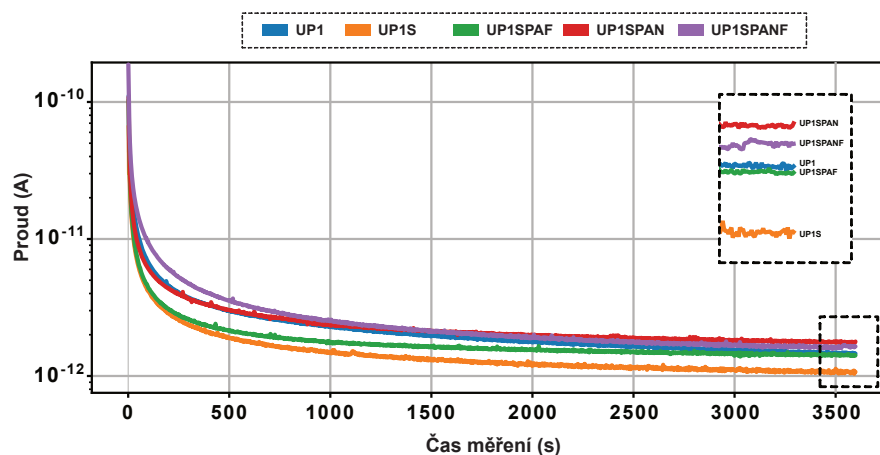
Obrázek 7.5: Přístroj TA Instruments DMA Q800 pro měření DMA.

## 7.4 Výsledky experimentu

Přípravené vzorky pryskyřic byly kondicionovány v laboratoři po dobu 24 hodin. Následně byla provedena diagnostika jednotlivých parametrů. Z měření absorpčních charakteristik, které jsou prezentovány na Obr. 7.6 a Tab. 7.1, můžeme konstatovat, že začlenění plošného plniva mělo negativní vliv na hodnotu vnitřní rezistivity a zbytkového vodivostního proudu. To platí primárně pro sadu UP1SPAN a kombinaci UP1SPANF. Hodnota vnitřní rezistivity sady UP1SPAN ( $4,4 \cdot 10^{14} \Omega \cdot m$ ), i přes výraznou nehomogenitu přidanou do pryskyřice, není výrazně horší oproti ostatním sadám. Tato skutečnost platí i pro finální kompozitní materiál UP1SPANF ( $6,1 \cdot 10^{14} \Omega \cdot m$ ). Na základě výsledků absorpčních charakteristik je patrné, že i přes to, že byly do pryskyřice vloženy kombinace více složek (sada UP1SPANF), které představují výrazné nehomogenity, nedošlo k patrnému zhoršení jeho parametrů. Toto lze vyvodit i z hodnot polarizačních indexů, kde se minutové polarizační indexy výrazně neliší. Z hlediska desetiminutového polarizačního indexu jsou již patrné odlišnosti jednotlivých sad (UP1 - 3,57; UP1SPAN - 2,95), kde nejlepší polarizační index vykazuje finální kompozit UP1SPANF (4,32).

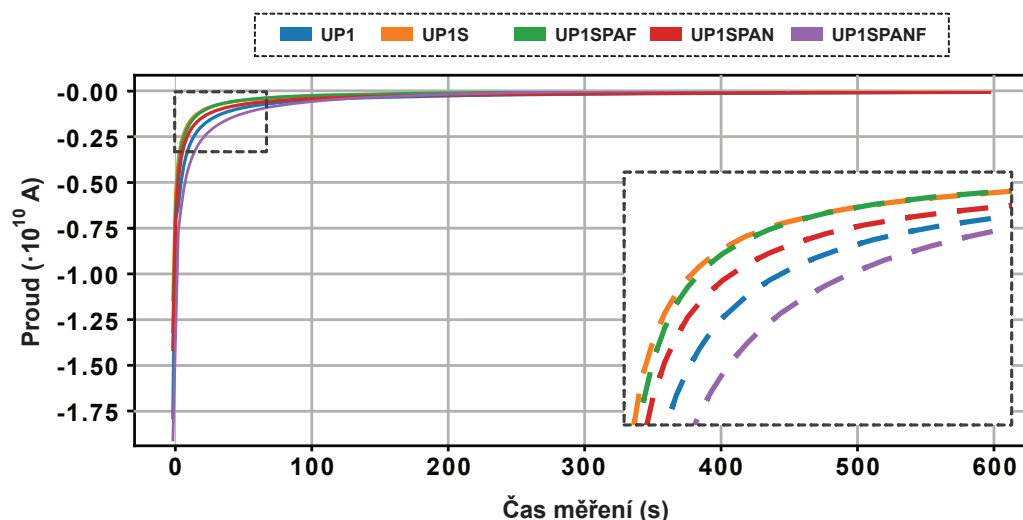
Tabulka 7.1: Průměrné hodnoty parametrů získaných z absorpčních a resorpčních charakteristik.

Parametry	UP1	UP1S	UP1SPAF	UP1SPAN	UP1SPANF
$\rho_v [ \cdot 10^{15} \Omega \cdot m ]$	<b>0,59</b>	<b>1,17</b>	0,63	0,44	0,61
$PI_1$	2,68	2,64	<b>2,70</b>	<b>2,44</b>	2,49
$PI_{10}$	3,57	3,89	3,12	<b>2,95</b>	<b>4,32</b>
$AURC [ \cdot 10^{-10} ]$	30,27	<b>18,03</b>	18,13	25,52	<b>35,64</b>



Obrázek 7.6: Absorpční charakteristiky měřených nanokompozitů.

Z resorpčních charakteristik, prezentovaných na Obr. 7.7, je patrné, že k depolarizaci dochází nejrychleji u sad UP1S a UP1SPAF (čím nižší je parametr AURC, tím rychleji dochází k depolarizaci). U sady obsahující nanovláknna (sada UP1SPAN) je opět patrné zlepšení oproti čisté pryskyřici (UP1). Lze tedy konstatovat, že přidáním nanočástic opět došlo k rychlejší depolarizaci. Ovšem přidáním plošného plniva, došlo k opětovnému zlepšení, ale v menším měřítku. U polymerní fólie (UP1SPAF) je toto zlepšení patrnější. U kombinované sady UP1SPANF došlo ke zhoršení AURC (UP1 -  $30,27 \cdot 10^{-10}$ ; UP1SPANF -  $35,64 \cdot 10^{-10}$ ). I přes obsah dvou plošných plniv, není toto zhoršení nijak výrazné.

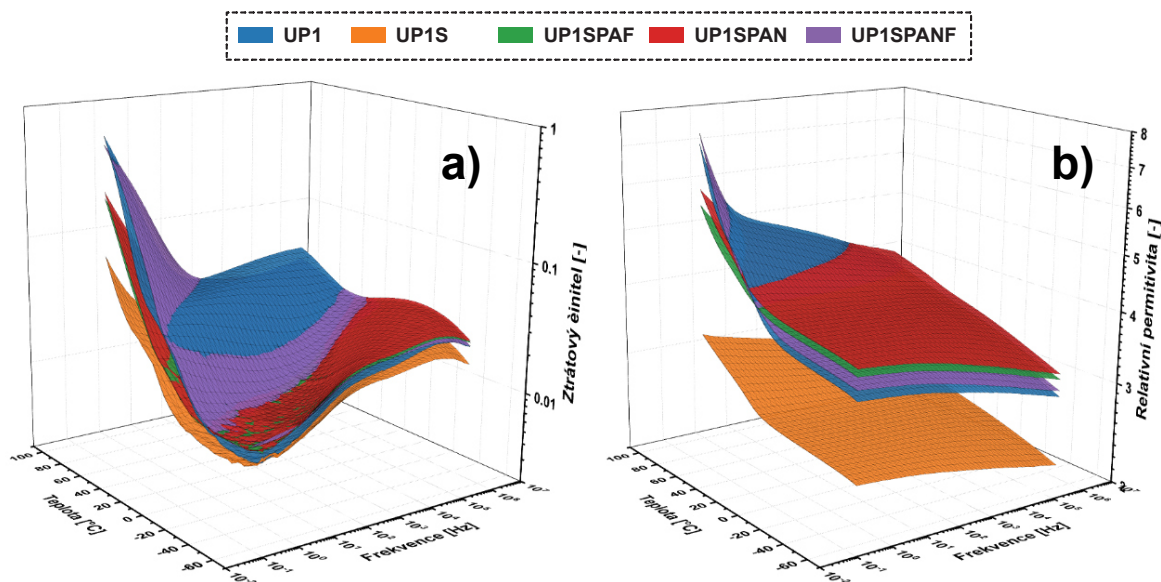


Obrázek 7.7: Resorpční charakteristiky měřených nanokompozitů.

Kombinovaná teplotní a frekvenční závislost ztrátového činitele byla měřena v rozsahu  $-50^{\circ}\text{C}$  až  $90^{\circ}\text{C}$  a ve frekvenčním rozsahu  $10^{-1}$  Hz až  $10^6$  Hz. Souhrnné 3D grafy této závislosti lze vidět na Obr. 7.8. Je patrné, že při použití plošných plniv dochází ke zvýšení ztrátového činitele v celém frekvenčním rozsahu. Při teplotách vyšších než  $0^{\circ}\text{C}$  je vidět, že tento trend je opačný a dochází tedy ke snížení ztrátového činitele v celém frekvenčním rozsahu. Je tedy patrný vliv kombinace plošného plniva a nanočástic. Z hlediska relativní permitivity je opět vidět patrný vliv při využití plošného plniva. Zhoršení sad UP1SPAF a UP1SPAN oproti sadě UP1S je patrně způsoben kombinací plošného plniva a aglomerací nanočástic. Sada UP1SPANF vykazuje nejlepší frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity (viz. Příloha B: Frekvenční charakteristiky) ze všech sad v rámci záporných teplot. Následně je vidět výrazný vliv tepelného pohybu nosičů náboje a to především při frekvencích nižších než  $10^2$ . V rámci přílohy A (*Aplikace pro analýzu Cole-*

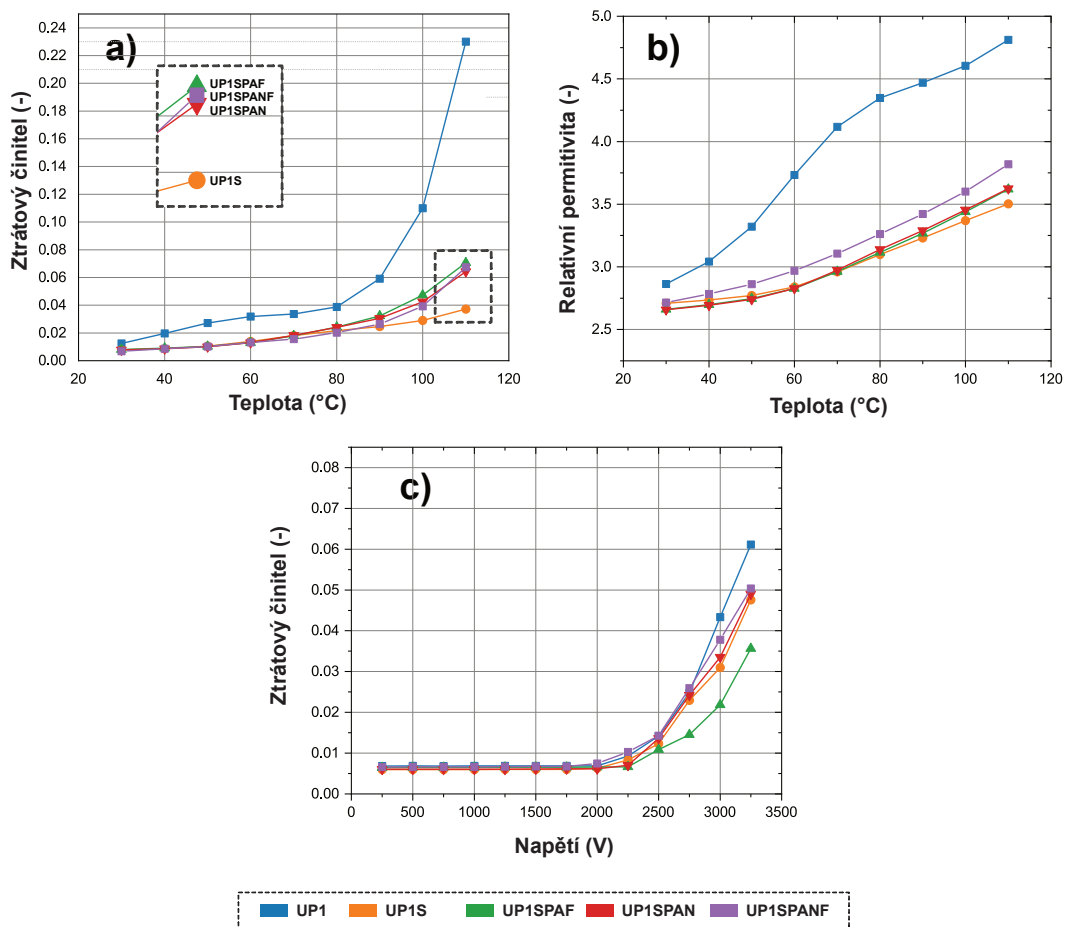


Cole diagramu) jsou představeny fitované verze Cole-Cole diagramů jednotlivých sad. Z výsledků vyplývá, že všechny materiály vykazují přítomnost více relaxačních jevů.



Obrázek 7.8: Závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě a frekvenci nanokompozitů.

Výsledky měření ztrátového činitele a relativní permitivity za vyššího napětí, prezentované na Obr. 7.9 a Tab. 7.2, korelují s výsledky prezentovanými v rámci širokopásmové spektroskopie (BDS). Z hlediska tepelné závislosti ztrátového činitele je viditelný vliv přidání plošných plniv. Sady s nanovláknem vykazují lepší hodnoty ztrátového činitele oproti sadě obsahující fólii jak při teplotě 30 °C (UP1SPAN -  $7,71 \cdot 10^{-3}$ ; UP1SPAF -  $8,2 \cdot 10^{-3}$ ), tak 60 °C (UP1SPAN -  $13,01 \cdot 10^{-3}$ ; UP1SPAF -  $13,05 \cdot 10^{-3}$ ). Finální kompozit UP1SPANF vykazuje výborné hodnoty ztrátového činitele (30 °C -  $6,73 \cdot 10^{-3}$ ; 60 °C -  $13,2 \cdot 10^{-3}$ ). Z hlediska relativní permitivity je patrný rozdíl oproti výsledkům z BDS, kde nedošlo k výrazné změně oproti sadě UP1S. Z výsledků napěťové závislosti ztrátového činitele je patrné, že do napětí 2,5 kV nejsou hodnoty nijak rozdílné. Od 2,5 kV je výrazně lepší sada UP1SPAF oproti UP1SPAN (UP1SPAN při 3 kV -  $33,55 \cdot 10^{-3}$ ; UP1SPAF při 3 kV -  $21,83 \cdot 10^{-3}$ ).



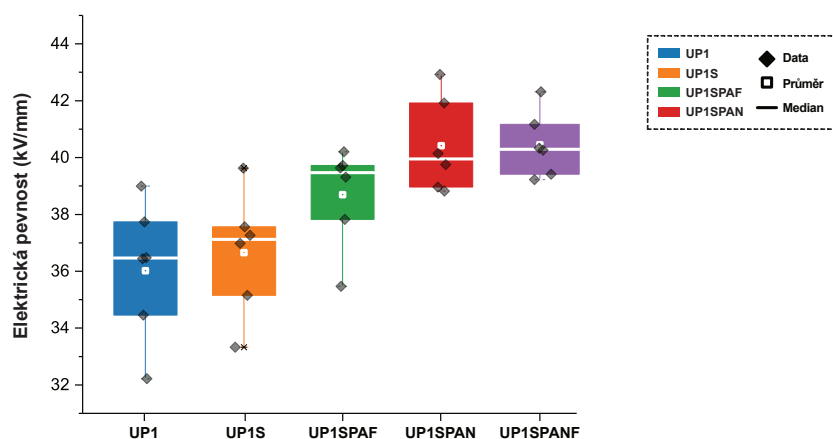
Obrázek 7.9: Grafy závislosti ztrátového čísel (a) a relativní permittivity (b) na teplotě při 1 kV a 50 Hz. Dále závislost na napětí (c) při laboratorní teplotě a frekvenci 50 Hz.

Tabulka 7.2: Průměrné hodnoty ztrátového čísel a relativní permittivity.

Parametry	UP1	UP1S	UP1SPAF	UP1SPAN	UP1SPANF
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 30 °C]	12,60	8,12	8,2	7,71	6,73
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 60 °C]	30,18	13,86	13,05	13,01	13,2
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 90 °C]	59,1	24,68	32,30	30,50	26,4
$\epsilon_r$ [při 30 °C]	2,86	2,71	2,66	2,65	2,7
$\epsilon_r$ [při 60 °C]	3,73	2,84	2,83	2,82	2,97
$\epsilon_r$ [při 90 °C]	4,47	3,23	3,27	3,29	3,42
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , 0,5 kV]	6,86	5,96	6,47	6,05	6,62
$\text{tg}\delta$ [ $\cdot 10^{-3}$ , 2,5 kV]	14,21	12,34	10,89	13,61	14,26



Základní důvod využití plošných plniv je zlepšení elektrické pevnosti materiálu. Na základě výsledků prezentovaných v Obr. 7.10 a Tab. 7.3 je patrné, že obě použitá plniva splnila tento účel. Výrazně je elektrická pevnost zvýšená přidáním nanovláken. Z hlediska mediánu jsou sady UP1SPAN a UP1SPAF srovnatelné (39,95 kV/mm a 39,48 kV/mm). Z hlediska průměrné hodnoty je již UP1SPAN výrazněji lepší, a to o 3 kV/mm. Na základě Tab. 7.3 je patrné, že UP1SPAN je lepší ve všech sledovaných parametrech. Nanovláknata tedy mají tendenci zpomalovat postup elektrického stromečku, a to díky rozprostřeným vláknům v pryskyřici, která mají tendenci jej směřovat po svém povrchu. Na tento jev poukazuje publikace [65]. Fólie je naopak celistvým plnivem, kterým stromeček postupuje přímo. Při porovnání těchto kompozitů s finální sadou UP1SPANF je patrné, že tato sada vykazuje nejlepší hodnoty elektrické pevnosti (Medián - 40,3 kV/mm, Variační koeficient - 2,85 %)

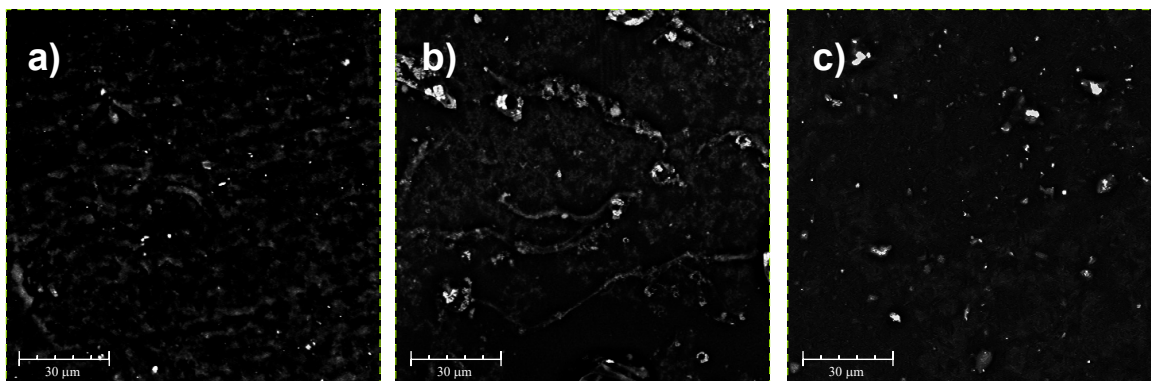


Obrázek 7.10: Elektrická pevnost jednotlivých sad nanokompozitů

Tabulka 7.3: Statistické hodnoty měření elektrické pevnosti nanokompozitů.

Parametry	UP1	UP1S	UP1SPAF	UP1SPAN	UP1SPANF
Minimum [kV/mm]	<b>32,21</b>	33,32	35,47	38,83	<b>39,23</b>
Maximum [kV/mm]	<b>39,01</b>	39,64	40,22	<b>42,94</b>	42,33
Průměrná hodnota [kV/mm]	<b>36,06</b>	36,65	38,70	40,43	<b>40,46</b>
Medián [kV/mm]	<b>36,47</b>	37,13	39,48	39,95	<b>40,30</b>
Směrodatná odchylka [kV/mm]	<b>2,42</b>	2,17	1,78	1,66	<b>1,15</b>
Variační koeficient [%]	<b>6,70</b>	5,93	4,60	4,10	<b>2,85</b>

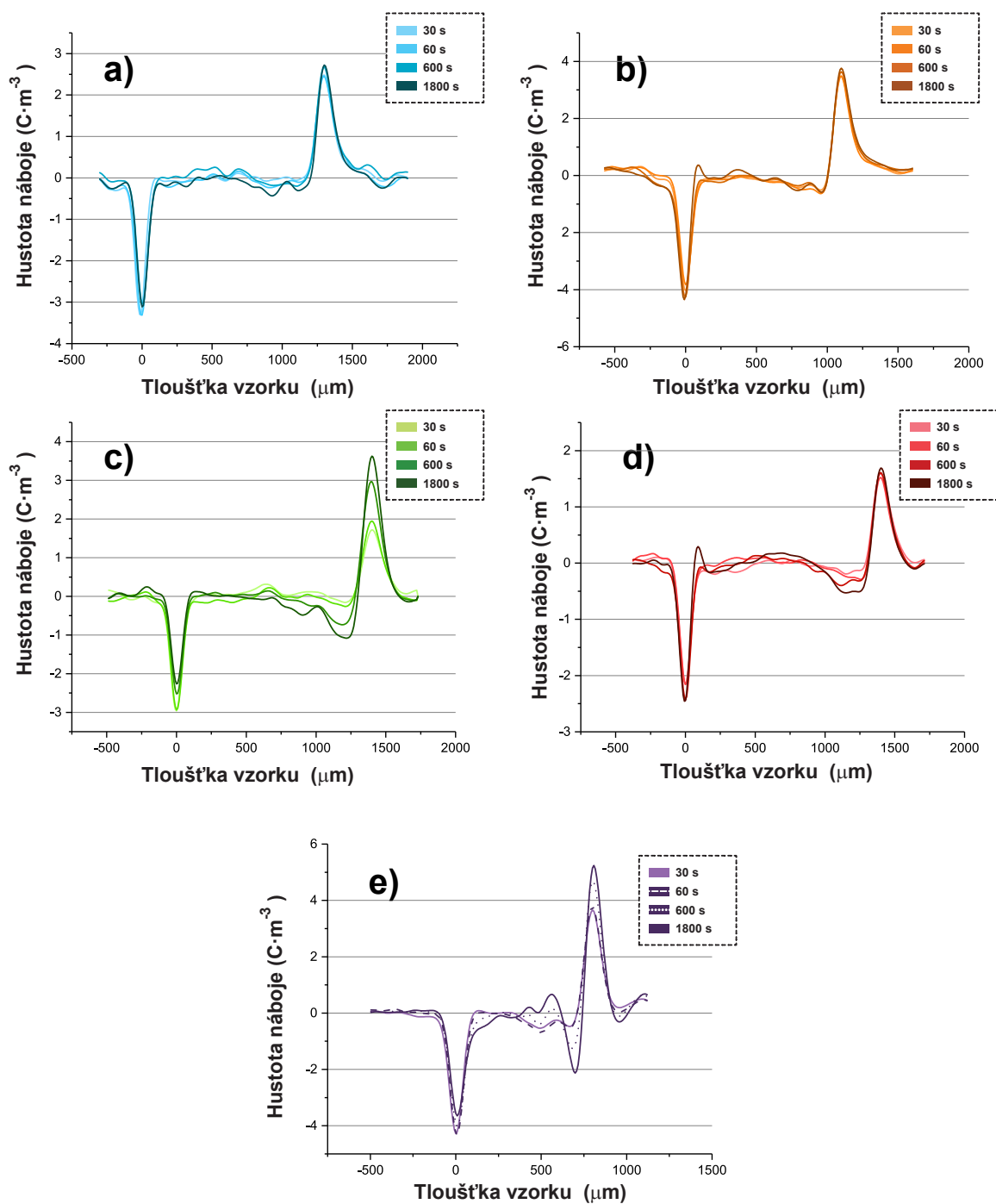
Pro zjištění příčiny některých zhoršených parametrů zmiňovaných v předchozí diskuzi výsledků, byly doplněny snímky skenovací elektronové mikroskopie, prezentované na Obr. 7.11. Je patrné, že u sady UP1SPAN dochází k aglomeraci nanočástic na jednotlivých vláknách. Tato skutečnost je patrná i v rámci finální sady UP1SPANF. Vidíme tedy patrný vliv použití vláknového plniva o nanometrických rozměrech, kdy dochází k výraznější tvorbě aglomerátů nanočástic. Je ovšem patrné, že tyto aglomeráty nedosahují takových rozměrů jako při pouhém mechanickém míchání nanočástic řešeného v rámci experimentu v kapitole 6 (viz. Obr. 6.9 a), b) a Obr. 7.11) a také jsou homogenněji rozprostřené. Lze tedy tvrdit, že aglomeráty na nanovláknách měly vliv na zhoršení vnitřní rezistivity a ztrátového činitele, ale nikoliv tak výrazný, který by znemožňoval případně využití tohoto typu materiálu.



Obrázek 7.11: Snímky elektronové skenovací mikroskopie (SEM) a) UP1SPAF a b) UP1SPAN c) UP1SPANF.

Měření prostorového náboje bylo provedeno pulzně elektroakustickou metodou (PEA) při 25 kV DC. Na Obr. 7.12 jsou prezentovány závislosti rozložení hustoty náboje ve vzorku a následně jeho změna v časovém intervalu 0 až 1800 s po připojení napětí. Můžeme pozorovat, že přidáním plniv dochází k injektaci většího množství nosičů náboje a vzniku hetero-náboje. Ten je patrný na všech sadách nanokompozitů a je tím viditelný efekt polarizace vzorků. To ovšem neplatí u sady UP1S, kde lze vidět jen málo patrné zvýšení hetero-náboje na straně anody. Lze tedy tvrdit, že nanočástice tvořily pasti, které absorbovaly volné nosiče náboje a ty neměly poté vliv na zvýšení hetero-náboje na straně anody. V rámci sad s plošnými plnivy je patrný nárůst hetero-náboje. Naopak u sady UP1SPAN je patrné jeho potlačení. Oproti sadě UP1SPAF je hetero-náboj u sady UP1SPAN v místě anody potlačen až o  $0,5 C \cdot m^3$ . Sada UP1SPANF vykazuje zvýšenou akumulaci náboje v

místech jak jednotlivých složek, tak v místě elektrod. Je zde patrný nárůst homo-náboje v čase.

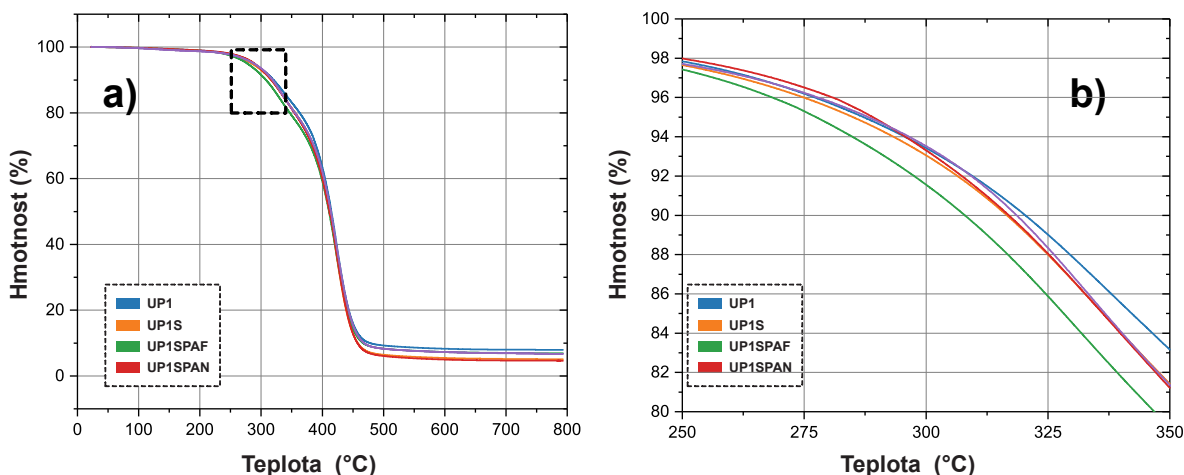


Obrázek 7.12: Hustota náboje v nanokompozitech měřena pomocí PEA. a) UP1, b) UP1S, c) UP1SPAF, d) UP1SPAN, e) UP1SPANF.

Z měření strukturálních analýz, které jsou prezentovány na Obr. 7.13, Obr. 7.14 a Tab. 7.4, lze vyvodit jak se budou chovat nanokompozity při enormně zvýšené teplotě. Z Obr. 7.13 a) na kterých je vidět termogravimetrická analýza (TGA), může vidět procentuální úbytek materiálu způsobený zvýšenou teplotou. V první části charakteristiky je zřetelný rozdíl mezi zkoumanými materiály. U sady UP1SPAF vidíme, že ztrácí svou procentuální hmotnost dříve než ostatní materiály. K 10% úbytku u něj dochází již při 308 °C. Oproti tomu u sady UP1SPAN k tomuto úbytku dochází až při teplotě 317 °C. Přidáním polyamidové fólie mělo tedy za následek snížení odolnosti vůči zvýšené teplotě. Při kombinaci plniv UP1SPANF je tento úbytek na hodnotě sady UP1SPAN (318,15 °C). Tento rozdíl mezi sadami je patrný až do teploty tání  $T_m$ , který je u všech přibližně na stejné hodnotě ( $T_m = 387$  °C). Mírný rozdíl je patrný u sady čisté pryskyřice UP1, kde tato teplota dosáhla 398,4 °C. Je tedy patrné, že plniva měla vliv na snížení teploty tání.

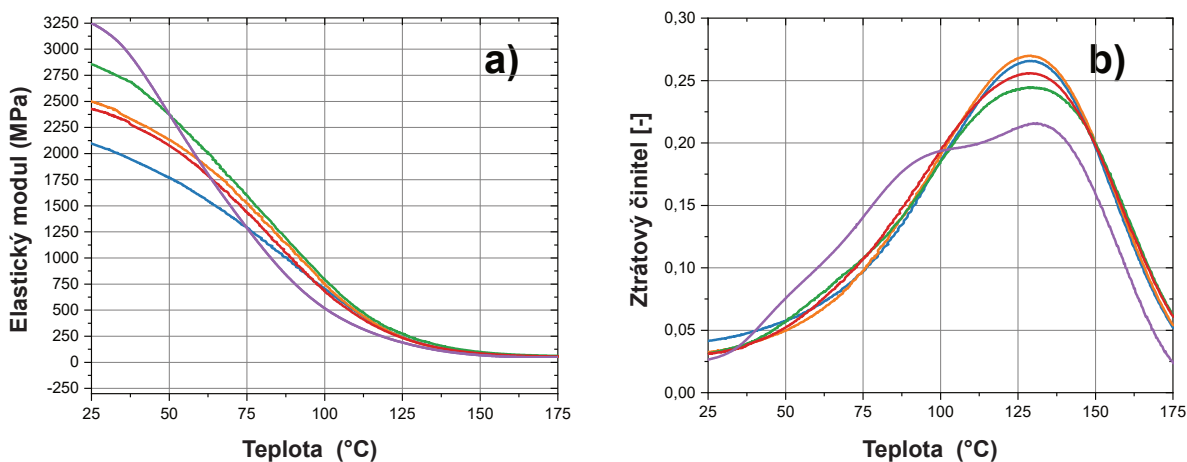
Tabulka 7.4: Hodnoty vybraných parametrů z měření STA a DMA.

Parametry	UP1	UP1S	UP1SPAF	UP1SPAN	UP1SPANF
$T_g$ [°C]	128,6	129,2	128,2	127,9	<b>129,91</b>
$T_{90\%}$ [°C]	<b>320,3</b>	316,6	307,9	317	318,15
$T_{50\%}$ [°C]	<b>414,82</b>	411,99	410,85	411,35	413,9
G při 25 °C [MPa]	2096	2448	2792	2390	<b>3250</b>
G při 130 °C [MPa]	191,3	187,2	<b>215,9</b>	185,4	130,3



Obrázek 7.13: a) Závislost změny hmotnosti na teplotě, b) Přiblížený pohled na rozdíly změn hmotnosti

Z charakteristik dynamické mechanické analýzy lze získat několik parametrů, které jsou zásadní pro hodnocení materiálů touto metodou. V našem případě byl vybrán elastický modul  $G$ . Ten popisuje teplotní závislost, při které materiál ztrácí svoji pevnost a přechází do kaučkovitého stavu. Následně z křivek mechanického ztrátového činitele lze jednoduše získat hodnotu teploty skelného přechodu. Ten se v tomto případě definuje jako vrchol křivky. Můžeme vidět, že přidání plniv nemělo vliv na změnu teploty skelného přechodu. Z hlediska elastického modulu lze vidět, že nejlépe vycházejí sady, které obsahují polyamidovou fólii, tedy sady UP1SPAF (2792 MPa) a UP1SPANF (3250 MPa). UP1SPANF má toto zvýšení oproti UP1 až o 1154 MPa při teplotě 25 °C. Tento fakt je patrně způsoben celistvostí polyamidové fólie, která při mechanickém namáhání lépe odolává mechanickému namáhání. Oproti nanovláknům, která jsou ve své podstatě chaoticky rozmístěna v pryskyřici a mohou mít různé elastické vlastnosti v různé části vzorku. Je ovšem důležité říci, že nanovláknna měla výrazný vliv na zvýšení elastického modulu pryskyřice (o 331 MPa při teplotě 25 °C oproti čisté sadě UP1). Lze tedy konstatovat, že fólie přinesla vylepšení mechanických vlastností do finálního nankompozitního materiálu.



Obrázek 7.14: a) Závislost změny elastického modulu na teplotě, b) Závislost změny ztrátového činitele na teplotě

## 7.5 Shrnutí experimentu

V tomto experimentu bylo cílem zhodnotit využití polymerních nanovláken v kombinaci s nanočásticemi jako plnivo pro nové polyester-imidové pryskyřice. Pro toto zhodnocení byla tato kombinace porovnána s dalším plošným plnivem. Byla použita polyamidová fó-

lie, který měla představovat stejný druh materiálu, ovšem s odlišnou strukturou. Byly tedy sledovány rozdíly při použití nanovláknenného polyamidového plniva a polyamidové fólie. Na základě výsledků lze konstatovat, že kombinace nanočástic s polyamidovými nanovláknny (**sada UP1PAN**) dominuje převážně z hlediska elektrické pevnosti, kde měla vliv na její zvýšení až o 3 kV/mm (oproti sadě s polyamidovou fólií - **sada UP1SPAF**). Jelikož je zvýšení elektrické pevnosti primárním důvodem využití těchto plošných plniv, můžeme konstatovat, že nanovláknna z tohoto hlediska jsou výhodná. Na základě výsledků akumulace prostorového náboje bylo také zjištěno, že nanovláknna mají vliv na redukcii velikosti hustoty náboje, především hustoty hetero-náboje (o 0,5 C · m<sup>3</sup>). Dále nedochází k její výrazné změně v čase. Naopak u sady s polyamidovou fólií lze vidět výrazně vyšší hodnota hustoty náboje, která se i výrazně zvyšuje v čase. Bylo potvrzeno, že nanočástice mají tendenci tvořit aglomeráty v oblasti nanovláken. Ovšem na základě měřených parametrů je patrné, že tyto aglomeráty jsou společně s nanovláknny rovnoměrně rozprostřené v pryskyřici a nemají tím výrazný vliv na zhoršení parametrů. Na základě těchto skutečností lze doporučit kombinaci nanočástic SiO<sub>2</sub> a polyamidových nanovláken především v aplikacích, kde je potřeba vyšší elektrická pevnost a stabilita parametrů za zvýšených teplot. Obě plošná plniva byla následně využita pro výrobu komplexního kompozitního materiálu UP1SPANF (**kombinace nanočástic, nanovláknenného a fóliového polyamidového plniva**). Z výsledků můžeme konstatovat, že daný materiál splňuje kritéria pro použití jako vysokonapěťový izolační materiál. Výčet vlastností UP1SPANF a jejich porovnání s vlastnostmi komerčních produktů ( katalogové listy [24, 25, 66]) lze vidět v Tab. 7.5. Z tabulky je patrné, že výsledný nanokompozitní materiál vykazuje lepší parametry než představení zástupci konvenčních kompozitních materiálů.

Tabulka 7.5: Hodnoty vybraných parametrů UP1SPANF.

Parametry	UP1SPANF	Relanex	Relastik	Sklotextit
tgδ [ $\cdot 10^{-3}$ , při 30 °C]	<b>6,73</b>	15	15	40
$\epsilon_r$ [při 30 °C]	<b>2,7</b>	-	-	5
$\rho_v$ [ $\cdot 10^{15}$ · m]	<b>0,61</b>	0,01	0,01	0,01
$E_p$ [kV/mm]	<b>40,30</b>	35	50	10

# Přínosy dizertační práce

Hlavním cílem této disertační práce bylo vyvinutí nového typu kompozitního materiálu obsahující nanosložky. Tyto nanosložky, jako plniva matrice, mají vliv na vlastnosti pryskyřice, které vykazují zlepšení oproti běžným mikrometrickým plnivům. Pro dosažení cíle vyvinutí nového typu nanokompozitního materiálu byly provedeny kroky, které korespondují s obsahem této disertační práce. Nejdříve byů představen současný stav elektroizolačních materiálů (*kapitola 1*). Následně byla představena teorie zabývající se vlivem vnějšího elektrického pole na elektroizolační systém (*kapitola 2*). Primárně bylo pojednáváno o vlivu polarizačních dějů. Také byl řešen vliv nehomogenit, které jsou stěžejní problematikou v rámci kompozitních materiálů. Následně byly představeny nanomateriály a jaký mají význam pro současná dielektrika (*kapitola 3*). Stěžejní částí této kapitoly byl popis interakce nanoplňiva s matricí, kde byly představeny modely, které popisují vliv rozhraní mezi matricí a nanoplňivem. Dále následovaly samotné experimenty, jejichž hlavním cílem bylo vyvinout komplexní nanokompozitní materiál pro vysokonapěťové aplikace. První experiment (*kapitola 5*) měl za cíl zhodnotit nové typy polyester-imidových pryskyřic. Toto proběhlo diagnostikou vybraných dielektrických parametrů a jejich porovnáním s konvenčními epoxidovými pryskyřicemi. Primárním přínosem tohoto experimentu bylo zhodnocení polyester-imidových pryskyřic pro další fázi experimentů a jejich vhodnost pro účely izolování vinutí. Následným experimentem (*kapitola 6*) bylo modifikování zkoumaných polyester-imidových pryskyřic nanočásticemi. Bylo nutné vyvinout proces včlenění těchto nanočástic, aby nedocházelo k tvorbě aglomerátů, které mají negativní vliv na výsledné vlastnosti nanokompozitu. Dále bylo nutné vyšetřit množství nanočástic, abychom dosáhli co nejlepší modifikace vlastností. V rámci finálního experimentu (*kapitola 7*) bylo vloženo, do vybrané kombinace pryskyřice a nanočástic, plošné plnivo, které mělo nanovláknennou polyamidovou strukturu (netkaná textilie). Pro zhodnocení tohoto typu plošného plniva byla do experimentu přidána sada, která obsahovala plošné plnivo konvenčního charakteru, polyamidová fólie. Účelem bylo tedy omezit vliv samotné pryskyřice na zhodnocení tohoto typu nanokompozitu. Lze tedy považovat za přínos této práce zhodnocení vlivu čistě nanovláknenného plniva na konečné vlastnosti nanokompozitu. Stěžejním výstupem této práce je komplexní nanokompozitní materiál obsahující nanočástice

pro modifikaci elektrických vlastností, nanovlákná modifikující elektrickou pevnost a fólii modifikující mechanické vlastnosti. Pro další diagnostiku navrženého nanokompozitu byl vyvinut diagnostický software, jehož cílem je automatická analýza frekvenčních závislostí, konstrukce Cole-Cole diagramů a tvorba regrese Cole-Cole diagramů pro automatické zjištění jeho parametrů (statická permitivita, permitivita při nekonečné frekvenci, distribuční parametr  $\alpha$ , distribuční parametr  $\beta$  a relaxační doba  $\tau$ ). Lze tedy konstatovat, že cíle disertační práce, stanovené v kapitole 4, byly splněny a byl vyvinut nový nanokompozitní materiál kombinující dvě plniva nanometrických rozměrů a plnivo modifikující mechanické vlastnosti.

Původní přínosy této disertační práce:

- Vyvinutý nanokompozitní materiál pro vysokonapěťové aplikace UP1SPANF, který je složen z polyester-imidové pryskyřice UP1 (Elan-protect® UP 142), 1 hm. % nanočástic SiO<sub>2</sub>, polyamidových nanovláken a polyamidové fólie
- Vyvinutý software pro automatickou analýzu Cole-Cole diagramů ColeFIT (viz. Příloha A).
- Vyřešení aspektu nanosložek v polyester-imidové pryskyřici
  - Stanovený optimální proces včlenění nanočástic do dvou zástupců polyester-imidových pryskyřic.
  - Stanovené optimální množství nanočástic pro modifikaci dvou zástupců polyester-imidových pryskyřic.
  - Stanovený proces včlenění plošného plniva nanovláknenné struktury do vybrané polyester-imidové pryskyřice.
  - Porovnání tohoto nanoplنiva s plnivem konvenční struktury. Porovnání plošného plniva nanovláknenné struktury (netkanná polyamidová nanovlákná) s plnivem celistvé struktury (polymerní fólie o tloušťce 0,05 mm).
- Zhodnocení dielektrických vlastností nových polyester-imidových pryskyřic a jejich porovnání s konvenčními epoxidovými pryskyřicemi



# Závěr

Předkládaná disertační práce se zabývá vývojem a diagnostikou nového kompozitního materiálu, kombinujícího výhody nanoplňiv. Hlavním cílem této práce bylo vyvinutí komplexního nanokompozitního materiálu obsahujícího nanočástice, netkané nanotextilie a fólii. V práci je nejdříve pojednáno o současných elektroizolačních materiálech, s přihlédnutím na vysokonapěťové kompozitní materiály pro elektrické točivé stroje. Následně je rozebrána problematika vlivu vnějšího elektrického pole na elektroizolační materiál a to i se zaměřením na vliv nehomogenit v kompozitním materiálu, které zásadně ovlivňují vlastnosti tohoto druhu materiálu. Následně byla rozebrána problematika nanomateriálů a jejich význam pro současná dielektrika. Byly řešeny nejen modely, které se snaží popsat interakci nanoplňiva s matricí, ale i vědecké studie, které se zabývají jejich vlivem na dielektrické vlastnosti.

Jsou představeny tři experimenty, jejichž cílem je vyvinutí nového komplexního nanokompozitního materiálu, jehož základ tvoří z environmentálního hlediska nejméně škodlivá pryskyřice a vybrané nanočástice, které modifikují dielektrické vlastnosti. Dále obsahuje nanovláknenné plošné plnivo, modifikující primárně elektrickou pevnost, aniž by výrazně zhoršilo vlastnosti samotné pryskyřice či vlastnosti kombinace pryskyřice a nanočástic. Pro ověření, zdali bylo docíleno výše zmíněného vlivu nanovláknenného plniva, bylo do experimentu přidáno konvenční celistvé plošné plnivo. To bylo vybráno s ohledem, aby hlavní rozdíl mezi oběma plošnými plnivy byl v pouhé struktuře. Byla tedy vybrána polyamidová fólie o tloušťce 0,05 mm jakožto protějšek k použitým polyamidovým nanovláknům. Poslední složkou je fólie, modifikující primárně mechanické vlastnosti nanokompozitu.

Cílem prvního experimentu bylo porovnání dvou zástupců polyester-imidových pryskyřic (Elan-protect® UP 142 a Elan-protect® UP 343) s konvenčními epoxidovými pryskyřicemi (EpoxyLite® TSA220 a EpoxyLite® TSA220 FM) z hlediska jejich dielektrických vlastností. Následně na obou zástupcích polyester-imidových pryskyřic byl vyvinout proces včlenění nanočástic a následně stanoveno jejich optimální množství. Pro poslední část byla vybrána polyester-imidová pryskyřice (Elan-protect® UP 142). Primárními důvody pro výběr této pryskyřice byly nízká viskozita, nízká závadnost vůči životnímu prostředí

(neobsahuje těkavé organická látky), rychlý čas vytvrzení (1 hodina při 160 °C). Dále na základě druhého experimentu byla vybrána z důvodu výrazného vlivu nanočástic na zlepšení jejich dielektrických vlastností. V posledním experimentu bylo cílem začlenit zmiňovaná plošná plniva, porovnat jejich vlastnosti a vyvinout komplexní nanokompozitní materiál.

Cíle této disertační práce byly naplněny a byl vyvinut nový komplexní nanokompozit, který kombinuje výhody enviromentální nezávadnosti, rychlého vytvrzení a nízké viskozity pryskyřice. Dále, díky využitým nanosložkám, je možné tento materiál využít jakožto vysokonapěťový izolační systém. To převážně díky nanovláknům, která měla vliv na zvýšení elektrické pevnosti, elastického modulu a společně s nanočásticemi i výrazný vliv na zlepšení tepelné stability ztrátového činitele a relativní permitivity. Hodnoty sledovaných parametrů tohoto nanokompozitu jsou:  $\varepsilon_{r(30^{\circ}C)} = 2,7$ ,  $tg\delta_{(30^{\circ}C)} = 6,73 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho_v = 6,1 \cdot 10^{14} \Omega \cdot m$ ,  $E_p = 40,3 \text{ kV/mm}$ .

Z hlediska směřování výstupů této práce je patrné několik navazujících problematik, které je potřeba vyšetřit pro další přiblížení k praktickému využití v průmyslu. Zajímavým směřováním je zaobírání se aglomerací nanočástic na nanovlákněch a vliv na vlastnosti nanokompozitu. Případně vyšetření možné modifikace nanovláken pro zamezení tohoto jevu. Dále se jedná primárně o vyvinutí procesu výroby tohoto materiálu ve formě kontinuální pásy a jeho dlouhodobé testování mimo laboratorní podmínky. Je důležité zamezit tvorbě aglomerátů při průmyslové výrobě pásy. Dále by měla následovat tvorba prototypu stroje obsahujícího tento materiál a jeho následný zkušební provoz.

# Použitá literatura

- [1] MENTLÍK V. „Dielektrika a izolanty“. In: *Dielektrické prvky a systémy*. Ed. ISBN 80-7300-189-6. Praha: BEN - technická literatura. 2006 (cit. na s. 14–16, 20, 29, 30).
- [2] KUČEROVÁ E. *Elektrotechnické materiály*. Plzeň: Západočeská univerzita, ISBN 80-7082-940-0., 2002 (cit. na s. 15–22).
- [3] MENTLÍK V. *Diagnostika elektrických zařízení*. Praha: BEN - technická literatura, ISBN 978-80-7300-232-9., 2008 (cit. na s. 16).
- [4] VOJTĚCH D. KRATOCHVÍL B. ŠVORČÍK V. *Úvod do studia materiálů*. Praha: VŠCHT, 190 s. ISBN 80-708-0568-4, 2005 (cit. na s. 17, 19, 20, 25).
- [5] ROUSE T. O. *Mineral insulating oil in transformers*. IEEE Electrical Insulation Magazine, 14(3):6–16, 1998 (cit. na s. 18).
- [6] ČSN EN 60422. *Minerální izolační oleje v elektrických zařízeních - Návod pro kontrolu a údržbu* (cit. na s. 18).
- [7] BĚHÁLEK L. *Polymery*. Publi.cz, ISBN 978-80-88058-68-7, 2016 (cit. na s. 20–22).
- [8] KOCHETOV R. *Thermal and Electrical Properties of Nanocomposites, Including Material Processing*. Dizertační práce. Lappeenranta University of Technology, Finland., 2012 (cit. na s. 21, 24).
- [9] MÍŠEK B. *Kompozity*. Brno: Technický dozorčí spolek - Sekce materiálů a svařování, ISBN 80-903386-0-7., 2003 (cit. na s. 22–25, 27, 28).
- [10] DUCHÁČEK V. *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-617-6., 2006 (cit. na s. 22).
- [11] EHRENSTEIN G. W. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, ISBN 978-80-86960-29-6., 2009 (cit. na s. 22, 27, 28).
- [12] LENKO et al. „Flexible epoxy-silicone rubber laminates for high voltage insulations with enhanced delamination resistance“. In: 36 (čvc 2014) (cit. na s. 23, 25).
- [13] ZWEBEN C. „Composite Materials“. In: *Mechanical Engineers' Handbook*. American Cancer Society, 2015. Kap. 10, s. 1–37. ISBN: 9781118985960. DOI: 10.1002/9781118985960.meh110. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/9781118985960.meh110>.

10.1002/9781118985960.meh110. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118985960.meh110> (cit. na s. 24, 26–28).

- [14] MCGRUM N. G. BUCKLEY C. P. BUCKNALL C. B. „Principles of polymer engineering“. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*. Oxford University Press, New York, 1989. Kap. 27(8), s. 280–280. DOI: 10.1002/pol.1989.140270807 (cit. na s. 25).
- [15] SHAH D. U. PORTER D. VOLLRATH F. „Opportunities for silk textiles in reinforced biocomposites: Studying through-thickness compaction behaviour“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 62 (2014), s. 1–10. ISSN: 1359-835X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.03.008> (cit. na s. 26).
- [16] DAS A. ALAGIRUSAMY R. „11 - High modulus, high tenacity yarns“. In: *Technical Textile Yarns*. Woodhead Publishing Series in Textiles. Woodhead Publishing, 2010, s. 329–386. ISBN: 978-1-84569-549-1. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845699475.2.329> (cit. na s. 26).
- [17] Derradji M. Jun W. Wenbin L. „5 - Fiber-Reinforced Phthalonitrile Composites“. In: *Phthalonitrile Resins and Composites*. Ed. Mehdi Derradji, Jun Wang a Wenbin Liu. Plastics Design Library. William Andrew Publishing, 2018, s. 241–294. ISBN: 978-0-12-812966-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812966-1.00005-6> (cit. na s. 27).
- [18] FUJITA K. IKEMI T. NISHIYAMA N. „Effects of particle size of silica filler on polymerization conversion in a light-curing resin composite.“ In: *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 27 11 (2011), s. 1079–85 (cit. na s. 28).
- [19] ROMANZINI et al. „Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites“. en. In: *Materials Research* 15 (červ. 2012), s. 415–420. ISSN: 1516-1439. URL: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext%5C&pid=S1516-14392012000300012%5C&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext%5C&pid=S1516-14392012000300012%5C&nrm=iso) (cit. na s. 28).
- [20] TAPAN K. S. PRITHWIRAJ P. *Transformer Ageing: Monitoring and Estimation Techniques*. HJohn Wiley & Sons, Ltd. ISBN 9781119239970., 2017 (cit. na s. 29).
- [21] STONE G. C. *Electrical insulation for rotating machines: design, evaluation, aging, testing, and repair*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience. ISBN 0471445061., 2014 (cit. na s. 29, 30).
- [22] HYDROCOIL. *HydroCoil Datasheet: Stator Coils designed to increase hydro generator reliability*. 2021. URL: <http://www.ips.us/wp-content/uploads/HydroCoil-Datasheet.pdf> (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 30).
- [23] DRAPER R. RAMSAUER F. LEMESCH G. *Insulation Comparison – VPI produced versus Resin Rich*. 2021. URL: <https://irispower.com/wp-content/uploads/>

2018/06/Draper-Insulation-System-Comparison-VPI-versus-Resin-Rich.pdf (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 31).

- [24] COGEBI. *Produktový katalog COGEBI RELASTIK*. URL: [http://www.fkaeng.com/userfiles/45013REL\\_cogebi.pdf](http://www.fkaeng.com/userfiles/45013REL_cogebi.pdf) (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 31, 103).
- [25] COGEBI. *Produktový katalog COGEBI RELANEX*. URL: [http://www.fkaeng.com/userfiles/45031RLX\\_NEW\\_cogebi11.pdf](http://www.fkaeng.com/userfiles/45031RLX_NEW_cogebi11.pdf) (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 31, 103).
- [26] ISOVOLTA. *Produktový katalog Isovolta CALMICA*. URL: [http://isovolta2.bjb.at/bilder/Delivery\\_EN.pdf](http://isovolta2.bjb.at/bilder/Delivery_EN.pdf) (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 31).
- [27] VONROLL. *Produktový katalog VonRoll SAMICAPOR*. URL: <http://www.comercialph.cl/wp-content/uploads/2015/06/Samicapor-366.55.10.pdf> (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 31).
- [28] MENTLÍK V. „Základní aspekty fyziky dielektrik“. In: *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: BEN - technická literatura, ISBN 80-7300-189-6., 2006 (cit. na s. 32, 33, 35–43).
- [29] KWAN C. K. In: *Dielectric Phenomena in Solids*. San Diego: Academic Press, 2004, s. xv–xvii. ISBN: 978-0-12-396561-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-012396561-5/50010-4>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123965615500104> (cit. na s. 35–38, 40–43).
- [30] HAQUE et al. „Investigation of charge trapping behavior of LDPE using de-trapping characteristics“. In: *2016 IEEE 7th Power India International Conference (PII-CON)*. 2016, s. 1–5. DOI: 10.1109/POWERI.2016.8077181 (cit. na s. 40).
- [31] TEYSSEDRE G. LAURENT Ch. „Charge transport modeling in insulating polymers: From molecular to macroscopic scale“. In: *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on* 12 (lis. 2005), s. 857–875. DOI: 10.1109/TDEI.2005.1522182 (cit. na s. 40).
- [32] Kwon I. et al. „Evaluation of Electric Field and Space Charge Dynamics in Dielectric under DC Voltage with Superimposed Switching Impulse“. In: *Energies* 12.10 (2019). ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en12101836. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/10/1836> (cit. na s. 40).
- [33] ANANDHAN S. BANDYOPADHYAY S. „Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications“. In: *Dr. John Cuppoletti. ISBN: 978-953-307-352-1* (2011) (cit. na s. 44, 45).
- [34] TANAKA T. „Dielectric nanocomposites with insulating properties“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 12.5 (2005), s. 914–928. ISSN: 1070-9878. DOI: 10.1109/TDEI.2005.1522186 (cit. na s. 45, 48, 49, 53, 54).

- [35] ANDRITSCH T. *Epoxy based nanodielectrics for high voltage DC-applications – synthesis, dielectric properties and space charge dynamics*. Dizertační práce. Delft University of Technology., 2010 (cit. na s. 45).
- [36] PITSA D. DANIKAS M. „Interfaces features in polymer nanocomposites: A review of proposed models“. In: *Nano brief reports and reviews* 6 (pros. 2011), s. 497. DOI: 10.1142/S1793292011002949 (cit. na s. 45–49).
- [37] LEWIS T. J. „Interfaces: nanometric dielectrics“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.2 (led. 2005), s. 202–212. DOI: 10.1088/0022-3727/38/2/004. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/004> (cit. na s. 47–49).
- [38] MNIF et al. „New (PP/EPR)/nano-CaCO<sub>3</sub> based formulations in the perspective of polymer recycling. Effect of nanoparticles properties and compatibilizers“. In: *Polymers for Advanced Technologies* 21 (pros. 2010), s. 896–903. DOI: 10.1002/pat.1520 (cit. na s. 48).
- [39] ARRECHE et al. „Structural Synthesis of Hydrophilic and Hydrophobic Silica for its use in Food Packaging Films“. In: *Procedia Materials Science* 1 (2012). 11th International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011, s. 572–579. ISSN: 2211-8128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.077>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812812000788> (cit. na s. 48).
- [40] HUICHENG et al. „Investigation of the effects of nano-filler on dielectric properties of epoxy based composites“. In: *2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials*. 2009, s. 804–807. DOI: 10.1109/ICPADM.2009.5252175 (cit. na s. 50).
- [41] ERSOY A. HIZIROGLU H. R. „Electrical breakdown of polyurethane-based nanocomposites“. In: *2010 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics*. 2010, s. 1–3. DOI: 10.1109/ICSD.2010.5568090 (cit. na s. 50).
- [42] OKAMOTO M. *Polymer/layered silicate nanocomposites*. Shrewsbury Rapra Technology; 166 p. Rapra review reports; v. 14; no. 7. ISBN 1-85957-391-6., 2003 (cit. na s. 50).
- [43] PENG Y. DAOYONG T. FAIZA A. „Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects“. In: *Applied Clay Science* 112-113 (2015), s. 75–93. ISSN: 0169-1317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131715001684> (cit. na s. 50).
- [44] CHEEMA S.M. TAHIR S. ANAND S.C. „Thermophysiological Comfort Properties of Nonwoven Fabrics Developed for Apparel Industry.“ In: *Journal of Textile Science & Engineering* 08 (led. 2018). DOI: 10.4172/2165-8064.1000375 (cit. na s. 51).

- [45] RAMAZAN A. WASEEM S. K. „Chapter 12 - Electrospun nanofibers for photonics and electronics applications“. In: *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers*. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019, s. 239–256. ISBN: 978-0-12-813914-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813914-1.00012-2>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139141000122> (cit. na s. 51).
- [46] Hontanon E. et al. „A Sustainable Route for Antibacterial Nanofinishing of Textiles“. In: *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology* 4 (zář. 2016), s. 1929–1248. DOI: 10.11159/ijtan.2016.003 (cit. na s. 51).
- [47] SUBBIAH R. VEERAPANDIAN M. YUN K. „Nanoparticles: Functionalization and Multifunctional Applications in Biomedical Sciences“. In: *Current medicinal chemistry* 17 (lis. 2010), s. 4559–77. DOI: 10.2174/092986710794183024 (cit. na s. 51, 52).
- [48] LI et al. „Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials“. In: *J. Mater. Chem. A* 4 (36 2016), s. 13677–13725. DOI: 10.1039/C6TA05441B. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA05441B> (cit. na s. 51, 52).
- [49] HARTMANN et al. „Techniques and Protocols for Dispersing Nanoparticle Powders in Aqueous Media - Is there a Rationale for Harmonization?“ In: *Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews* 18 (zář. 2015), s. 1–28. DOI: 10.1080/10937404.2015.1074969 (cit. na s. 52).
- [50] GAO et al. „Space Charge Characteristics and Electrical Properties of Micro-Nano ZnO/LDPE Composites“. In: *Crystals* 9.9 (2019). ISSN: 2073-4352. DOI: 10.3390/cryst9090481. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4352/9/9/481> (cit. na s. 53).
- [51] YANG et al. „Dielectric and relaxation properties of composites of epoxy resin and hyperbranched-polyester-treated nanosilica“. In: *RSC Adv.* 8 (54 2018), s. 30669–30677. DOI: 10.1039/C8RA05846F. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C8RA05846F> (cit. na s. 54).
- [52] MURATA et al. „Effects of nano-sized MgO-filler on electrical phenomena under DC voltage application in LDPE“. In: *CEIDP '05. 2005 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2005*. 2005, s. 158–161. DOI: 10.1109/CEIDP.2005.1560645 (cit. na s. 55).
- [53] HORNAK et al. „Magnesium Oxide Nanoparticles: Dielectric Properties, Surface Functionalization and Improvement of Epoxy-Based Composites Insulating Properties“. In: *Nanomaterials* 8.6 (2018). ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano8060381. URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/8/6/381> (cit. na s. 55).
- [54] PREETHA P. Thomas M. J. „AC breakdown characteristics of epoxy nanocomposites“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 18.5 (2011), s. 1526–1534. DOI: 10.1109/TDEI.2011.6032821 (cit. na s. 55, 56).

- [55] WANG W. Li S. „Improvement of Dielectric Breakdown Performance by Surface Modification in Polyethylene/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites“. In: *Materials* 12.20 (2019). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma12203346. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/20/3346> (cit. na s. 56).
- [56] LIENERT K. W. „Poly(ester-imide)s for Industrial Use“. In: *Progress in Polyimide Chemistry II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, s. 45–82. ISBN: 978-3-540-49814-8. DOI: 10.1007/3-540-49814-1\_2. URL: [https://doi.org/10.1007/3-540-49814-1\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-49814-1_2) (cit. na s. 59, 60).
- [57] SANCHEZ et al. „Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties“. In: *Polymer* 41.2 (2000), s. 765–769. ISSN: 0032-3861. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00184-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00184-6). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199001846> (cit. na s. 60).
- [58] Elantas. *Produktový katalog Epoxylite TSA 220*. URL: [https://products.elantas.com/beckinsulation/productReport/Epoxylite%C2%AE\\_TSA\\_220.pdf?language=en&country=&download=productReport&productid=000002bc&brandid=66958](https://products.elantas.com/beckinsulation/productReport/Epoxylite%C2%AE_TSA_220.pdf?language=en&country=&download=productReport&productid=000002bc&brandid=66958) (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 61).
- [59] Elantas. *Produktový katalog Epoxylite TSA 220 FM*. URL: [https://products.altana.com/beckinsulation/productReport/Epoxylite%C2%AE\\_TSA220FM.pdf?language=en&country=&download=productReport&productid=000002cb&brandid=66958](https://products.altana.com/beckinsulation/productReport/Epoxylite%C2%AE_TSA220FM.pdf?language=en&country=&download=productReport&productid=000002cb&brandid=66958) (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 61).
- [60] Elantas. *Produktový katalog Elan-Protect UP 142*. URL: [https://products.elantas.com/beckinsulation/productReport/ELAN-protect%C2%AE%2%A0\\_UP\\_142.pdf?language=en&country=&download=productReport&productid=000002de&brandid=66958](https://products.elantas.com/beckinsulation/productReport/ELAN-protect%C2%AE%2%A0_UP_142.pdf?language=en&country=&download=productReport&productid=000002de&brandid=66958) (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 61).
- [61] Elantas. *Produktový katalog Elan-Protect UP 343*. URL: [https://products.elantas.com/beckinsulation/productReport/ELAN-protect%C2%AE\\_UP\\_343.pdf?language=en&country=&download=productReport&productid=00000300&brandid=66958](https://products.elantas.com/beckinsulation/productReport/ELAN-protect%C2%AE_UP_343.pdf?language=en&country=&download=productReport&productid=00000300&brandid=66958) (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 61).
- [62] HARVÁNEK L. „Nanomateriály pro elektrotechniku [online]“. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická Plzeň, 2012 [cit. 2021-08-02]. URL: [Dostupn%C3%A9%20z%20WWW%20%3Chttps://theses.cz/id/2ap21t/%3E](https://theses.cz/id/2ap21t/%3E) (cit. na s. 65, 74).
- [63] EVONIK INDUSTRIES. *AEROSIL® – Fumed Silica Technical Overview*. URL: <https://www.silica-specialist.com/product/aerosil/downloads/technical-overview-aerosil-fumed-silica-en.pdf> (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 72).
- [64] Nanopharma a. s. *Technologies: ELECTROSPINNING*. URL: <https://www.nanopharma.cz/en/products-and-technologies/technologies> (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 90).



- [65] KARNER H. C. LANGE A. „Moisture absorption and electrical treeing in glass-fibre reinforced cast-resin“. In: *IEEE International Symposium on Electrical Insulation*. 1990, s. 326–329. DOI: 10.1109/ELINSL.1990.109765 (cit. na s. 98).
- [66] GUMEX. *Katalogový list produktu sklotextit*. URL: <https://www.gumex.cz/Files/ProductDocuments/13-Katalogove-listy/05877xxx-sklotextit-g10-kl-CZ.pdf> (cit. 20. červ. 2021) (cit. na s. 103).
- [67] CHUN Z. „Dielectric Relaxation and Frequency Dependence of HfO<sub>2</sub> Doped by Lanthanide Elements [online]“. Disertační práce. University of Liverpool, 2006 [cit. 2021-08-20]. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/80771673.pdf> (cit. na s. 124).

# Publikace autora

## Kvalifikační práce a práce ke státní doktorské zkoušce

- [1] Michal, Ondřej. Polymerní nanokompozity v kabelové technice : bakalářská práce. Plzeň : Západočeská Univerzita, Fakulta elektrotechnická, 2015. 51 l., Vedoucí bakalářské práce Ing. Ondřej Veselý.
- [2] Michal, Ondřej. Elektroizolační systém s nanopřísadou : diplomová práce. Plzeň : Západočeská Univerzita, Fakulta elektrotechnická, 2017. 74 l., Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Václav Mentlík CSc.
- [3] Michal, Ondřej. Inovativní vysokonapěťové izolační materiály : Písemná práce ke státní doktorské zkoušce. Plzeň : Západočeská Univerzita, Fakulta elektrotechnická, 2018. 84 l., Školitel práce prof. Ing. Václav Mentlík CSc.

## Impaktované publikace

- [4] Mentlík V., Michal O., Influence of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanofibrous filler on the dielectric properties of epoxy-based composites (2018) Materials Letters, 223, pp. 41-44. doi: 10.1016/j.matlet.2018.04.021, (**IF<sub>(5 year)</sub>: 3.003, Q2, AIS: 0.463**)
- [5] Hornak J., Trnka P., Kadlec P., Michal O., Mentlík V., Šutta P., Csányi G.M., Tamas Z.Á., Magnesium Oxide Nanoparticles: Dielectric Properties, Surface Functionalization and Improvement of Epoxy-Based Composites Insulating Properties. Nanomaterials, doi: 10.1109/57.981322, (**IF<sub>(5 year)</sub>: 5.346, Q2, AIS: 0.759**)
- [6] Trnka P., Hornak J., Prosr P., Michal O., Wang F., "Various Aging Processes in a Paper-Natural Ester Insulation System in the Presence of Copper and Moisture," in IEEE Access, vol. 8, pp. 61989-61998, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.2983907. (**IF<sub>(5 year)</sub>: 3.671, Q2, AIS: 0.592**)
- [7] Kúdelčík, J.; Hardoň, Š.; Trnka, P.; Michal, O.; Hornak, J. Dielectric Responses of Polyurethane/Zinc Oxide Blends for Dry-Type Cast Cold-Curing Resin Transformers. Polymers 2021, 13, 375. <https://doi.org/10.3390/polym13030375> (**IF<sub>(5 year)</sub>: 4.493, Q1, AIS: 0.599**)

## Průmyslové vzory, užité vzory, patenty

- [8] Západočeská univerzita v Plzni, EGU TECH a.s. a Trafo CZ a.s. Distribuční transformátor Původci: Pavel Trnka, Václav Mentlík, Jaroslav Hornak, Luděk Salajka, Martin Pešek, Jiří Brázdil, Ondřej Michal, Vojtěch Kladívko. Česká republika. Průmyslový vzor 37693 13.05.2021

## Příspěvky ve sborníku mezinárodních konferencí

- [9] HORNAK J., MICHAL O., TRNKA P., KADLEC P., MENTLÍK V., TOTZAUER P. Verification of relative permittivity models for composite nanodielectrics at elevated temperatures. In 2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE 2018) : /proceedings/. Piscataway: IEEE, 2018. s. 1-4. ISBN: 978-1-5386-5086-8 , ISSN: 2381-5043
- [10] KÚDELČÍK J., JAHODA E., HORNAK J., MICHAL O., TRNKA P. Partial discharges and dielectric parameters of epoxy resin filled with nanoparticles. In Proceedings of the 2018 19th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE). Piscataway: IEEE, 2018. s. 343-348. ISBN: 978-1-5386-4612-0 , ISSN: 2376-5623
- [11] MICHAL O., MENTLÍK V. Influence of thermal degradation on the dielectric properties of polymer composites. In Proceedings of the 2018 International Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (Diagnostika) : CDEE 2018. Pilsen: University of West Bohemia in Pilsen, 2018. s. 52-56. ISBN: 978-1-5386-4423-2 , ISSN: 2464-7071
- [12] HORNAK J., TRNKA P., MENTLÍK V., MICHAL O., TOTZAUER P. Different approaches for mathematical evaluation of resorption currents in nanodielectrics. In 2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE 2018) : /proceedings/. Piscataway: IEEE, 2018. s. 1-4. ISBN: 978-1-5386-5086-8 , ISSN: 2381-5043
- [13] MICHAL O., MENTLÍK V., TRNKA P., HORNAK J., TOTZAUER P. Dielectric properties of biodegradable vegetable oil based nanofluid. In Proceedings of the 2018 19th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE). Piscataway: IEEE, 2018. s. 363-366. ISBN: 978-1-5386-4612-0 , ISSN: 2376-5623
- [14] TRNKA P., TOTZAUER P., MENTLÍK V., HORNAK J., MICHAL O., LEFFLER J. Aging of electrical insulating system based on organic ester. In 2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD) : /proceedings/. Piscataway: IEEE, 2018. s. 1-4. ISBN: 978-1-5386-6389-9
- [15] HARDOŇ Š., KÚDELČÍK J., TRNKA P., TOTZAUER P., HORNAK J., MICHAL O. The influence of ZnO nanoparticles on the dielectric properties of epoxy resin. In 25th International Conference Applied Physics of Condensed Matter (APCOM 2019) : /Proceedings/. Bratislava: American Institute of Physics Inc., 2019. s. 1-4. ISBN: 978-0-7354-1873-8 , ISSN: 0094-243X
- [16] HARDOŇ Š., KÚDELČÍK J., HORNAK J., MICHAL O., TOTZAUER P., TRNKA P. The Influence of ZnO nanoparticles in the epoxy resin on the complex permittivity and dissipation factor. In 13th International Scientific Conference on Sustainable, Modern and Safe Transport (TRANSCOM 2019) (Transportation Research Procedia; Vol. 40). Amsterdam: Elsevier, 2019. s. 30-33., ISSN: 2352-1457
- [17] MICHAL O., MENTLÍK V., HORNAK J., TRNKA P., TOTZAUER P. Effect of thermal stress on the hybrid fibre/particle nanocomposite. In Proceedings of the

2019 20th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE). Piscataway: IEEE, 2019. s. 503-506. ISBN: 978-1-72811-333-3 , ISSN: 2376-5623

- [18] TOTZAUER P., KÚDELČÍK J., HORNAK J., MICHAL O., TRNKA P., MENTLÍK V. Analysis of particle size distribution and other parameters of nanoparticles in natural ester oil. In 2019 IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL) : /proceedings/. Piscataway: IEEE, 2019. s. 1-4. ISBN: 978-1-72811-718-8 , ISSN: 2153-3725´
- [19] HORNAK J., MICHAL O., TRNKA P., MENTLÍK V., VUITY G., NOUINI O., TAMUS A. Current and voltage response measurements on nanodielectrics. In Proceedings of the 2020 IEEE 3rd International Conference on Dielectrics (ICD 2020). Piscaway: IEEE, 2020. s. 285-288. ISBN: 978-1-72818-983-3
- [20] MUŽÍK M., TRNKA P., HORNAK J., MICHAL O., MENTLÍK V. Compatibility of polymer materials with natural-based insulation oils. In Proceedings of the 2020 International Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (Dagnostika) : CDEE 2020. Pilsen: University of West Bohemia in Pilsen, 2020. s. 206-209. ISBN: 978-1-72815-879-2 , ISSN: 2464-7071
- [21] MICHAL O., MENTLÍK V. Area density of polyimide nanofibers and its influence on the properties of epoxy based nanodielectrics. In Proceedings of the 2020 International Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (Dagnostika) : CDEE 2020. Pilsen: University of West Bohemia in Pilsen, 2020. s. 10-13. ISBN: 978-1-72815-879-2 , ISSN: 2464-7071

### **Ostatní publikace**

- [22] MICHAL O. Vliv stárnutí na elektrické vlastnosti nanokompozitů epoxid/SiO<sub>2</sub>. In Elektrotechnika a informatika 2017. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2017. s. 51-54. ISBN: 978-80-261-0712-5
- [23] MICHAL O, HORNAK J., MENTLÍK V. Testování matematických modelů pro predikci relativní permitivity nanokompozitního systému. In Elektrotechnika a informatika 2018. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2018. s. 89-92. ISBN: 978-80-261-0785-9
- [24] MICHAL O., MENTLÍK V. Regresní analýza Havriliak-Negami diagramu kompozitního materiálu. In Elektrotechnika a informatika 2019. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2019. s. 73-76. ISBN: 978-80-261-0871-9
- [25] HORNAK J., HALLER R., KUPKA L., MICHAL O., PIHERA J. Inovativní postupy při diagnostice částečných výbojů při AC a DC napětí. Elektro, 2019, roč. 29, č. 12, s. 6-9. ISSN: 1210-0889

# Seznam obrázků

1.1	Ilustrace kvantově mechanického modelu atomu . . . . .	15
1.2	Diagram rozdělení elektroizolačních materiálů. [2] . . . . .	16
1.3	Ilustrace procentuálního zastoupení jednotlivých složek vzduchu. . . . .	17
1.4	Vzorky různých druhů minerálních a rostlinných olejů a jejich barevná odlišnost. . . . .	19
1.5	Tvorba zesíťovaných struktur u reaktoplastu při průběhu vytvrzování. a) monomer; b) tvoření lineárních řetězců těsně pod bodem gelace; c) tvoření formací; d) plně vytvrzený a zesíťovaný reaktoplast. [8] . . . . .	21
1.6	Kompozitní materiál . . . . .	23
1.7	Druhy kompozitního plniva na základě geometrického tvaru (zleva - částicová, vlákenná a vrstvená). . . . .	23
1.8	Hranice pro klasifikaci vláken a vrstvených útvarů [14] . . . . .	25
1.9	SEM tkaných textilií: (a) len, (b) konopí, (c) 1. hedvábí, (d) 2. hedvábí, (e) a (f) snímky průřezu hedvábných vláken (převzato z [15]) . . . . .	26
1.10	SEM oxidu křemičitého s různými velikostmi částic. (převzato z [18]) . . . . .	28
1.11	Jednoduchý 3D model řezu statorové tyče [22] . . . . .	30
1.12	Snímky, ukazující vrstvy tyčových izolací. a) VPI b) Resin Rich (převzato z [23]) . . . . .	31
2.1	Diagram druhů polarizačních mechanismů [28] . . . . .	35
2.2	Ilustrativní příklad elektronové deformační polarizace. <b>Vlevo:</b> atom bez působení vnějšího elektrického pole; <b>Vpravo:</b> Deformovaná dráha elektronu a posunuté těžiště <b>T</b> o <b>d</b> vlivem působení vnějšího elektrického pole. [29] . . . . .	36
2.3	Ilustrativní příklad iontové deformační polarizace. <b>Vlevo:</b> ionty bez působení vnějšího elektrického pole; <b>Vpravo:</b> Pružné posunutí iontů, díky vnějšímu elektrickému poli, které zapříčiní změnu směru a velikosti dipólového momentu [29] . . . . .	36
2.4	Zjednodušení ilustrativní příklad natáčení dipólu ve směru působícího pole při dipólové relaxační polarizaci. <b>a)</b> Stabilní pozice dipólu; <b>b)</b> nestabilní pozice dipólu; <b>c)</b> natáčení dipólu ve směru působícího pole [29] . . . . .	38
2.5	Zjednodušený ilustrativní příklad tvorby prostorového náboje a křivení intenzity elektrického pole v důsledku nehomogenní struktury dielektrika a vstřikovávání volných nosičů z elektrod. [28] . . . . .	38

2.6	Kondenzátor s dvouvrstevným dielektrikem. [28] . . . . .	39
2.7	Ilustrace transportního modelu nosiče náboje v dielektriku. [32] . . . . .	40
2.8	Časový průběh dielektrické absorpce. (převzato z [npole4] . . . . .	41
2.9	Cole-Cole diagram. [28] . . . . .	43
3.1	Ilustrace změny plochy rozhraní v závislosti na velikosti částice. [35] . . . . .	45
3.2	Sternova a difúzní Gouy-Chapmanova vrstva kolem kladně nabitě částice. [36] . . . . .	46
3.3	Tvorba vodivé cesty z důvodu překrytí difúzních vrstev částic. [36] . . . . .	47
3.4	Překrývání pevně a volně vázaných vrstev polymeru kolem nanočástic. a) Vzdálenost mezi nanočásticemi je větší než kritická; b) Vzdálenost mezi nanočásticemi na hraně kritické, kdy dochází ke spojení volně vázaných vrstev polymeru; c) Kritická vzdálenost nanočástic, kdy dochází ke spojení pevně vázaných vrstev polymeru (dochází při vysoké koncentraci) [36] . . . . .	47
3.5	Vrstvy rozhraní kolem nanočástice dle Multicore modelu [34] . . . . .	48
3.6	Perkolační dráha přes překryté vodní vrstvy kolem nanočástic. [36] . . . . .	49
3.7	Příklady struktury polymerních vrstvených nanokompozitů [42] . . . . .	50
3.8	Podoba tubulárního halloysitu [43] . . . . .	50
3.9	SEM snímky tkané (vlevo) a netkané (vpravo) textilie (převzato z [46]) . . . . .	51
3.10	Funkcionalizace povrchu nanočástice pomocí silanové skupiny [48] . . . . .	52
3.11	Rozložení prostorového náboje čistého LDPE a kompozitů ZnO/LDPE v krátkém spojení: (a) LDPE, (b) LDPE+3%nanoZnO, c) LDPE+3%mikroZnO a d) LDPE+2%nanoZnO+1%mikroZnO. (převzato z [50]) . . . . .	53
3.12	Závislost relativní permitivity a ztrátového činitele na procentuálním plnění nanočástic (EP + SiO <sub>2</sub> ) (převzato z [51]) . . . . .	54
3.13	Závislost vnitřní rezistivity na plnění MgO. a) LDPE b) Epoxid (převzato z [52, 53]) . . . . .	55
3.14	Vliv plnění na hodnotu elektrické pevnosti materiálu (převzato z [54]) . . . . .	56
5.1	Nesaturovaný polyester-imid rozvětvený THEIC [56] . . . . .	60
5.2	Vzorky pryskyřic . . . . .	62
5.3	Formy v odvětrávané peci, před započítím gelace a následným přikrytím. . . . .	62
5.4	a) Zapojení voltampérové metody pro měření absorpčních a resorpčních charakteristik; b) Metoda zjištění plochy pod křivkou použita pro porovnání depolarizace vzorků . . . . .	63
5.5	a) Elektroodový systém a analyzátor LDIC LDV-5; b) Elektroodový systém zařízení Novocontrol Alpha A . . . . .	64
5.6	Modifikovaný elektroodový systém pro měření průrazného napětí . . . . .	65
5.7	Absorpční charakteristiky diagnostikovaných pryskyřic . . . . .	66
5.8	Resorpční charakteristiky diagnostikovaných pryskyřic . . . . .	67

5.9	3D grafy závislosti a) ztrátového činitele a b) relativní permitivity na teplotě a frekvenci. . . . .	67
5.10	Grafy závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě při 1 kV a 50 Hz. Dále závislost na napětí (c) při laboratorní teplotě a frekvenci 50 Hz . . . . .	68
5.11	Elektrická pevnost jednotlivých sad pryskyřic . . . . .	69
6.1	Ilustrace povrchové úpravy nanočástic SiO <sub>2</sub> - AEROSIL R 974 pomocí dichlorodimethylsilane . . . . .	72
6.2	Proces výroby kompozitu zahrnující i ultrazvukové míchání . . . . .	75
6.3	Ilustrace vzorku použitého pro SEM analýzu. . . . .	76
6.4	Absorpční charakteristiky diagnostikovaných nanokompozitů . . . . .	78
6.5	Resorpční charakteristiky diagnostikovaných nanokompozitů . . . . .	78
6.6	Závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě a frekvenci nanokompozitů s UP3. Závislosti ztrátového činitele (c) a relativní permitivity (d) na teplotě a frekvenci nanokompozitů s UP1. . . . .	79
6.7	Grafy závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě při 1 kV a 50 Hz. Dále závislost na napětí (c) při laboratorní teplotě a frekvenci 50 Hz . . . . .	80
6.8	Elektrická pevnost jednotlivých sad nanokompozitů . . . . .	81
6.9	SEM snímky nanokompozitů. a) a b) mechanické míchání 4 hodiny. c) a d) kavitace ultrazvukem . . . . .	82
6.10	Absorpční charakteristiky diagnostikovaných nanokompozitů . . . . .	83
6.11	Resorpční charakteristiky diagnostikovaných nanokompozitů . . . . .	84
6.12	Závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě a frekvenci nanokompozitů s UP3. Závislosti ztrátového činitele (c) a relativní permitivity (d) na teplotě a frekvenci nanokompozitů s UP1. . . . .	85
6.13	Grafy závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě při 1 kV a 50 Hz. Dále závislost na napětí (c) při laboratorní teplotě a frekvenci 50 Hz . . . . .	86
6.14	Elektrická pevnost jednotlivých sad nanokompozitů . . . . .	87
7.1	Ilustrace tvorby nanovláken pomocí elektrospiningu. [64] . . . . .	90
7.2	SEM snímek struktury PA6 nanovláken a přiblížený pohled s označenými průměry vláken. (převzato z [64]) . . . . .	90
7.3	Proces výroby nanokompozitů, zahrnující nosné složky. . . . .	92
7.4	Měřicí přístroj PEA. . . . .	93
7.5	Přístroj TA Instruments DMA Q800 pro měření DMA. . . . .	93
7.6	Absorpční charakteristiky měřených nanokompozitů. . . . .	94
7.7	Resorpční charakteristiky měřených nanokompozitů. . . . .	95

7.8	Závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě a frekvenci nanokompozitů. . . . .	96
7.9	Grafy závislosti ztrátového činitele (a) a relativní permitivity (b) na teplotě při 1 kV a 50 Hz. Dále závislost na napětí (c) při laboratorní teplotě a frekvenci 50 Hz. . . . .	97
7.10	Elektrická pevnost jednotlivých sad nanokompozitů . . . . .	98
7.11	Snímky elektronové skenovací mikroskopie (SEM) a) UP1SPAF a b) UP1SPAN c) UP1SPANF. . . . .	99
7.12	Hustota náboje v nanokompozitech měřená pomocí PEA. a) UP1, b) UP1S, c) UP1SPAF, d) UP1SPAN, e) UP1SPANF. . . . .	100
7.13	a) Závislost změny hmotnosti na teplotě, b) Přiblížený pohled na rozdíly změn hmotnosti . . . . .	101
7.14	a) Závislost změny elastického modulu na teplotě, b) Závislost změny ztrátového činitele na teplotě . . . . .	102
A.1	Výstupní graf ukazující dva provedené fity na naměřených datech. . . . .	124
A.2	Aplikace ColeFIT. 1) Výběr dat; 2) Zpracovaná data, připravená k fitování; 3) Volba intervalu pro který má být provedený fit; 4) Konečný výsledek s možností provedení dalšího fitu . . . . .	125
A.3	Výstupy fitování experimentálních data zkoumaných nanokompozitů. . . . .	126
B.1	Frekvenční závislost relativní permitivity (Reálná složka komplexní permitivity) nanokompozitů. . . . .	128
B.2	Frekvenční závislost ztrátového čísla (Imaginární složka komplexní permitivity) nanokompozitů. . . . .	129



# Seznam tabulek

1.1	Limitní hodnoty vybraných parametrů minerálních olejů dle normy ČSN EN 60422. [6] . . . . .	18
1.2	Parametry vybraných matricových materiálů.[13] . . . . .	24
1.3	Procentuální složení jednotlivých typu skleněných vláken. [17] . . . . .	27
1.4	Komerční produkty VPI a Resin-Rich systémů a jejich složky. Složky jsou uvedeny v g/m <sup>2</sup> [24, 25, 26, 27] . . . . .	31
5.1	Vybrané parametry z katalogového listu pryskyřic [58, 59, 60, 61] . . . . .	61
5.2	Průměrné hodnoty parametrů absorpční a resorpční charakteristiky . . . . .	66
5.3	Průměrné hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity . . . . .	69
5.4	Statistické hodnoty měření elektrické pevnosti . . . . .	70
6.1	Sady vzorků pro první část. UP1 - Elan-protect® UP 142 a UP3 - Elan-protect® UP 343 . . . . .	74
6.2	Sady vzorků pro druhou část. UP1 - Elan-protect® UP 142 a UP3 - Elan-protect® UP 343 . . . . .	74
6.3	Průměrné hodnoty parametrů absorpční a resorpční charakteristiky nanokompozitů . . . . .	77
6.4	Průměrné hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity . . . . .	81
6.5	Statistické hodnoty měření elektrické pevnosti nanokompozitů . . . . .	82
6.6	Průměrné hodnoty parametrů absorpční a resorpční charakteristiky nanokompozitů . . . . .	84
6.7	Průměrné hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity . . . . .	86
6.8	Statistické hodnoty měření elektrické pevnosti nanokompozitů . . . . .	87
7.1	Průměrné hodnoty parametrů získaných z absorpčních a resorpčních charakteristik. . . . .	94
7.2	Průměrné hodnoty ztrátového činitele a relativní permitivity. . . . .	97
7.3	Statistické hodnoty měření elektrické pevnosti nanokompozitů. . . . .	98
7.4	Hodnoty vybraných parametrů z měření STA a DMA. . . . .	101
7.5	Hodnoty vybraných parametrů UP1SPANF. . . . .	103

# Příloha A

## Aplikace pro analýzu Cole-Cole diagramu

Pro vyjádření vzájemné závislosti složek relativní permitivity, při měnící se frekvenci, slouží Cole-Cole diagram a jeho varianty (Fuoss a Kirkwood, Havriliak a Negami, Frölich). Rovnice (A.1) vyjadřuje komplexní permitivitu pomocí vyjádření Cole-Cole. Můžeme vidět, že pro účely zjištění modelového diagramu jsou potřeba parametry  $\varepsilon_s$  (statická permitivita v  $f = 0$  Hz),  $\varepsilon_\infty$  (permitivita v  $f \rightarrow \infty$  Hz),  $\tau$  (relaxační doba) a parametr  $\alpha$ .

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{A.1})$$

Cole-Cole vyjádření v praxi platí pouze za zjednodušujících podmínek a při přítomnosti pouze jednoho relaxačního děje. Pro složitější amorfní struktury je Cole-Cole vyjádření modifikováno do podoby Havriliak-Negami. Z rovnice (A.2) lze vidět, že k předchozím parametrům byl přidán parametr  $\beta$ . Jelikož se obě varianty liší pouze v parametru  $\beta$ , můžeme pro aplikaci využít právě vyjádření Havriliak-Negami.

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad (\text{A.2})$$

Měření frekvenční závislosti lze poměrně jednoduše provést. Ovšem, pokud chceme získat zmiňované parametry diagramu, musíme provést ruční fitování. To je ovšem poměrně složité a neexistuje pro to specifický software. Z toho důvodu byla vytvořena aplikace ColeFIT.

### A.1 Popis aplikace

Aplikace ColeFIT byla vytvořena pomocí programovacího jazyka Python 3.9, který byl využit převážně díky své všestrannosti využití (od serverových aplikací po mobilní aplikace), velkého množství statistických knihoven a přehlednosti kódu. Aplikace je distribuovaná pro operační systém Windows s vlastním .exe souborem. Aplikace byla vytvořena tak, aby byla co nejlépe uživatelsky jednoduchá a bez nutnosti obsluhy přes terminál. Práce s aplikací je pro uživatele řešena v rámci grafického prostředí, pro které byla využita knihovna PyQt5.

Primárním účelem této aplikace je zpracování hrubých dat ze širokopásmové dielektrické spektroskopie a provedení fitu na základě teoretických rovnic Havriliak-Negami. Výstupem této aplikace jsou parametry  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\infty$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$  a  $\beta$ . Na základě vyřešených parametrů je následně zkonstruován model diagramu. Pro fitování byla využita matematická knihovna SciPy a to konkrétně její funkce  $curve\_fit(func, x, y)$ , která vyhodnotí metodou nejmenších čtverců nejlepší kombinaci parametrů pro optimální podobnost zvolené funkce "func" se změřenými daty. Pro urychlení skriptu je vhodné specifikovat hraniční hodnoty jednotlivých parametrů. Ty lze snadno odhadnout na základě použitého dielektrického materiálu. Pro materiály řešené v této disertační práci byla zvolena následující sada pravidel:  $\varepsilon_s[0,10]$ ,  $\varepsilon_\infty[0,10]$ ,  $\tau[0,1]$ ,  $\alpha[0,1]$  a  $\beta[0,1]$ .

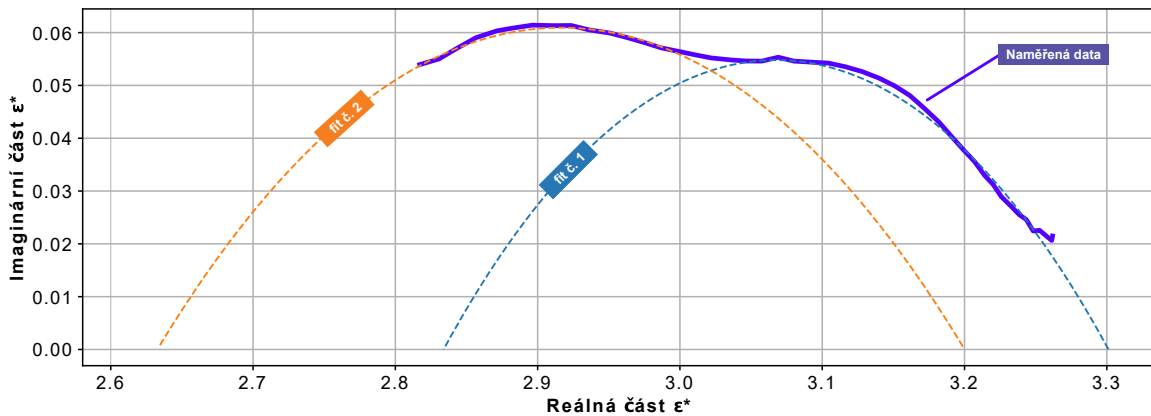
Získání parametrů probíhá pomocí fitování jednotlivých částí komplexní permitivity. Nejdříve je proveden fit imaginární části a následně také reálné části komplexní permitivity. Jsou použity rovnice jednotlivých složek komplexní permitivity (A.3) a (A.4), které jsou vyjádřené z rovnice (A.2) dle [67] a využita substituce  $\varphi$ , rovnice (A.5), pro zjednodušený zápis těchto rovnic. Získané parametry jsou pomocí fitování poté použity pro konstrukci finálního diagramu, který lze vidět na Obr. A.1.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\cos(\beta \cdot \varphi)}{(1 + 2 \cdot \omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \cos(\frac{\alpha \cdot \pi}{2}) + \omega^{2\alpha} \cdot \tau^{2\alpha})^{\beta/2}} \quad (\text{A.3})$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_s) \cdot \frac{\sin(\beta \cdot \varphi)}{(1 + 2 \cdot \omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \cos(\frac{\alpha \cdot \pi}{2}) + \omega^{2\alpha} \cdot \tau^{2\alpha})^{\beta/2}} \quad (\text{A.4})$$

Za  $\varphi$  je dosazen následující vztah:

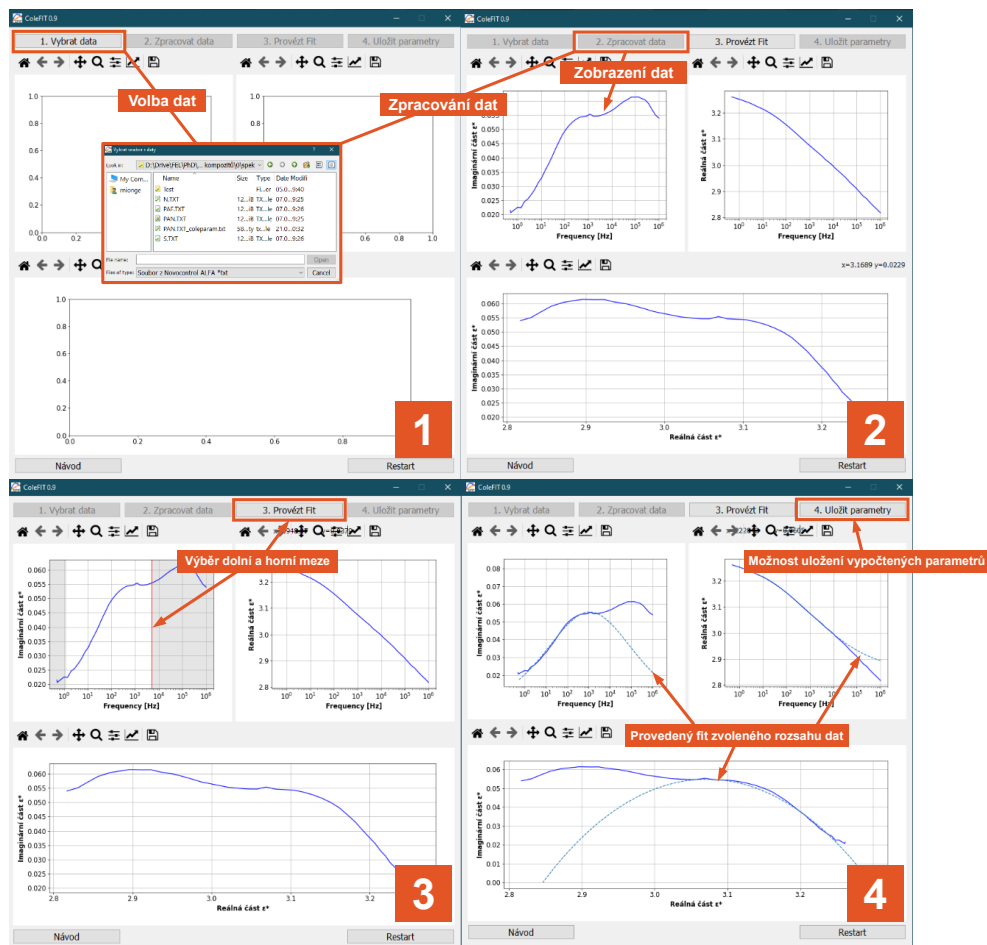
$$\varphi = \arctan \left[ \frac{\omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \sin(\frac{\alpha \cdot \pi}{2})}{1 + \omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \cos(\frac{\alpha \cdot \pi}{2})} \right] \quad (\text{A.5})$$



Obrázek A.1: Výstupní graf ukazující dva provedené fity na naměřených datech.

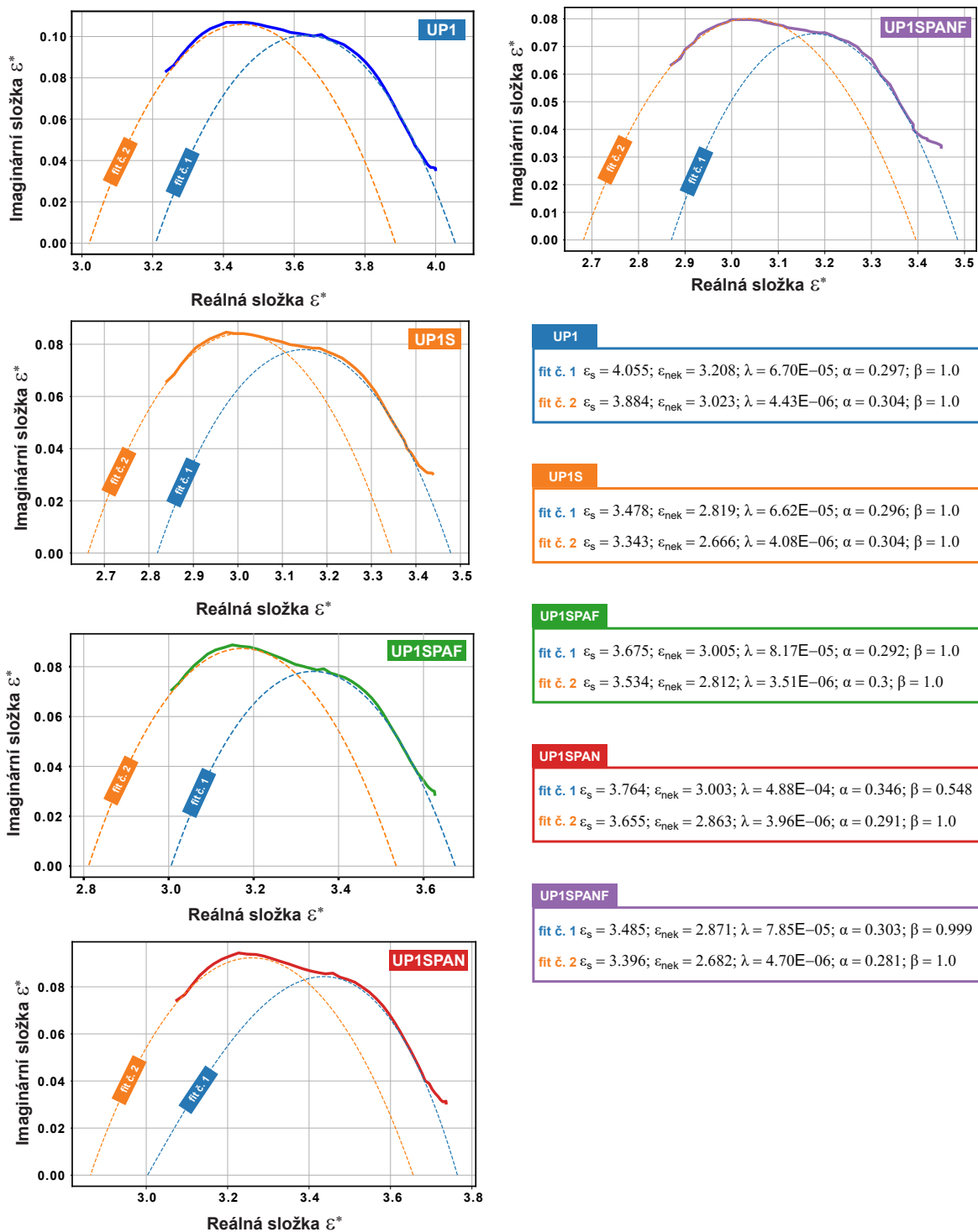
Postup práce s aplikací, podpořený Obr. A.2, je následující:

- Spustíte aplikaci pomocí colefit.exe
- Klikněte na tlačítko "Vybrat Data". Zvolte soubor s daty ze spektroskopu NOVO-CONTROL ALPHA.
- Klikněte na tlačítko "Zpracovat data". Dojde ke zpracování surových dat a zobrazení grafů.
- Pokud chcete vybrat rozsah frekvencí, pro který má být udělán fit, zvolte jej pomocí kurzoru na prvním grafu. Jinak bude využit celý rozsah frekvencí.
- Klikněte na tlačítko "Provézt Fit". Dojde k získání parametrů diagramu na základě teoretických rovnic a naměřených dat. Ty lze následně uložit do .txt souboru pomocí tlačítka "Uložit Parametry"
- Aplikace umožňuje opakovanou volbu rozsahů a tvorbu více fitů najednou. Stačí tedy po provedení prvního fitu znovu zvolit interval a kliknout na tlačítko "Provézt Fit".



Obrázek A.2: Aplikace ColeFIT. 1) Výběr dat; 2) Zpracovaná data, připravená k fitování; 3) Volba intervalu pro který má být provedený fit; 4) Konečný výsledek s možností provedení dalšího fitu

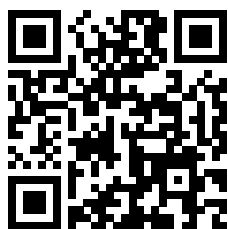
## A.2 Využití aplikace pro experimentální data



Obrázek A.3: Výstupy fitování experimentálních data zkoumaných nanokompozitů.

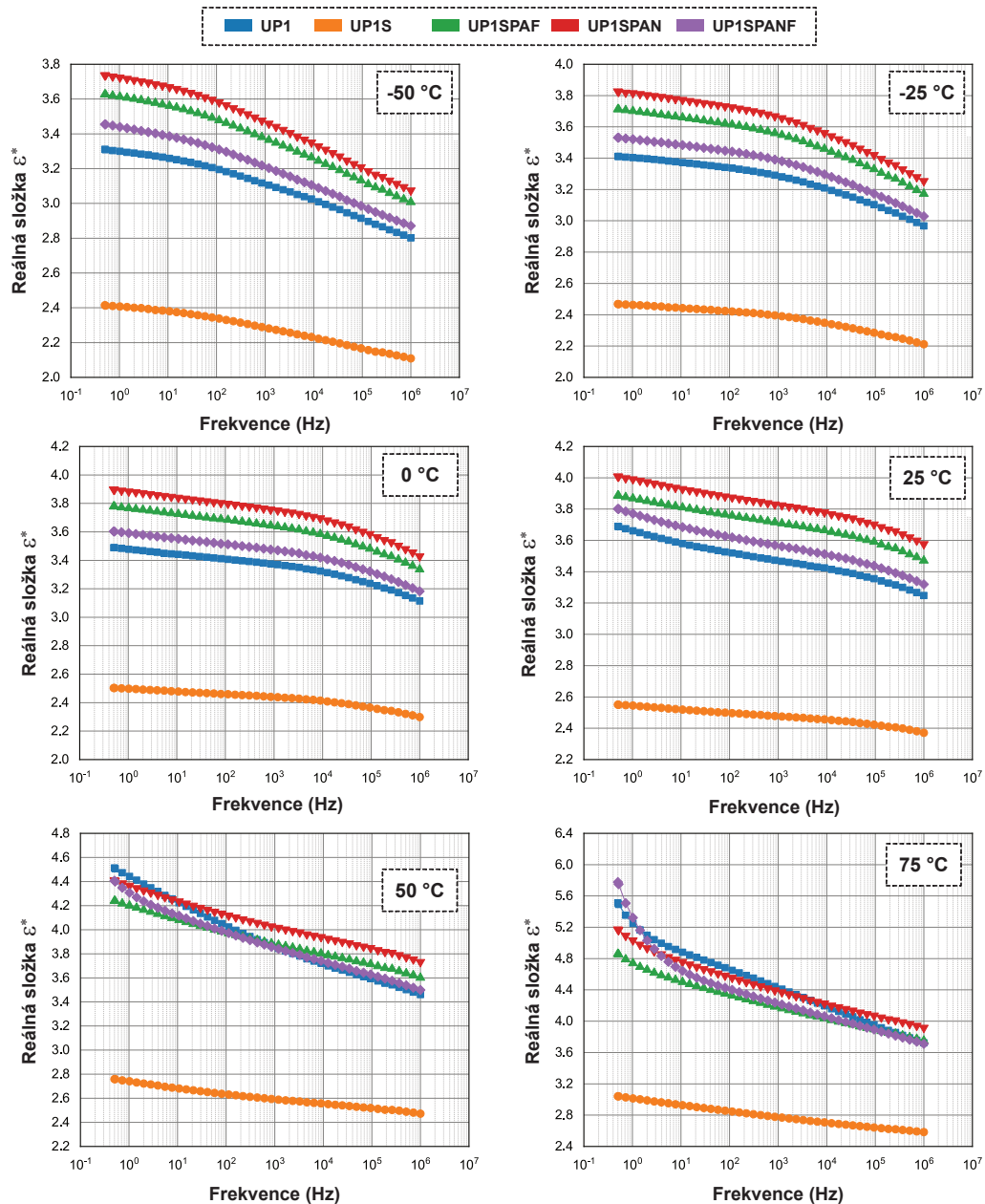
## A.3 Shrnutí

Aplikace byla vytvořena pro automatizaci a zjednodušení vyšetření Cole-Cole diagramů polymerních materiálů. Aplikace ve verzi 0.9 umožňuje načtení surových dat z BDS Novocontrol Aplha a jejich zpracování. Dále umožňuje zvolit frekvenční rozsah a provést pro něj fit na základě vztahu Havriliak-Negami. Dále umožňuje opakovanou volbu rozsahu a provedení dalšího fitu. Toto je důležité, jelikož většina zkoumaných materiálů nemívá pouze jeden polarizační děj. Můžeme říci, že se jedná o kombinaci více Cole-Cole diagramů dohromady, jak ukázala zpracovaná data. Výstupem aplikace jsou nejen grafy jednotlivých složek komplexní permitivity, ale i vypočtené parametry diagramu, které lze uložit do .txt souboru. Aplikace je k dispozici s licencí GNU GPL pod odkazem níže.

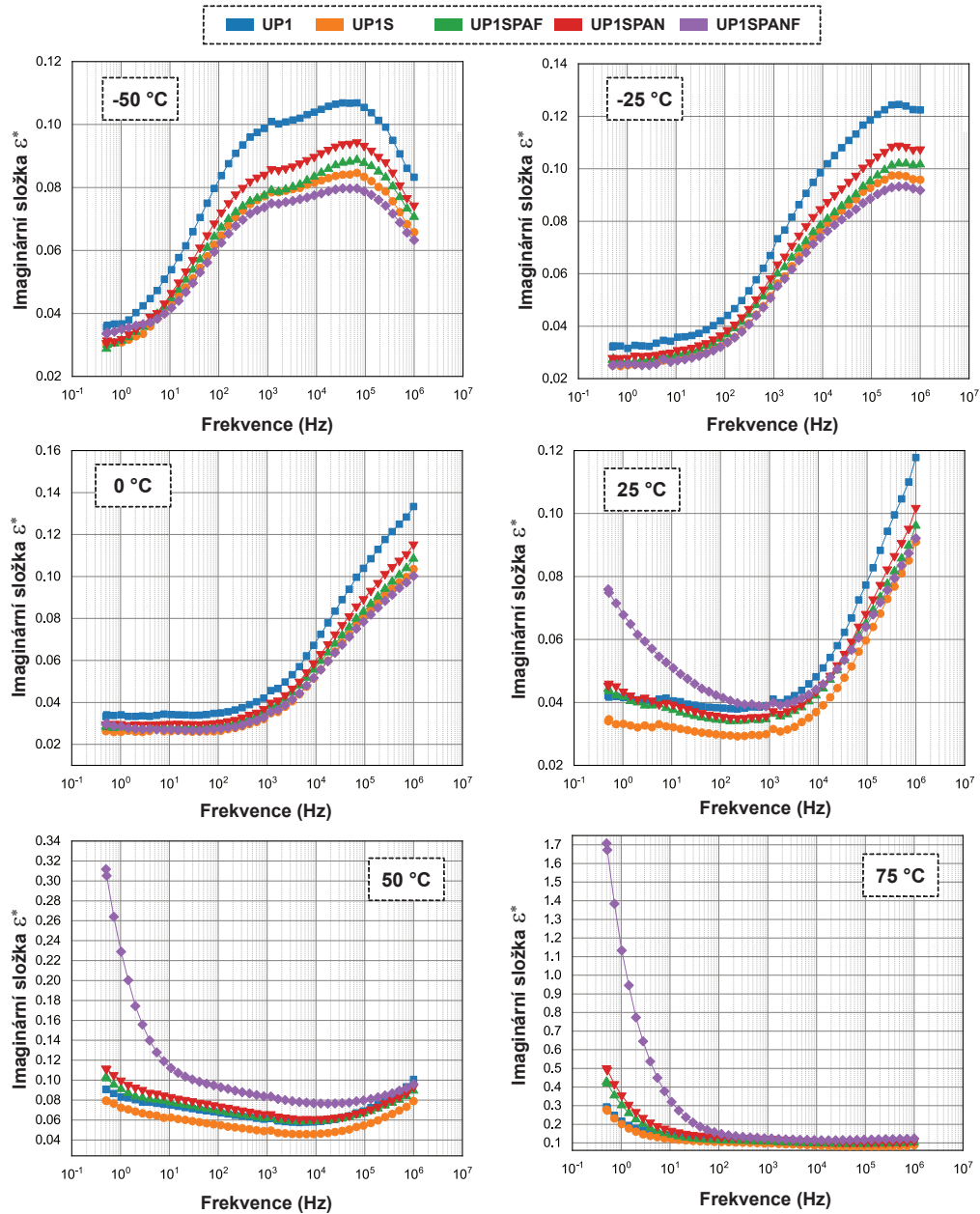


# Příloha B

## Frekvenční charakteristiky



Obrázek B.1: Frekvenční závislost relativní permitivity (Reálná složka komplexní permitivity) nanokompozitů.



Obrázek B.2: Frekvenční závislost ztrátového čísla (Imaginární složka komplexní permittivity) nanokompozitů.