

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**

**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ  
KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ  
ODDĚLENÍ ELEKTROTECHNOLOGIE**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**PLZEŇ, 2018**

**Ing. Michal Čermák**

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**

**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ  
KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ  
ODDĚLENÍ ELEKTROTECHNOLOGIE**

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**k získání akademického titulu doktor v oboru  
Elektrotechnika**

**Ing. Michal Čermák**

**HALLOYSITE NANOTRUBKY JAKO NOVÉ  
NANOPLNIVO PRO KABELOVÉ POLYMERNÍ SMĚSI**

*Školitel: doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.*

*Datum státní doktorské zkoušky: 27.6.2014*

*Datum odevzdání práce: 31.8.2018*

V Plzni, 2018

## PROHLÁŠENÍ O DUŠEVNÍM VLASTNICTVÍ

Tímto předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci na téma „Halloysite nanotrubky jako nové nanoplňivo pro kabelové aplikace“ zpracovanou během doktorského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni pod vedením doc. Ing. Aleše Hamáčka, Ph.D.

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

V Plzni dne 31. 8. 2018

.....  
Ing. Michal Čermák

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval školiteli doc. Ing Alešovi Hamáčkovi, Ph.D. a všem mým kolegům z Katedry technologií a měření Fakulty elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni, z Centra nových technologií a materiálů a také z Ústavu makromolekulární chemie – Akademie věd ČR, kteří mně poskytli instrumentální i konzultační podporu během vědeckých aktivit spojených s touto prací.

Rád bych také poděkoval vedení společnosti SILON s.r.o., za poskytnutí pevného zázemí, jež ve velké míře pomohlo dokončit tuto práci a umožnilo vědecké výstupy aplikovat do vývoje nových kabelových produktů.

Tato práce vznikla s podporou Evropského fondu pro regionální rozvoj a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu Regionální inovační centrum elektrotechniky (RICE), číslo projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0094.

Poděkování také patří institucím, jež poskytly finanční prostředky během mých aktivit spojených s touto prací:

Nadace Nadání Josefa, Marie a Zdenky Hlávkových

KABELOVNA KABEX, a.s.

SILON, s.r.o.

## **HALLOYSITE NANOTRUBKY JAKO NOVÉ NANOPLNIVO PRO KABELOVÉ POLYMERNÍ SMĚSI**

Předložená práce shrnuje poznatky v oblasti využití Halloysite nanotrubelek jako perspektivního nanoplňiva v kabelových polymerních nanokompozitech, u kterých je vyžadována zvýšená požární bezpečnost. V úvodní kapitole je proto zaměřena pozornost na vývoj technických norem a legislativních opatření v rámci Evropské unie, které v průběhu posledních let dramaticky zvýšily požadavky na technické parametry kabelů určených pro stavebnictví, a to zejména v oblasti reakce kabelu na oheň. Následně je pozornost upřena na teorii formulace směsí s polyolefinovou maticí, a to zejména na vliv funkčních plniv a nanoaditiv na výsledné charakteristiky polymerních kompozitů a nanokompozitů. V dalších kapitolách teoretické části práce jsou shrnuty poznatky popisující fyzikální vlastnosti Halloysite nanotrubelek v polymerních systémech, možnosti funkcionalizace jejich povrchu a perspektivní směry jejich využití pro oblast polymerních oheň retardačních směsí určených pro kabelové aplikace.

V úvodu praktické části je představen koncept experimentu a metodika řešení, která se skládá ze tří etap experimentu. V první etapě experimentu je zaměřena pozornost na komplexní popis vlivu Halloysite nanotrubelek roubované (3-Aminopropyl)triethoxysilanem v polymerním systému polyolefinového typu. Pro tyto účely byla navržena matice modelových izolačních směsí s různou mírou zastoupení tohoto nanoplňiva, které byly připraveny pomocí laboratorního hnětače Brabender. Druhá etapa je zaměřena na využití poznatků první etapy při formulaci matice směsí použitelných jako plášťová oheň retardační směs určená pro nízkonapěťové aplikace ve stavebnictví. Na základě výsledků byla vybrána receptura pro třetí etapu experimentu. V této závěrečné etapě experimentu je nastíněn postup optimalizace vybrané receptury pro ko-kneader technologii Buss a je provedena komparativní analýza s referenčním i konkurenčním řešením.

Dokončení této práce bylo provedeno ve spolupráci se společností SILON s.r.o. Tato spolupráce vedla k vytvoření prototypu vysoce oheň retardační plášťové směsi obsahující Halloysite nanotrubky.

175 stran

97 obrázků

37 tabulek

13 stran příloh

KET, FEL ZČU v Plzni 2018

## **HALLOYSITE NANOTUBES AS A NOVEL NANOFILLER FOR CABLE POLYMER COMPOUNDS**

This doctoral thesis summarizes the state of the art in the area of Halloysite nanotubes with focus on its perspective utilization in halogen free flame-retardant cable polymer nanocomposites. The introductory chapter focuses on the development of technical standards and European legislation, which have dramatically tightened the requirements for the technical parameters of cables for construction applications in last years, particularly in the field of reaction to fire. Subsequently the attention is paid to the theory of formulation design of polyolefin-based compounds with focus on functional fillers and nanoadditives and their influence on the resulting properties of polymer composite and nanocomposite. In the next chapters of the theoretical background the state of the art of polymer nanocomposites with incorporated Halloysite nanotubes is summarized with attention to: physical influences of this nanoadditive on diverse polymer systems, possibilities of surface functionalization and possible directions of utilization.

The introduction of the practical part the concept of the experiment, methodology and goal propositions towards to development of the flame-retardant compound are assessed. For this the practical part includes three phases of experiments. In the first phase, attention is paid to a comprehensive description of the effect of Halloysite nanotubes with grafted surface by (3-Aminopropyl)triethoxysilane in polyolefin-based insulation system. For this purpose, model formulations with varying degree of nanofiller were designed and prepared on Brabender laboratory kneader. Second phase is focused on utilization of knowledge from the first phase in the formulation design of flame retardant compounds suitable as a jacket system for low-voltage application in the construction industry. Based on the results, one formulation has been chosen for further modification in the third phase. In the final phase, optimization of chosen formulation for co-kneader technology was carried out and the benchmark analysis with the reference and competitive solution was performed.

The completion of this work was realized in cooperation with SILON s.r.o. and led to the creation of a prototype of highly flame-retardant jacket compound, which contains examined nanofiller.

175 pages

97 figures

37 tables

13 p. of appendices

# OBSAH

<b>Použité symboly a zkratky .....</b>	<b>9</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>14</b>
<b>1 Vliv nových požadavků evropské legislativy na vývoj kabelových směsí .....</b>	<b>15</b>
1.1 Evropská směrnice Nařízení o stavebních výrobcích – CPR .....	17
1.2 Přehled zkušebních metod určených pro klasifikaci CPR .....	19
1.3 Kabely s funkční schopností při požáru a jejich vztah s legislativou CPR .....	25
1.4 Zkušební metody pro stanovení funkčnosti elektrických kabelů při požáru .....	26
1.5 Reakce trhu s kabelovými výrobky na uvedení CPR .....	30
1.6 Dopad CPR na vývoj HFFR plastifikačních směsí .....	33
<b>2 Funkční plniva pro polymerní kompozity a nanokompozity .....</b>	<b>35</b>
2.1 Termoplastická polymerní matrice jako nosič kompozitu .....	37
2.1.1 Chemické složení monomerní jednotky .....	38
2.1.2 Sekundární a terciální uspořádání polymeru .....	39
2.1.3 Molární hmotnost polymeru a její distribuce .....	41
2.1.4 Požadavky kladené na polymerní matici u plněných kompozitů .....	44
2.2 Plnivo jako klíčový prvek všech parametrů .....	45
2.2.1 Distribuce velikosti částic, měrný povrch a jejich vliv na disperzi ve směsi .....	46
2.2.2 Tvar a tvrdost částic .....	47
2.2.3 Chemismus povrchu plniva .....	48
2.3 Vliv koncentrace plniva na výsledné vlastnosti směsi .....	49
2.3.1 Prodloužení při přetržení .....	49
2.3.2 Modul pružnosti .....	50
2.3.3 Mez kluzu v tahu .....	51
2.3.4 Odolnost kompozitu proti rázovému namáhání .....	53
2.3.5 Teplota tvarové stálosti .....	56
2.3.6 Tepelná a elektrická vodivost .....	58
2.4 Vliv disperzních činidel a kompatibilizátorů .....	60
2.4.1 Disperzní látky .....	60
2.4.2 Kompatibilizátory .....	62
2.5 Nanoplivo jako modifikátor polymerní matrice .....	65
2.5.1 Možnosti analýzy disperze nanopliva .....	69
2.6 HFFR plniva pro kabelovou techniku .....	71
2.6.1 Endotermické retardéry hoření .....	72
2.6.2 Intumescentní retardéry hoření .....	73
2.6.3 Nanoaditiva jako synergické přísady .....	73
2.7 Stabilizace plněných směsí .....	74
2.7.1 Mechanismy oxidační degradace .....	74
2.7.2 Možnosti inhibice auto-oxidačních procesů .....	76
2.7.3 Inhibice foto-oxidačních procesů .....	79
<b>3 Charakterizace a využití HNT .....</b>	<b>82</b>
3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti Halloysite nanotrubeček .....	83
3.2 Toxicita a rizika spojená s průmyslovým využitím HNT .....	85
3.3 Chování HNT v polymerních systémech .....	86
3.4 Vliv HNT na oheň retardující schopnosti polymerů .....	89
<b>4 Metody funkcionalizace HNT .....</b>	<b>95</b>
4.1 Zpracování surových Halloysite nanotrubeček .....	95
4.2 Kovalentní funkcionalizace HNT .....	96
4.3 Nekovalentní funkcionalizace HNT .....	97
4.4 Možnosti plnění dutinky aktivními látkami .....	98

<b>5 Perspektivní směry využití HNT v polymerních nanokompozitech .....</b>	<b>100</b>
<b>6 Cíle disertační práce .....</b>	<b>104</b>
<b>7 Popis experimentální části, metodika řešení .....</b>	<b>105</b>
<b>8 První etapa experimentu .....</b>	<b>109</b>
<b>8.1 Popis polymerních nanokompozitů a jejich příprava .....</b>	<b>110</b>
<b>8.2 Hodnocení disperze HNT-g-APTES v testovaných nanokompozitech.....</b>	<b>111</b>
8.2.1 Teoretický základ a popis metody XDR.....	111
8.2.2 Diskuze výsledků XDR .....	114
<b>8.3 Teoretický základ a popis metod optické a elektronové mikroskopie.....</b>	<b>116</b>
8.3.1 Diskuze výsledků optické a elektronové mikroskopie .....	117
<b>8.4 Analýza termických a reologických vlastností směsí .....</b>	<b>123</b>
<b>8.5 Teoretický základ a popis metod používající DSC.....</b>	<b>123</b>
8.5.1 Diskuze výsledků měřených pomocí DSC .....	124
<b>8.6 Teoretický základ a popis metody TGA/DSC.....</b>	<b>126</b>
8.6.1 Diskuze výsledků metody TGA/DSC.....	126
<b>8.7 Teoretický základ a popis metody reologické analýzy.....</b>	<b>128</b>
8.7.1 Diskuze výsledků reologické analýzy .....	128
<b>8.8 Analýza dielektrických vlastností polymerních nanokompozitů .....</b>	<b>131</b>
8.8.1 Teoretický základ a popis měření polarizačních charakteristik.....	131
8.8.2 Diskuze výsledků polarizačních charakteristik .....	132
8.8.3 Teoretický základ a popis metody měření elektrické pevnosti.....	133
8.8.4 Diskuze výsledků měření elektrické pevnosti .....	134
8.8.5 Teoretický základ a popis měření dielektrické spektroskopie .....	137
8.8.6 Diskuze výsledků měření dielektrické spektroskopie.....	137
<b>8.9 Analýza mechanických vlastností experimentálních směsí .....</b>	<b>140</b>
8.9.1 Popis metody měření mechanických vlastností.....	140
8.9.2 Diskuze měření mechanických vlastností.....	140
<b>8.10 Zhodnocení výstupů první etapy experimentu.....</b>	<b>141</b>
<b>9 Druhá etapa experimentu .....</b>	<b>144</b>
<b>9.1 Popis polymerních nanokompozitů, jejich výroba a příprava vzorků.....</b>	<b>145</b>
<b>9.2 Diagnostický systém druhé etapy experimentu .....</b>	<b>148</b>
<b>9.3 Popis jednotlivých výrob plášťových nanokompozitů.....</b>	<b>150</b>
<b>9.4 Diskuze výsledků druhé etapy experimentu .....</b>	<b>152</b>
<b>9.5 Zhodnocení výstupů druhé etapy experimentu .....</b>	<b>156</b>
<b>10 Třetí etapa experimentu.....</b>	<b>158</b>
<b>10.1 Popis optimalizovaných receptur a jejich výroba .....</b>	<b>158</b>
<b>10.2 Diagnostický systém třetí etapy experimentu.....</b>	<b>163</b>
<b>10.3 Diskuze výsledků optimalizovaných plášťových nanokompozitů třetí etapy experimentu .....</b>	<b>163</b>
<b>10.4 Receptura s nejlepšími parametry a její výkonost vůči konkurenčnímu řešení .....</b>	<b>166</b>
<b>10.5 Zhodnocení výstupů třetí etapy experimentu.....</b>	<b>170</b>
<b>11 Přínosy disertační práce pro vědní obor a výstupy pro praxi.....</b>	<b>171</b>
<b>Závěr .....</b>	<b>173</b>
<b>Seznam odborných publikací autora .....</b>	<b>174</b>
<b>Příloha .....</b>	<b>176</b>
<b>Použitá literatura .....</b>	<b>189</b>



## POUŽITÉ SYMBOLY A ZKRATKY

### Zkratky a značky

@	Podmínky při testování
A/N	Ano/Ne
a1-a3	Doplňková klasifikace kyselosti a vodivosti zplodin při hoření dle ČSN EN 60754-2
A <sub>ca</sub>	Třída reakce na oheň kabelu dle ČSN EN 13501-6
AOX	Antioxidant
B1 <sub>ca</sub>	Třída reakce na oheň kabelu dle ČSN EN 13501-6
B2 <sub>ca</sub>	Třída reakce na oheň kabelu dle ČSN EN 13501-6
BDS	Širokopásmová dielektrická spektroskopie
BET	Metoda pro stanovení měrného povrchu částice / Měrný povrch částice
CE	Conformité Européenne, označení osvědčující shodu výrobku dle ČSN EN 50575
CPD	Směrnice Evropské komise 2000/367/EC
CPR	Nařízení Evropského parlamentu a Rady EU č. 305/2011
d0-d2	Doplňková klasifikace tvorba planoucích kapek a částic dle ČSN EN 50399
D <sub>ca</sub>	Třída reakce na oheň kabelu dle ČSN EN 13501-6
DCT-PLS	Metoda vyhlazení signálu založená na tzv. Direct cosine transform - penalized last squares
DoP	Prohlášení o vlastnostech dle ČSN EN 50575
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
E <sub>ca</sub>	Třída reakce na oheň kabelu dle ČSN EN 13501-6
EDX	Metoda založená na tzv. Energy Dispersive X-ray Analysis
EEP	Evropský ekonomický prostor
EU	Evropská unie
F <sub>ca</sub>	Třída reakce na oheň kabelu dle ČSN EN 13501-6
FR	Oheň retardační vlastnosti
FRNC	Flame Retardant Non-Corrosive
FTIR	Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací
HDP	Hrubý domácí produkt
HDT	Teplota tvarové stálosti
HFFR	Halogen Free Flame Retardant
IFR	Intumescentní retardéry hoření
LFHC	Low Fire Hazard Cables
LOCA	Havárie se ztrátou chladicí kapaliny
LSFOH	Low Smoke and Fumes Zero Halogen
LSNH	Low Smoke Non-Halogen
LSZH/LSOH	Low Smoke Zero Halogen
MD	Deaktivátor kovů
ME	Metallocen
MF	Minerální plnivo
MG	Magnetit
MMD	Šířka distribuce molární hmotnosti
MS	Mikrosféry
MV	Ministerstvo vnitra
NOR	Flamestab NOR 116
OHLS	Zero Halogen Low Smoke
OIT	Indukční doba oxidace
P(750)x-M	Třída funkčnosti kabelové trasy při požáru testovaná dle DPP 22-2012-01
p.a.	Ročně
<i>p</i> <sub>1-3</sub>	relaxační pík
PBS	Požární bezpečnost staveb
PDI	Index polydisperzity
PHx	Třída funkčnosti kabelu při požáru testovaná dle ČSN EN 50200 a ČSN EN 50362
PPA	Procesní činidla
ppm	Počet částic na 1 m <sup>3</sup>
Px	Třída funkčnosti kabelu při požáru dle ČSN EN 50577
Px-R, PHx-R	Třída funkčnosti kabelové trasy při požáru testovaná dle ČSN 73 0895
RH	Retardér hoření
RTG	Rentgenové záření

s1-3, s1a, s1b	Doplňková klasifikace tvorby a optické hustoty dýmu dle ČSN EN 50399 a ČSN EN 61034-2
SEI	Snímkovací metoda založená na tzv. Secondary Electron Imaging
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
TTI	Čas zapálení
UV	Ultrafialová složka světla
VN	Vysoké napětí
Vx	Třída funkčnosti kabelu při požáru značená dle ČSN IEC 60331
Vz.	Vzorek
WG	Pracovní skupina
XDR	Rentgenová difraktometrie
ZN	Ziegler-Natta

### Chemické zkratky

AA	Kyselina akrylová
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
AEAPS	[3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan
APP	Polyfosfát amonný
APS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilan
ASA	Akrylonitril-styren-akrylát
ATH	Hydroxid hlinitý
AZO	Azocyklohexan
AZONOR	Bis(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-diazen
BA	Butylakrylát
CAP	Ftalát acetátu celulózy
CB-A	Chain-breaking acceptors; látka schopná odebrat H <sup>+</sup>
CB-D	Chain-braiking donors; látka schopná adice s radikálem
CNT	Uhlíkové nanotrubky
COOH	Karboxylová kyselina
CS PE	Chlorsulfonovaný polyethylen
DBDE	RH na bázi aromatických uhlovodíků
EBA	Ethylen butylakrylát
EPDM	Ethylen-propylenový kaučuk
EVA	Ethylenvinylacetát
FR	Retardér hoření
FR370	Halogenovaný alifatický RH
GF	Skelná vlákna
GPTS	γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
HALS	Sféricky stíněné aminové stabilizátory
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
HIPS	Vysokoimpaktní polystyrén
HMH	Směs huntitu a hydromagnezitu (obchodní název Ultracarb)
HNT	Halloysite nanotrubky
LDH	Vrstvené dvojité hydroxidy
LDPE	Lineární polyethylen
LLDPE	Nízkohustotní lineární polyethylen
LS PVC	Nedýmivé PVC
MABS	Methylmethakrylát-akrylonitril-butadien-styren
MAH	Maleinanhydrid
MAPTS	3-(Trimethoxysilyl)propyl metakrylát
MDH	Hydroxid hořečnatý
MMA	Methylmetakrylát
MMT	Montmorillonit
NBR	Nitril kaučuk
NHT-g-COOH	HNT modifikovaný kyselinou karboxylovou
NHT-g-NH <sub>2</sub>	HNT modifikovaný amidem
OBC	Olefin blok kopolymer
OH•	Hydroxyl radikál

o-MMT	Organo montmorillonit
PA	Polyamid (obecný typ)
PAO	Termoplastický poly-alfa-olefin
PAO-g-MAH	Polyalfaolefin roubovaný maleinanhydridem
PBT	Polybutylen tereftalát
PC	Polykarbonát
PDMS	Polydimethylsiloxane
PE	Polyetylen (obecný typ)
PEMA	Polyethylmethakrylát
PEO	Polyethylenglykol
PET	Polyetylen tereftalát
PMMA	Polymethylmetakrylát
POE	Polyolefinový elastomer (obecný typ)
POM	Polyoxymethylen
POSS	Mnohostěnný polyhedrální oligosilsesquioxan (obecný typ)
PP	Polypropylen (obecný typ)
PP-c	Polypropylen kopolymer
PP-g-MAH	polypropylen roubovaný maleinanhydridem
PP-h	Polypropylen homopolymer
PPMA	Polypropylmethakrylát
PVC	Polyvinylchlorid
R•	Obecný radikál
RO•	Alkoxy radikál
ROH	Stabilizovaný produkt oxidace
ROO•	Peroxy radikál
ROOH	Organický peroxid
SAN	Styren-akrylonitrilový kopolymer
SBR	Styren-butadienový kaučuk
SBS	Poly(styren-butadien-styren)
TPE	Termoplastický elastomer
VA	vinylacetát
VTES	Triethoxyvinylsilan
VTMOEO	Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan
VTMS	Vinyltrimethoxysilan
XLPE/PEX	Zesítený polyetylen

### Veličiny a jednotky

$\langle D \rangle$	(nm)	Střední velikost krystalitů
$\langle \varepsilon \rangle$	(-)	Střední mikrodeformace
$\Delta G$	(J/mol)	Změna Gibbsovy volné energie
$\Delta H_{f,100\%}$	(J/mol)	Hypotetická entalpie tání zcela krystalizovaného polymeru
$\Delta T$	(K)	Změna teploty
$A$	(cts·deg)	Plocha pod difrakční linií
$a, b, c$	(nm)	Délka rozměrů v případě výpočtu SSA
$Ash$	(%)	Obsah popelových reziduí dle ČSN EN ISO 3451
$ASM$	(-)	Angular second moment
$B$	(-)	Parametr adheze
$C'_p$	(F)	Reálná složka kapacity
$cm^2/s$		Centimetr čtvereční za sekundu; jednotka tepelné difuzity
cts		Počet záznamů
$d$	(nm)	Délka nanočástice
$d$	(px)	Krok délky při výpočtu ASM
$d_{50\%}$	(nm, $\mu m$ )	Medián velikosti
$d_{95\%}$	(nm, $\mu m$ )	Velikost při percentilu 95 %
$d_{98\%}$	(nm, $\mu m$ )	Velikost při percentilu 98 %
$d_{99\%}$	(nm, $\mu m$ )	Velikost při percentilu 99 %
deg.		Stupeň
$DH$	(mm)	Délka hoření
$DS$	(%)	Rozměrová stabilita

$d_x$	( $\mu\text{m}$ )	Střední velikost
$E$	(Mpa, GPa)	Modul pružnosti v tahu
$E_p$	(kV/mm)	Elektrická pevnost
$f$	(Hz)	Frekvence
$F$	(N)	Síla
FIGRA	(W/s)	Index rychlosti rozvoje ohně
FS	(m)	Šíření ohně
$G'$	(Pa)	Elastický modul
$G''$	(Pa)	Ztrátový modul
$G'_p$	(Mpa)	Plateau modul pružnosti
$H$	(J/mol)	Entalpie
$\bar{H}$	(mm)	Vertikální rozšíření plamenů
$\bar{h}$	(m)	Průměrná tloušťka vzorku
$H_f, H_c$	(J/mol, J/kg)	Entalpie tání a krystalizace
hm%		Hmotnostní procentní podíl
HU	(%)	Hmotnostní úbytek
$i, j$	(-)	Pozice zkoumaného pixelu snímku při výpočtu ASM
$I_0$	(cts)	Intenzita linie
$i_x$	(A)	Absorpční proud v daném časovém úseku odpovídající x-té sekundě
J/mol		Joule na mol; jednotka elektronové afinity
$K$	(-)	Empirická konstanta v rámci Flory-Foxovy rovnice
$K, \alpha$	(-)	Mark-Houwinkovy parametry rozpustnosti
K/min		Kelvin za minutu; jednotka rychlosti ohřevu
$K_C$	(MPa·m <sup>1/2</sup> )	Lomová houževnatost
KF	(%)	Vlhkost dle Karl-Fisherovy metody dle ČSN EN ISO 15512
kJ/kg·K		Kilojoule na kilogram a Kelvin; jednotka specifické tepelné kapacity
KVK	(mol/kg)	Kationtová výměnná kapacita
$K\alpha_1$	(nm)	Vlnová délka RTG lampy
$K\alpha_2$	(nm)	Komponenta incidentního záření
$L/D$	(-)	Poměr nejdelší a nejkratší strany
LOI	(%)	Limitní kyslíkové číslo
$l, m$	(-)	Koeficient tvaru v případě výpočtu SSA
m	(mg, g, kg, t, kT)	Hmotnost
Max HRR	(KW)	Maximální míra uvolněného tepla
$M_c$	(g/mol)	Kritická molární hmotnost
$M_e$	(g/mol)	Molární hmotnost zapletení řetězců
MFI	(g/10 min)	Index toku taveniny (obecná definice)
$MFI_{150/21,6}$	(g/10 min)	Index toku taveniny při teplotě 150 °C a zatížení 21,6 kg
$MFI_{190/5}$	(g/10 min)	Index toku taveniny při teplotě 190 °C a zatížení 5 kg
ml/g		Mililitr na gram; jednotka objemu pórů a sypané hmotnosti
mm/min		Milimetr za minutu; jednotka při testování horizontálního hoření
$M_n, M_w, M_\eta$	(g/mol)	Molární hmotnost, číselný, hmotnostní a viskózní průměr
Moh		Stupeň tvrdosti dle Mohsovy stupnice
mol/kg		Mol na kilogram; jednotka kationtové výměnné kapacity
mol/s		Mol za sekundu; jednotka rychlosti chemické reakce
nm, $\mu\text{m}$ , mm, cm, m		Nanometr, mikrometr, milimetr, centimetr, metr; jednotky délky
$OIT_{200}$	(min)	Indukční doba oxidace při teplotě 200 °C
ot./min		Otáčky za minutu
$P$	(g/h)	Permeabilita plynu v polymeru
$p_{i1}$	(-)	Jednominutový polarizační index
$p_{i10}$	(-)	Desetiminutový polarizační index
$pH$	(-)	Vodíkový exponent
PHHR	(kW/m <sup>2</sup> )	Pík míry uvolněného tepla
phr	(-)	Díl přísady na sto dílů polymeru
PCS	(MJ)	Celkové spalné teplo
$R$	(J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	Plynová konstanta
$r_{mf}$	(nm)	Šíře mezifázového rozhraní
$R_x$	( $\Omega$ )	Odpor v daném časovém úseku odpovídající x
$S$	(J/mol·K)	Entropie

$S_{ef}$	(m <sup>2</sup> )	Efektivní plocha elektrody
$S_{d10\mu m}$	(%)	Procentuální zastoupení plochy částic, jejichž $d \geq 10 \mu m$
$ShA$ 1/15	(-)	Tvrdoost měřená metodou Shore A při 1 a 15 sekundách
$ShD$ 1/15	(-)	Tvrdoost měřená metodou Shore D při 1 a 15 sekundách
SPR	(m <sup>2</sup> /s)	Míra tvorby kouře
SSA	(m <sup>2</sup> /g)	Specifický měrný povrch částice
$T$	(°C, K)	Teplota
$t$	(s, min, h)	Čas
$\tan(\delta)$	(-)	Ztrátový činitel
$T_g, T_f, T_m, T_c$	(°C)	Teplota skelného přechodu, viskózního toku, tání, krystalizace
$TGA_{5-15\%}$	(°C)	Teploty při 5 - 10 - 15 hm% úbytku měřeného pomocí TGA
THR	(MJ)	Celkové uvolněné teplo
TSP	(m <sup>2</sup> )	Celková tvorba kouře
$U$	(V, kV)	Elektrické napětí
$U_{ef}$	(V)	Efektivní hodnota napětí
UL-94	(-)	UL-94 Klasifikace hořlavosti dle ČSN EN 60695-11-10
$V$	(-)	Objemový podíl
$V$	(cm <sup>3</sup> , l)	Objem
V%	(%)	Objemový procentní podíl
VOL	(%)	Těkávé podíly dle ČSN EN ISO 868
$W$	(-)	Hmotnostní podíl
W/g		Watt na gram; jednotka tepelného toku
$X^\infty$		Obecná fyzikální veličina při vysoké molární hmotnosti polymeru
$X_c$	(%)	Stupeň krystalinity
$\dot{\gamma}_c$	(s <sup>-1</sup> )	Kritické smykové tření
$Z'_p$	( $\Omega$ )	Reálná složka impedance
$\beta$	(-)	Faktor tvaru v případě výpočtu SSA
$\beta$	(-)	Integrální šířka v rámci profilových parametrů měření XDR
$\beta_C^f$	(-)	Integrální šířka Cauchyho složky fyzikálního rozšíření profilu difrakční linie
$\beta_G^f$	(-)	Integrální šířka Gaussovy složky fyzikálního rozšíření profilu difrakční linie
$\epsilon'$	(-)	Reálná složka komplexní permitivity
$\epsilon''$	(-)	Imaginární složka komplexní permitivity
$\epsilon_{(Fb)}$	(%)	Jmenovité prodloužení při přetržení
$\epsilon_{(Fb)168@90}$	(%)	Tažnost při přetržení po stárnutí 168 h při teplotě 90 °C (procenta)
$\epsilon_{(Re)}$	(%)	Tažnost na mezi kluzu
$\zeta$	(mV)	Zeta potenciál
$\eta'$	(-)	Index toku
$\eta^*$	(Pa·s)	Komplexní viskozita
$\eta_0$	(Pa·s)	Nulová viskozita
$\theta$	(°)	Úhel kroku při výpočtu ASM
$\vartheta$	(°)	Braggův úhel
$\lambda$	(-)	Bezrozměrný parametr pórovitosti povrchu v případě výpočtu SSA
$\lambda$	(W/m·K)	Tepelná vodivost
$\rho$	(g/cm <sup>3</sup> , kg/m <sup>3</sup> )	Hustota (gram na centimetr krychlový, kilogram na metr krychlový)
$\rho_v$	( $\Omega \cdot cm$ )	Vnitřní rezistivita
$\sigma'$	(S/cm, $\mu S/mm$ )	Reálná složka komplexní konduktivity
$\sigma_{(Fb)}$	(Mpa)	Pevnost při přetržení
$\sigma_{(Fb)168@90}$	(Mpa)	Pevnost při přetržení po stárnutí 168 h při teplotě 90 °C
$\sigma_{(Re)}$	(Mpa)	Pevnost na mezi kluzu
$\sigma_{(Rm)}$	(Mpa)	Mez pevnosti v tahu
$\omega$	(rad/s)	Úhlová rychlost

## Indexy

$c$	Index pro kompozit
$f$	Index pro plnivo
$L$	Index pro kapalnou fázi
$m$	Index pro polymerní matici
$S$	Index pro pevnou fázi
$i, j$	Index pro i-tý, j-tý prvek

## ÚVOD

Analýzou příčin a následků velkých požárů v průmyslových objektech, veřejných budovách a dalších významných stavbách s vysokou koncentrací osob bylo požárními specialisty zjištěno, že v posledních desetiletích byla kabelová technika nejčastěji považována za příčinu vzniku požáru a v průběhu požáru bývá v mnoha případech i jejím nejčastějším šířitelem. Je to z toho důvodu, že samotná kabelová instalace je rozvedena po celém objektu ve vertikálním i horizontálním směru a je tak mnohdy jediným spojovacím členem jednotlivých požárních úseků. Navíc na samotnou výrobu kabelů jsou používány syntetické materiály, které mohou mít v závislosti na jejich stáří, respektive na stáří dané instalace, velmi odlišné charakteristiky oheň retardačních vlastností (FR). Pokud dojde ke vzniku požáru, hlavním nebezpečím pro osoby vyskytující se v oblasti požáru nebývá požár samotný, ale zejména toxicita dýmu a snížení viditelnosti vlivem vzniku velkého množství dýmu, což dramaticky snižuje pravděpodobnost přežití takového incidentu. [1] Právě konvenční kabelové materiály na bázi halogenovaných polymerů této situaci příliš neprospívaly a tragické zkušenosti z minulosti vedly k zásadním změnám v požadavcích na kabely se sníženou hořlavostí, kdy došlo k razantnímu zpřísnění nároků na odolnost vůči šíření plamene, snížení tvorby dýmu, toxických a korozivních zplodin při hoření, a došlo také u některých aplikací ke zvýšení požadavků na provozní živostnost kabelu. [2]–[4]

Tyto kroky vedly samozřejmě k novým technologickým výzvám, které v některých ohledech nejsou v současnosti zcela dořešeny. Právě jedna z těchto výzev je vývoj nových ekonomicky akceptovatelných kabelových bezhalogenových receptur s oheň retardujícími vlastnostmi splňujících požadavky koncových aplikací. V první etapě vývoje nastal přechod od halogenovaných polymerů k binárním a ternárním směsím s polyolefinovou maticí. Další etapou vývoje se zdá být tvorba směsí nanokompozitního charakteru, jak s dnes již konvenčními aditivami a plnivými, tak i se sloučeninami zcela nově vyvinutými, které by základnímu materiálu dodaly zcela přesně potřebné vlastnosti. Jedním z perspektivních nanoaditiv, které by mohlo vylepšovat pestrou škálu vlastností kabelových plastifikačních směsí, se jeví nanotubulární forma kaolinitu – Halloysite nanotrubky (HNT).

Právě tato forma přírodního aluminosilikátu je ústředním tématem předkládané práce, která má za cíl popsat nejnovější poznatky o HNT s kritickým pohledem na využití těchto informací k vývoji směsí polyolefinového typu pro nízkonapěťové kabelové aplikace a s důrazem na aplikovatelnost experimentálních výsledků do průmyslové výroby.

# 1 VLIV NOVÝCH POŽADAVKŮ EVROPSKÉ LEGISLATIVY NA VÝVOJ KABELOVÝCH SMĚSÍ

Požáry představují vážný společenský, hospodářský i ekologický problém. Dle statistik ročně v Evropské unii dojde k více než 1,8 milionů požárů, kdy je hospitalizováno více než 70 000 pacientů s těžkými zraněními. Více než třetina všech požárů je spojena se ztrátami na životech a 44 % těchto úmrtí je spojeno s vývinem toxických plynů a kouře. [5] Každý rok požáry budov způsobí ztráty pohybující se přibližně na 1 % HDP celé Evropské unie<sup>1</sup>. Z pohledu ekologie tyto požáry produkují obrovské množství vzdušného znečištění, které představuje obdobnou úroveň vypuštěných emisí, jako ročně vytvoří segment autodopravy. [6]

Tyto statistiky jsou bohužel způsobeny velmi intenzivním používáním pestré škály plastických materiálů s různou mírou hořlavosti a dýmivosti ve stavebních konstrukcích, v zateplení a vybavení budov včetně rozvodů elektrické energie. Jak bylo naznačeno v úvodu, nejčastěji je původ vzniku požáru v budovách přisuzován kabelové instalaci. Díky všem těmto faktorům se průměrný čas od zapálení do nekontrolovatelného šíření ohně od roku 1950 zkrátil z 25 minut na dnešní 3 minuty, což dramaticky snižuje pravděpodobnost bezpečné evakuace osob ze zasažených oblastí a také ztěžuje práci záchranných týmů. [4] Nemoci z povolání, jako je častější výskyt 14 druhů rakoviny u hasičů, než je tomu u běžné populace, jsou jen důsledkem současného stavu. [6] Z těchto analýz vyplývá, že nejkritičtější parametry pro záchranu lidských životů jsou:

- a) *Snížení vývinu kouře a jeho toxicity během požáru*
- b) *Zajištění bezpečné evakuace osob ze zasažené oblasti*
- c) *Návrh infrastruktury funkčních prvků během požáru, které usnadní práci záchranných týmů*

K tomu účelu byla v rámci Evropského ekonomického prostoru zavedena nová legislativní opatření známá pod zkratkou CPR (Construction Product Regulation), která v dlouhodobém horizontu má harmonizovat stavební produkty, a to ve smyslu definování postupu testování, klasifikace a značení stavebních produktů, vyznačující se:

- *Třídou reakce na oheň*
- *Funkčními vlastnostmi během požáru*

Kabely a kabelové příslušenství je v tomto smyslu považováno za stavební prvek a podléhá tak těmto novým předpisům. Cílem těchto předpisů je zvýšit jak aktivní, tak i pasivní

---

<sup>1</sup>1 % HDP EU představuje přibližně 126 miliard Eur.

bezpečnost budov před požárem, v případě požáru poskytnout více času k evakuaci a zajistit méně nebezpečné prostředí pro záchranné týmy.

Harmonizace první zmíněné oblasti byla již dokončena a v posledních letech úspěšně implementována do norem jednotlivých členských zemí. Druhá oblast, zabývající se harmonizací požadavků, testovacích metod a klasifikací pro produkty s funkčními vlastnostmi, zatím nebyla v rámci normotvorby zohledněna. Vývoj těchto harmonizačních norem určených i pro kabely s funkčními vlastnostmi je ve fázi příprav, zatím bez přesného stanovení termínu uvedení předběžných norem. [7] Aktuálně jsou tyto typy produktů řízeny staršími směnicemi, u kterých byly pravomoci metodologie testování a klasifikace přenechány regionálním autoritám. Proto je možné se v současné době setkat na trhu s následujícími typy kabelů, jako například:

- *Kabely oheň retardující s nízkou třídou reakce na oheň dle ČSN EN 60332-1-2 [8]*
- *Kabely ohni odolné s nízkou třídou reakce na oheň dle ČSN EN 60332-1-2 [8] a předpisů regionálních autorit určující vlastnosti kabelů s funkčními vlastnostmi*
- *Kabely ohni retardující s třídou reakce na oheň dle ČSN EN 13501-6 [9]*
- *Kabely ohni odolné s třídou reakce na oheň dle ČSN EN 13501-6 a předpisů regionálních autorit určujících vlastnosti kabelů s funkčními vlastnostmi [9]*

Pojmenování těchto typů kabelů a směsí užitých pro jejich výrobu není odbornou obcí zcela ukotveno. Proto je možné se setkat s názvy odkazujícími jak na vlastnosti směsi samotné, tak i na koncový typ kabelu, ve kterém je směs použita:

- a) HFFR: Halogen Free Flame Retardant (termín bude použit nadále v této práci)*
- b) LFHC: Low Fire Hazard Cables (termín bude použit nadále v této práci)*
- c) LSZH / LS0H: Low Smoke Zero Halogen*
- d) LSF0H: Low Smoke and Fumes Zero Halogen*
- e) OHLS: Zero Halogen Low Smoke*
- f) LSNH: Low Smoke Non-Halogen*
- g) FRNC: Flame Retardant Non-Corrosive*

Cílem této kapitoly je shrnout aktuální legislativní problematiku týkající se kabelů určených pro trvalé instalace včetně kabelů s funkčními vlastnostmi, a popsat tak nově vzniklé požadavky na kabelové směsi pro tyto účely vyvíjené.



## 1.1 Evropská směrnice Nařízení o stavebních výrobcích – CPR

V posledních desetiletích je kladen stále větší důraz na požární bezpečnost ze strany regulačních orgánů a díky tomu proběhlo v posledních letech přijímání nových předpisů a norem. Jedním z těchto předpisů je i již zmíněná směrnice CPR, jež byla vydána pod *Nařízením Evropského parlamentu a Rady EU č. 305/2011 o stavebních výrobcích* [10] a stanovuje podmínky pro uvádění stavebních výrobků na trh včetně kabelů a kabelového příslušenství určených pro trvalé instalace. Tato směrnice je závazná pro všechny státy Evropského ekonomického prostoru (EEP) od 1. 7. 2013 a nahrazuje směrnicí č. 89/106/EEC (Construction Products Directive - CPD) [11]. Cílem tohoto předpisu je stanovit harmonizovanou klasifikaci požadavků na stavební materiály, která poskytne uživatelům spolehlivé informace o požární bezpečnosti a chování konstrukčních materiálů a produktů v různých situacích. K této směrnici byla pro kabely vydána výrobová norma s označením ČSN EN 50575 *Silové, řídicí a komunikační kabely - Kabely pro obecné použití ve stavbách ve vztahu k požadavkům reakce na oheň* [12], se závazností této normy k 1. 7. 2017. ČSN EN 50575 zavádí povinné ověření kvality kabelů pomocí označení CE a vypracování prohlášení o vlastnostech (DoP). Tato norma také sjednocuje požární požadavky trvalých kabelových instalací bez funkčních vlastností, definuje normy pro zkoušení kabelů a rozděluje kabelové výrobky dle jejich reakce na oheň do sedmi tříd:

- A<sub>ca</sub>** Nehořlavé výrobky. Třída určená pro kabely s keramickou izolací.
- B1<sub>ca</sub>** Vrcholná třída kabelů z pohledu jejich hořlavosti, dle ČSN EN 50399 (30 kW zdroj hoření) kabely prakticky nehoří nebo jen velmi omezeně. [13]
- B2<sub>ca</sub>** Třída kabelů, která přispívá velmi málo šíření požáru, kdy při vystavení zdroji hoření o výkonu 40 – 100 kW v horizontálním referenčním scénáři ani při testování dle ČSN EN 50399 nešíří oheň. Současně také vykazují omezenou rychlost růstu požáru a rychlost uvolňování tepla (20,5 kW zdroj hoření). [13]
- C<sub>ca</sub>** Třída kabelů, která přispívá požáru v omezené míře. Rozdíl mezi B2<sub>ca</sub> a C<sub>ca</sub> je v odlišných kritériích, jež je definován ČSN EN 13501-6.
- D<sub>ca</sub>** Třída kabelů, která odpovídá požárním vlastnostem normálního dřeva. Takovéto výrobky vykazují dle zkoušek EN 50399 trvalé šíření plamene, omezenou rychlost uvolněného tepla a rychlost požáru (20,5 kW zdroj hoření). [13]
- E<sub>ca</sub>** Třída kabelů, která zpomaluje šíření plamene při malých požárech, ale nebyla u nich stanovena tvorba kouře a tepla.
- F<sub>ca</sub>** Třída kabelů, u které nebyly určeny žádné požární vlastnosti. [12], [13]

Oproti předchozím požadavkům vycházejícím z CPD je zapotřebí kromě analýzy uvolněného tepla a šíření ohně také definovat doplňkovou klasifikaci:

**a (acidity):** Stanovení kyselosti a vodivosti zplodin při hoření. Hodnocení tohoto parametru je rozděleno do 3 skupin a1, a2, a3 na základě zkoušky dle EN 60754-1, -2. [14], [15]

**d (droplets):** Tvorba planoucích kapek a částic. Tato klasifikace je rozdělena do 3 skupin d0, d1, d2 na základě zkoušky dle ČSN EN 50399. [13]

**s (smoke):** Tvorba a optická hustota kouře. Dle kritérií je tento parametr rozdělen do 5 skupin s1a, s1b, s1, s2 a s3 na základě zkoušky dle ČSN EN 50399 a EN 61034-2 v případě s1a, s1b. [13], [16]

Vztah mezi požární klasifikací a požárními vlastnostmi kabelů pokrývá ČSN EN 13501-6 *Požární klasifikace stavebních výrobků a konstrukcí staveb – Část 6: Klasifikace podle výsledků zkoušek reakce na oheň elektrických kabelů*, která vznikla pod záštitou CENELEC/TC 20 - pracovní skupina WG 10. Tato norma definuje parametry požární odolnosti kabelů pro každou skupinu se zaměřením na charakteristiky kouře, sálání tepla, šíření plamene a tvorbu planoucích kapiček či částic při hoření. [9] Požární vlastnosti kabelů pro každou třídu dle CPR klasifikace je uvedena v následujících tabulkách 1.1. a 1.2.

Tabulka 1.1 Požární klasifikace kabelových výrobků dle ČSN EN 13501-6 [9]

Zkušební metoda	parametr	A <sub>ca</sub>	B1 <sub>ca</sub>	B2 <sub>ca</sub>	C <sub>ca</sub>	D <sub>ca</sub>	E <sub>ca</sub>	F <sub>ca</sub>
ČSN EN ISO 1716	PCS (MJ/kg)	≤ 2,0	-	-	-	-	-	-
ČSN EN 60332-1-2	H (mm)	-	≤ 425	≤ 425	≤ 425	≤ 425	≤ 425	-
ČSN EN 50399	Zdroj hoření (kW)	-	30	20,5	20,5	20,5	-	-
ČSN EN 50399	FS (m)	-	≤ 1,75	≤ 1,5	≤ 2,0	-	-	-
ČSN EN 50399	THR (MJ)	-	≤ 10	≤ 15	≤ 30	≤ 70	-	-
ČSN EN 50399	Max HRR (kW)	-	≤ 20	≤ 30	≤ 60	≤ 400	-	-
ČSN EN 50399	FIGRA (W/s)	-	≤ 120	≤ 150	≤ 300	≤ 1300	-	-
ČSN EN 50399	TSP (m <sup>2</sup> )	-	s1, s1a,	s1, s1a,	s1, s1a,	s1, s1a,	-	-
ČSN EN 61034-2	SPR (m <sup>2</sup> /s)	-	s1b, s2, s3	s1b, s2, s3	s1b, s2, s3	s1b, s2, s3	-	-
ČSN EN 60754-2	Kyselost	-	a1, a2, a3	a1, a2, a3	a1, a2, a3	a1, a2, a3	-	-
ČSN EN 50399	Planoucí kapky / částice	-	d0, d1, d2	d0, d1, d2	d0, d1, d2	d0, d1, d2	-	-

Tabulka 1.2 Doplnující informace k tabulce 1.1

<b>H:</b> Vertical flame spread / Vertikální rozšíření plamenů	<b>THR:</b> Total heat release / Celkové uvolněné teplo	<b>TSP:</b> Total smoke production / Celková tvorba kouře
<b>FS:</b> Flame spread / Šíření ohně	<b>Max HRR:</b> Maximal heat release rate / Maximální míra uvolněného tepla	<b>SPR:</b> Smoke production rate / míra tvorby kouře
<b>PCS:</b> Gross calorific value / Celkové spalné teplo	<b>FIGRA:</b> Fire index growth rate / Index rychlosti rozvoje ohně	<b>ca:</b> Klasifikace vztažená na kabelové výrobky
<b>s:</b> Doplnková klasifikace tvorby a optické hustoty dýmu	<b>a:</b> Doplnková klasifikace kyselosti a vodivosti zplodin při hoření	<b>d:</b> Doplnková klasifikace tvorby planoucích kapek a částic

**s1** = TSP ≤ 50 m<sup>2</sup> a max. SPR ≤ 0,25 m<sup>2</sup>/s

**s1a** = s1 + součinitel propustnosti v souladu s ČSN EN 61034-2 ≥ 80 %

**s1b** = s1 + součinitel propustnosti v souladu s ČSN EN 61034-2 ≤ 60 % ≥ 80 %

**s2** = TSP ≤ 400 m<sup>2</sup> a max. SPR ≤ 1,5 m<sup>2</sup>/s

**s3** = Kvalifikace nevyhovující s1 ani s2

**d0** = Žádný výskyt odkapávajících hořících kapek a částí kabelu

**d1** = Výskyt odkapávání hořících kapek a částí kabelu delší jak 10 s

**d2** = Kvalifikace nevyhovující d0 ani d1

**a1** = Elektrická vodivost a pH kouře dle ČSN EN 60754-2 < 2,5 μS/mm a pH > 4,3

**a2** = Elektrická vodivost a pH kouře dle ČSN EN 60754-2 < 10,0 μS/mm a pH > 4,3

**a3** = Kvalifikace nevyhovující a1 ani a2

- = Vlastnosti nejsou vyžadovány

## 1.2 Přehled zkušebních metod určených pro klasifikaci CPR

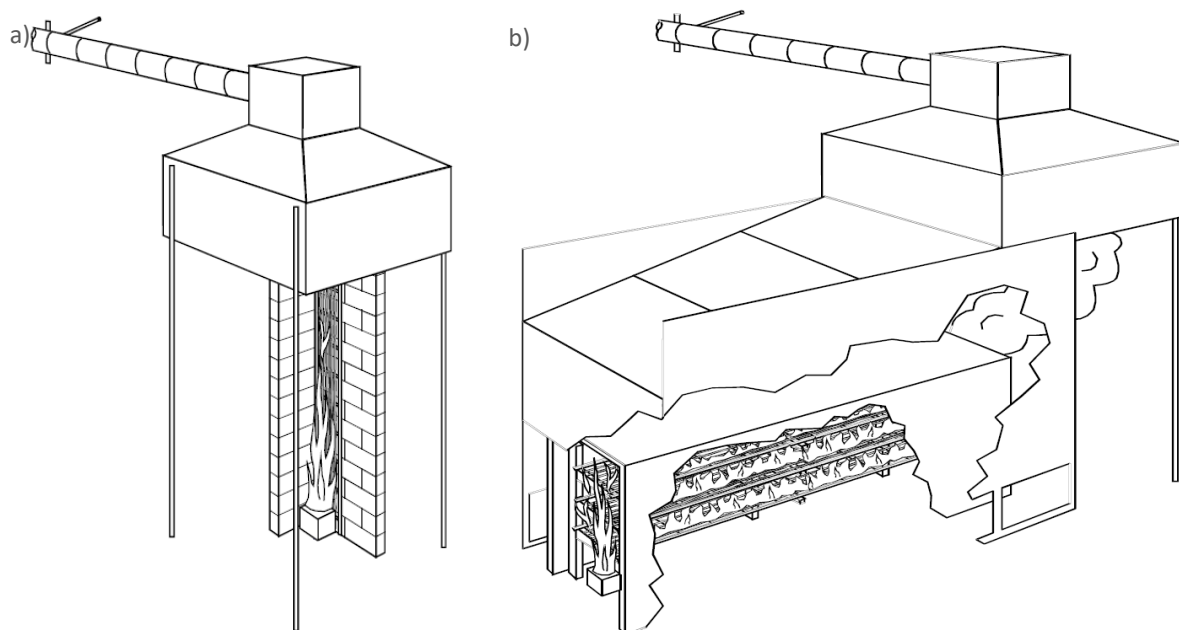
### Zkušební norma ČSN EN 50399

Norma ČSN EN 50399 *Zkušební metody kabelů v podmínkách požáru – Měření uvolněného tepla a kouře na kabelech v průběhu zkoušky šíření plamene – Zkušební zařízení, postupy a výsledky* [13] vznikla na základě rozsáhlé studie FIPEC<sup>2</sup> [17], která měla za cíl vyvinout testovací metody založené na IEC 60332-3 *Zkoušky elektrických a optických kabelů v podmínkách požáru* [18] a doplnit je o nové metody a metodologii zkoušek bližší reálným podmínkám během požáru. Výsledkem této studie bylo rozšíření původní metody o měření kalorimetrických parametrů, došlo k upravení ventilačního systému, a také byly na základě této studie navrženy dva zkušební scénáře, které jsou na obrázku 1.1 a vycházejí z testovací metody dle IEC 60332-3-10 [19]:

a) FIPEC<sub>20</sub> se svislým uložením kabelů během zkoušky, jež je určena pro třídy B2<sub>ca</sub> - D<sub>ca</sub>

b) FIPEC<sub>20</sub> s horizontálním uložením kabelů během zkoušky, která je určena pro třídu B1<sub>ca</sub>

<sup>2</sup> FIPEC – Fire Performance of Electric Cables je projekt financovaný Evropskou komisí (Directorate General XII), který měl za cíl definovat podmínky testování blízké reálným podmínkám požáru a určit vhodné parametry během zkoušek, jako je: typ a výkon hořáku, doba trvání testu, či způsob montáže kabelů před zkouškou. [17]



Obr. 1.1 Zkušební scénáře vycházející z IEC 60332-3-10; a) FIPEC<sub>20</sub> se svislým uložením kabelů; b) FIPEC<sub>20</sub> s horizontálním uložením kabelů, převzato z [17].

Účelem této zkoušky je zjistit, do jaké míry testovaný kabel přispívá požáru a to tím, zda se plamen rozšiřuje po jeho povrchu, zda dochází k odkapávání hořících kapek a částic, a také jaké jsou charakteristiky dýmu a uvolněného tepla při podmínkách zkoušky:

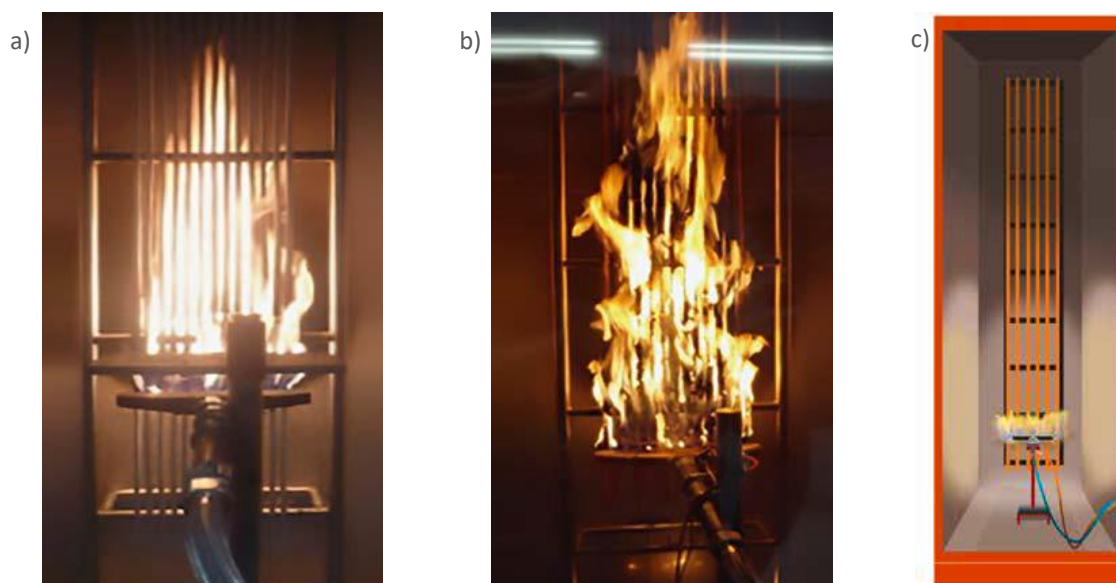
- *Zdroj hoření: 20,5/30 kW*
- *Průtok vzduchu komorou: 8 000 l/min*
- *Délka trvání zkoušky: 20 minut*

Pro tuto zkoušku je zapotřebí 2 – 30 kabelů o délce 3,5 metru. Množství a způsob upevnění kabelů na testovací žebřík je též předepsáno touto normou [13]. Kabely s průměrem menším než 5 mm jsou pro tuto zkoušku seskupeny do svazků o celkovém průměru 10 mm a mezi jednotlivými svazky je nutné zachovat mezeru 10 mm. Kabely s průměrem od 5 mm do 20 mm se upevňují jednotlivě a je zapotřebí zachovat mezeru o velikosti jednoho průměru kabelu. V případě kabelů s průměrem větším než 20 mm je nutné zachovat 20 mm mezeru mezi jednotlivými kabely. Princip měření parametrů dýmu probíhá za pomoci zdroje bílého světla, které je nainstalováno u výfukového kanálu, a fotoelektrickým senzorem se zaznamenává útlum osvětlení na druhé straně komory.

V porovnání s předchozí metodou dle IEC 60332-3 vytváří komplexnost této zkoušky mnohem náročnější podmínky k vyhovění kabelu dané specifikaci a velmi dobře rozlišuje kvalitu v požární odolnosti testovaných kabelů, viz obrázek 1.2. K dosažení kvalifikace dle EN 13501-6 je zapotřebí v průběhu této zkoušky sledovat následující parametry:

- 1) Šíření ohně (*FS; m*)
- 2) Celkové uvolněné teplo (*THR, MJ*)
- 3) Maximální míru uvolněného tepla (*Max HRR, kW*)
- 4) Index rychlosti rozvoje ohně (*FIGRA, W/s*)
- 5) Míru tvorby kouře (*SPR, m<sup>2</sup>/s*)
- 6) Celkovou tvorbu kouře (*TSP, m<sup>2</sup>, definováno dle doplňkové klasifikace s*)
- 7) Planoucí kapky a částice (*definováno dle doplňkové klasifikace d*) [13]

Postup pro rozšíření aplikace výsledků při testování kabelů definuje technická specifikace ČSN CLC/TS 50576, která byla vydána v září 2017. [20] Tato norma vznikla na základě rozsáhlého testování více než 100 kabelů se zvýšenou požární odolností dostupných na evropském trhu v rámci projektu CEMAC<sup>3</sup> [21]. Tento projekt měl za cíl identifikovat možnosti rozšíření aplikace výsledků zkoušek kabelů podle řídicích evropských norem EN 50399 a EN 60332-1-2 pro klasifikaci do tříd B<sub>2ca</sub>, C<sub>ca</sub> a D<sub>ca</sub> včetně doplňkových tříd s a d na celé produktové skupiny kabelů stejného druhu a definovat tak pravidla pro možnou redukci požadovaných zkoušek k získání certifikace CE. Tato technická specifikace je v současném znění omezena jen na kabely s kruhovým průřezem a neumožňuje rozšíření aplikace výsledků u kabelů s průměrem do 5 mm a nevztahuje se na kabely ve svazcích. Tyto typy kabelů je zapotřebí zkoušet jako svazky podle ČSN EN 50399. [13]

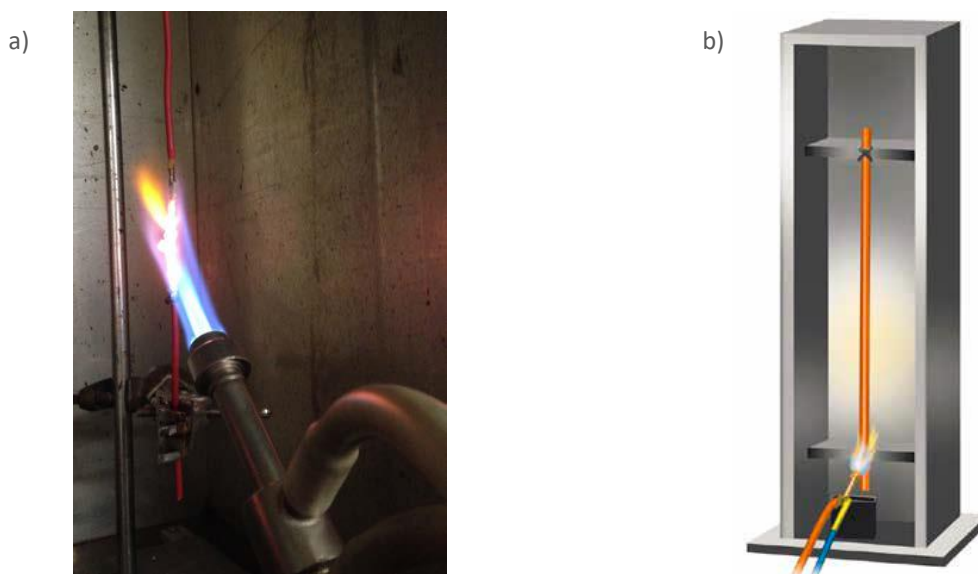


Obr. 1.2 Zkouška šíření plamene ve svazcích dle ČSN EN 50399; a) kabelu, který vyhovuje klasifikaci B<sub>2ca</sub> s1 d1 a1; b) zkouška kabelu nevyhovující klasifikaci; c) schéma testovací aparatury, převzato z [22], [23].

<sup>3</sup> CEMAC – CE-marking of cables, projekt financovaný asociací Europacable s mezinárodní účastí výzkumných ústavů, testovacích laboratoří a zástupců průmyslu. Tento projekt probíhal mezi lety 2006 – 2010. V průběhu tohoto období proběhlo více než 200 zkoušek podle EN 50399. [21]

### Zkušební norma ČSN EN 60332-1-2

Pro analýzu samozhášivosti a šíření hoření po povrchu kabelu se používá ČSN EN 60332-1-2 *Zkouška svislého šíření plamene pro vodiče nebo kabely s jednou izolací – Postup pro 1 kW směsný plamen*. [8] Propanový hořák vyhovující ČSN EN 60695-11-2 ed. 3 [24] se umísťuje pod úhlem 45° ke kabelu pevně umístěném ve svislé poloze do vzdálenosti, která umožňuje dotyk modrého kužele plamene s pláštěm či izolací testovaného vzorku. Současně také dotyk plamene se vzorkem kabelu musí být od spodního úchyty vzorku ve vzdálenosti  $475 \pm 5$  mm. Tato metoda je vhodná pro kabely s průřezem větším než  $0,5 \text{ mm}^2$ . Pro kabely s menším průřezem se doporučuje metoda ČSN EN 60332-2-2 *Zkouška svislého šíření plamene pro vodiče nebo kabely malého průřezu s jednou izolací – Postup pro svítivý plamen*. [25] Doba zkoušky závisí na typu kabelu. U kabelů s průměrem menším než 25 mm tato zkouška trvá 60 s, u kabelů s průměrem větším než 25 mm a menším než 60 mm trvá 120 s. U kabelů s průměrem větším než 50 mm a menším než 75 mm trvá zkouška 240 s. U kabelů s průměrem větším než 75 mm trvá zkouška 480 s. Tento typ testu je vyžadován ve třídách B1<sub>ca</sub> – E<sub>ca</sub>, kdy parametr *vertikálního rozšíření plamene (H)* nesmí přesáhnout 425 mm od spodní ohořelé části kabelu. Zkouška může být doplněna metodou určení hořících kapek a částic dle ČSN EN 60332-1-3 *Zkouška svislého šíření plamene pro vodiče nebo kabely s jednou izolací – Postup pro určení hořících kapek/částic*. [26] Obě tyto metody nevyžadují příliš vysoké nároky na vybavení a přípravu vzorku, a proto se používají jako první indikační test při kvalifikaci a vývoji nových kabelů. Testovací aparatura i záznam z reálné zkoušky je na obrázku 1.3.



Obr. 1.3 Zkouška šíření plamene samotného vodiče dle ČSN EN 60332-1-2; a) fotografie z reálné zkoušky; b) schéma testovací aparatury, převzato z [22], [23].

### Zkušební norma ČSN EN 61034-2

Míra dýmivosti a hustoty kouře je v mnoha ohledech velmi kritickým parametrem při požáru budov, protože má přímý dopad na orientaci osob v prostoru zasaženého požárem a tím znesnadňuje bezpečnou evakuaci. Proto jsou charakteristiky dýmu sledovány i při zkoušce dle ČSN EN 50339. Avšak pro vyšší třídy doplňkové kvalifikace s1a, s1b je zapotřebí doplnit charakterizaci o optickou hustotu kouře za pevně stanovených podmínek.

Pro tyto účely byla vytvořena metoda, jež je popsána v ČSN EN 61034-2 *Měření hustoty kouře při hoření kabelů za definovaných podmínek – Část 2: Zkušební postup a požadavky*. [16] Tato norma definuje v závislosti na průměru kabelu počet vzorků, které se během zkoušky použijí. Délka vzorků je jednotná a to  $1,00 \pm 0,05$  m. Připravené délky vzorků se společně svážou ocelovým lankem a umístí do zkušební komory (viz obrázek 1.4) o objemu  $27 \text{ m}^3$  nad nádrž, která obsahuje 1 litr ethanolu jako iniciátoru hoření. Pozice kabelů s nádrží musí umožnit cirkulaci vzduchu okolo nádoby i pod ní. K dosažení homogenního rozptylu dýmu je komora vybavena nucenou cirkulací vzduchu. Součástí zkušební komory je fotometrický systém, který po zapálení kabelů a postupném vývoji dýmu zjišťuje nejnižší *součinitel propustnosti (%)* bílého světla na definovanou vzdálenost 3 m. Zkouška je ukončena, pokud nedošlo ke snížení součinitele propustnosti po dobu delší než 5 min od vyhasnutí iniciátoru hoření nebo pokud bylo při této zkoušce dosaženo 40 min. Tato metoda se používá u tříd hořlavosti B1<sub>ca</sub> – D<sub>ca</sub>, kdy spodní limit součinitele propustnosti u doplňkové klasifikace s1b musí být větší než 60%. [9]



Obr. 1.4 Zkouška optické hustoty kouře dle ČSN EN 61034-2; a) vzorek kabelu vyhovující specifikaci s1b; b) vzorek kabelu produkující velké množství kouře; c) schéma testovací aparatury, převzato z [22], [23].

### Zkušební norma ČSN EN 60754-2

ČSN EN 60754-2 *Zkouška plynů vznikajících při hoření materiálů z kabelů – Část 2: Stanovení acidity (měření pH) a konduktivity* [15] je měřicí metoda, kterou se určuje korozivita vznikajících plynů při hoření kabelu, a byla vyvinuta pro materiály obsahující množství

halogenvodíku menší než 0,5 hm%. Princip metody spočívá ve spalování zkušební vzorku (vzorek bez jádra kabelu) o hmotnosti 1 g v trubicové peci v teplotním rozmezí 935 až 965 °C za kontrolovaných podmínek přístupu vzduchu po dobu 30 minut (obrázek 1.5). Vznikající plyny se zachytávají přechodem přes dvě promývací nádoby, které společně obsahují ne více než 1 000 ml destilované nebo demineralizované vody. Po zkoušce se z obou nádob připraví roztok o objemu 1 000 ml a provede se test *pH* a elektrická vodivost roztoku. Tato metoda se používá u tříd hořlavosti B1<sub>ca</sub> – D<sub>ca</sub>, kdy určuje doplňkovou klasifikaci a. V případě nižší klasifikace a2 je zkouška považována za úspěšnou, když *pH* roztoku je větší než 4,3 a současně vodivost roztoku nepřekračuje 10 μS/mm. [15]



Obr. 1.5 Schéma aparatury pro stanovení doplňkové klasifikace kyselosti a vodivosti zplodin při hoření dle ČSN EN 60754-2, převzato z [23].

### Zkušební norma ČSN EN ISO 1716

Tato zkušební metoda je určena pro nehořlavé kabely spadající do tříd A<sub>ca</sub>. V rámci ČSN EN ISO 1716 *Zkoušení reakce výrobků na oheň – Stanovení spalného tepla (kalorické hodnoty)* [27] je testovaný vzorek o hmotnosti 50 g spalován pomocí adiabatického bombového kalorimetru. Zkouška probíhá tak, že se vzorek vloží do hermetické nádoby a celá tato nádoba je vložena do tepelně izolované nádoby s vodou s nuceným oběhem. Vzorek je následně zapálen pomocí kyseliny benzoové v kyslíkové atmosféře za standardizovaných podmínek. V průběhu hoření dochází k přenosu tepla z testovací nádoby do vnější nádoby s vodou. Výsledná změna teploty vody je použita pro výpočet *celkového spalného tepla (PCS; MJ/kg)*, které se uvolní během kompletního shoření vzorku. Pro splnění klasifikace třídy A<sub>ca</sub> nesmí vzorek přesáhnout hodnotu PCS 2,0 MJ/kg. Aplikace metody má však určité omezení, a to při testování materiálů, které vytvářejí pevnou popelovou krustu. V takovém případě spalné teplo hořících těkavých podílů neodpovídá spalnému teplu zbytku materiálu. [28]



### 1.3 Kabely s funkční schopností při požáru a jejich vztah s legislativou CPR

V případě požáru je zapotřebí, aby fungovala zařízení, která jsou nezbytná pro ochranu osob, zvířat a majetku. Pro tyto účely existují typy kabelů konstruované tak, aby vydržely dlouhodobé působení plamene a nedošlo u nich ke zkratu vodičů a tím k přerušení proudu. Jak bylo uvedeno v úvodu kapitoly, základní CPR norma určená pro kabely ČSN EN 50575 neharmonizuje požadavky na kabely s funkční schopností během požáru, které jsou trvale instalované ve stavbách. Z toho důvodu kabely s funkční schopností se stále řídí dle rozhodnutí Evropské komise 2000/367/EC [3], kterým se provádí směrnice CPD 89/106/EHS. Toto rozhodnutí stanovuje dvě třídy funkční schopnosti při požáru P a PH, které jsou dále definované dobou prokázané funkční schopnosti. Současná legislativa spojená s CPR zatím neumožňuje tyto typy kabelů značit CE certifikátem, ani u nich nelze vydávat prohlášení o vlastnostech. K tomuto účelu je v rámci mandátu M/443 [29] Evropské komise vytvářena řídicí norma pod pracovním názvem *Power, control and communication cables - Cables for specific applications in buildings subject to resistance to fire (circuit integrity) requirements*. Číslo normy ani předběžné uvedení normy zatím nebylo stanoveno. [7]

Z toho důvodu definice těchto typů kabelů, jako jsou: *třída reakce na oheň, metodologie testování, značení a certifikace* je v rukách regionálních autorit. V České republice jsou tyto typy kabelů zohledněny vyhláškou MV č. 23/2008 Sb. [30] V § 9 této vyhlášky – Technická zařízení, je uvedeno: „*Elektrické zařízení, jehož chod je při požáru nezbytný k ochraně osob, zvířat nebo majetku, musí být navrženo tak, aby byla při požáru zajištěna dodávka elektrické energie za podmínek stanovených českými technickými normami uvedenými v příloze č. 1 části 1 bodech 1, 2 a 12 a části 4 bodu 1*“. [30] Tato pasáž odkazuje na následující normy:

- ČSN 73 0802 *Požární bezpečnost staveb (dále jen PBS) - Nevýrobní objekty* [31]
- ČSN 73 0804 *PBS – Výrobní objekty* [32]
- ČSN 73 0810 *PBS – Společná ustanovení* [33]
- ČSN 73 0848 *PBS – Kabelové rozvody* [34]

Poslední zmíněná norma [34] definuje pro kabely, zajišťující funkci a ovládání zařízení sloužící k protipožárnímu zabezpečení stavebních objektů, následující pravidla<sup>4</sup>:

- a) Kabely v úsecích bez požárního rizika a chráněných únikových cest mohou být vedeny volně, pokud splňují třídu funkčnosti alespoň P15-R a jsou třídy reakce na oheň B2<sub>ca</sub> s1 d0.

<sup>4</sup>Vybrané příklady na kabelové rozvody s funkční integritou, jsou uvedené v příloze tabulka P.1.

- b) Kabely mohou být volně vedeny prostory a požárními úseky s požárním rizikem v případě, kdy kabelové trasy splňují třídu reakce na oheň alespoň B2<sub>ca</sub> s1 d0 a třídu funkčnosti požadovanou dle projektové dokumentace stavby obsahující požárně bezpečnostní řešení dle vyhlášky č. 499/2006 Sb., ve znění vyhlášky č. 62/2013 Sb.
- c) Kabely musí být uloženy i chráněny tak, aby nedošlo k porušení jejich funkčnosti, a pokud odpovídají ČSN IEC 60331, lze je uložit pod omítku s vrstvou krytí nejméně 10 mm. [34]

Díky těmto pravidlům je zapotřebí v celé řadě instalací silových, datových i optických kabelů nutné splnit nejen třídu reakce na oheň, ale také požadavek na zachování celistvosti obvodu a funkčnosti celé kabelové trasy, v některých případech včetně nosných systémů. V následující kapitole jsou uvedeny normy a metody, které byly pro tyto účely zavedeny.

## 1.4 Zkušební metody pro stanovení funkčnosti elektrických kabelů při požáru

### ČSN IEC 60331 -11, -21, -23, -25

První základní metodou pro stanovení funkčnosti elektrických a optických kabelů předepisuje ČSN IEC 60331 *Zkoušky elektrických kabelů za podmínek požáru – Celistvost obvodu* a její části:

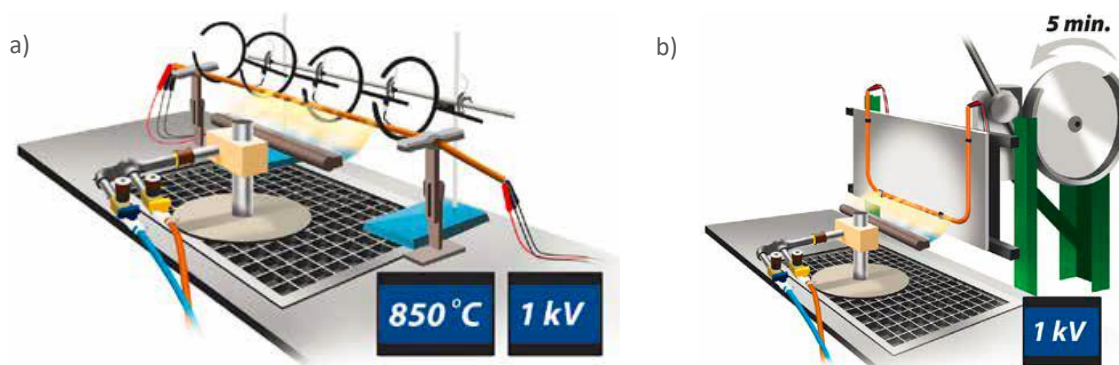
- *Část 11: Zařízení – Samostatné hoření při teplotě plamene alespoň 750 °C* [35]
- *Část 21: Postupy a požadavky – Kabely se jmenovitým napětím do 0,6/1,0 kV včetně* [36]
- *Část 23: Postupy a požadavky – Elektrické kabely pro přenos dat* [37]
- *Část 25: Postupy a požadavky – Kabely s optickými vlákny* [38]

Tato norma a její části popisuje metodu, kdy je testovaný kabel během zkoušky v závislosti na jeho typu připojen na napětí 0,6/1 kV (silové kabely) nebo na napětí 110 V (telekomunikační kabely). Po připojení kabelu do okruhu je kabel vystaven přímému plamenu s řízeným výstupem tepla s minimální teplotou 750 °C. Zkouška kabelu probíhá v horizontální poloze, kdy jeho středová část musí být držena pomocí podpěr. Pro tuto zkoušku je zapotřebí délka vzorku kabelu minimálně 1,2 m a oba jeho konce je zapotřebí bezpečně zajistit. Toto zajištění však musí umožnit podélné prodloužení kabelu v průběhu jeho zahřívání. Zdrojem tepla je lineární propanbutanový hořák s délkou 500 mm umístěný souběžně se vzorkem kabelu. V případě silových prochází v průběhu zkoušky všemi vodiči proud dodávaný trojfázovým transformátorem zapojeným do hvězdy pod napětím a velikostí proudu, jež jsou definovány dle ČSN IEC 60331-21, -23. Součástí aparatury je indikační zařízení, velmi často řada žárovek ukazující na kvalitu přenosu energie přes testovaný vzorek. Výsledkem zkoušky je doba, po kterou byl kabel schopen fungovat. Kabel je následně značen třídou V<sub>x</sub>, kde x reprezentuje

dobu v minutách prokázané funkčnosti kabelu. Běžně jsou kabely konstruovány tak, aby vydržely 180 minut. Schéma zkoušky je znázorněno na následujícím obrázku 1.6 a) [35]–[37]

### ČSN EN 50200 a ČSN EN 50362

V případě testování kabelů určených pro nouzové obvody existuje náročnější typ zkoušky, než je uveden v ČSN IEC 60331, a to dle ČSN EN 50200 ed. 3 *Zkušební metoda odolnosti proti požáru pro nechráněné kabely malých průměrů určených pro použití v nouzových obvodech*. [39] V případě vodičů s většími průměry ( $> 20$  mm) se používá ČSN EN 50362 *Zkušební metoda odolnosti proti požáru pro nechráněné silové a ovládací kabely velkých průměrů pro použití v nouzových obvodech*. [40] Průběh zkoušky je obdobný jako u ČSN IEC 60331 s tím rozdílem, že kabel je upevněn na zkušební stěnu, jak je znázorněno na obrázku 1.6 b). Zkouška probíhá za vyšších teplot, minimálně  $842$  °C, a je také doplněna o mechanické namáhání, kdy během zkoušky každých 5 minut udeří kovová tyč simulující otřesy během požáru. Kabel je následně značen třídou PH<sub>x</sub>, kde x reprezentuje dobu v minutách prokázané funkčnosti kabelu. [39]

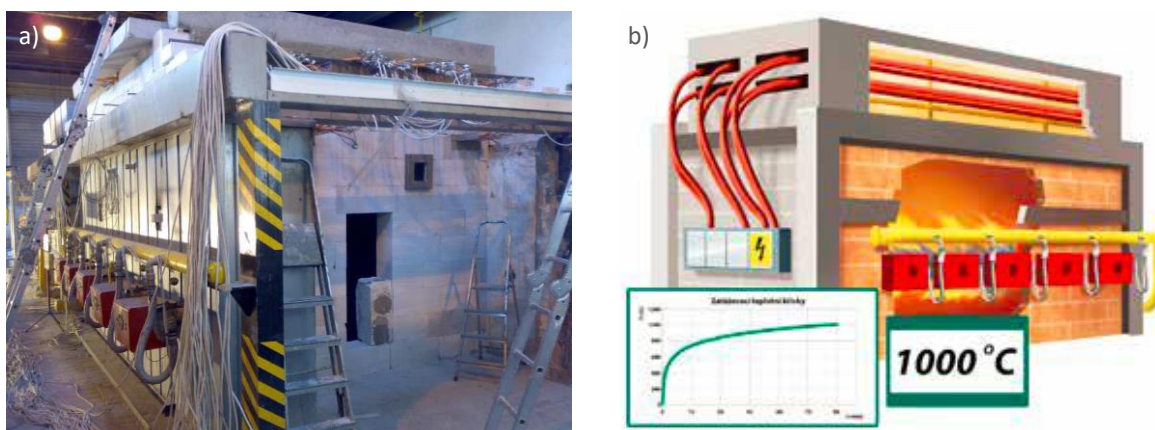


Obr. 1.6 Schéma zkoušky celistvosti obvodu a) dle ČSN IEC 60331; b) pro bezpečnostní obvody dle ČSN EN 50200, převzato z [23].

### ČSN 73 0895

Nejnáročnější metodou pro ověřování funkčních vlastností kabelů v případě požáru je zkušební metoda pro funkčnost kabelové trasy dle ČSN 73 0895 *Požární bezpečnost staveb – Zachování funkčnosti kabelových tras v podmínkách požáru – Požadavky, zkoušky, klasifikace Px-R, PHx-R a aplikace výsledků zkoušek*. [41] Tato zkušební metoda nezkouší jen kabely, ale celý kabelový systém jako celek. V rámci této zkoušky jsou testovány kabely se jmenovitým napětím do 1 kV, telekomunikační a optické kabely, nosné konstrukce a spojovací prvky stejného typu, jaké jsou užity v reálných instalacích. Celý systém kabelové trasy se nainstaluje do zkušební komory (viz obrázek 1.7), ve které se simulují obdobné podmínky, které panují při skutečném požáru. V průběhu zkoušky se měří čas, teplota, tlak a funkčnost kabelové trasy, kdy silový kabel musí vést proud a napětí. Normou není definováno, jaké jmenovité napětí musí

být pro zkoušku zvoleno. Nicméně pro silové nízkonapěťové kabely je používáno 400/230 V při frekvenci 50 Hz sdruženého napětí, nebo 230 V při frekvenci 50 Hz fázového napětí. Pro kabely sdělovací se obvykle používá testovací napětí 110 V při frekvenci 50 Hz a v průběhu zkoušky je sledována kvalita přenosu. Pro každý typ kabelu a pro každý typ uložení se musí zkoušet dva vzorky s nejmenším průřezem jádra (obvykle 1,5 mm<sup>2</sup>) a dva vzorky s průřezem jádra nejméně 50 mm<sup>2</sup>. Na základě výsledků zkoušky je stanovena klasifikace funkčnosti při požáru platná pro daný způsob instalace. Pro určení klasifikace se hodnotí nejkratší čas z obou zkoušek, kdy došlo k přerušení vodiče či zkratu. Po zkoušce se také sleduje prohnutí a celistvost trasy. [41]



Obr. 1.7 a) zkušební komora pro test funkčnosti kabelové trasy dle ČSN 73 0895, b) schéma aparatury, převzato z [23], [42].

Teplotní zatížení kabelových tras může probíhat podle několika různých typů požárních scénářů, jež jsou vyžadovány dle příslušné projektové dokumentace a aplikace kabelu. Nejčastěji se funkčnost kabelových tras prokazuje dle teplotních scénářů uvedených v ČSN EN 1363-1 *Zkoušení požární odolnosti – Část 1: Základní požadavky* [43]:

- *Bod 5.2.1. Normovaná teplotní křivka*

Jedná se o teplotní křivku, kdy v průběhu času zkušební teplota komory stále narůstá a závislost teploty na čase musí být udržována po celou dobu zkoušky (viz obr. 1.8). Funkčnost kabelové trasy je při tomto scénáři klasifikována třídou Px-R, kdy za x je dosazena doba v minutách prokázané funkčnosti kabelu ve smyslu vyhlášky MV č. 268/2011 Sb, příloha č. 2 (třídy funkčnosti P15-R až P120-R) [44]. Vzhledem k bodu tání mědi, které probíhá při teplotě 1084 °C, není pro klasifikaci kabelů s měděnými jádry použitelná třída P120-R. [43]

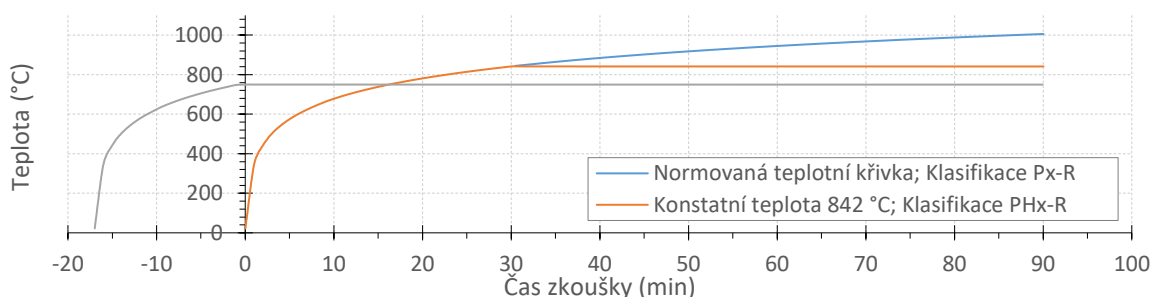
- *Bod 5.2.2. Nenormovaná teplotní křivka*

Navazuje na namáhání podle normové teplotní křivky do okamžiku dosažení teploty 842 °C, která nastává ve 30. minutě zkoušky (viz obr. 1.8). Funkčnost kabelové trasy je při tomto scénáři klasifikována třídou PHx-R, kdy za x je dosazena doba prokázané funkčnosti

kabelu. Jednotlivé třídy funkčnosti jsou také v souladu s vyhláškou MV č. 268/2011 (třídy funkčnosti PH15-R až PH120-R). Třídy Px-R a PHx-R jsou shodné až do 30. minuty zkoušky. Norma také uvádí, že výsledky získané při zkoušení kabelových tras při vyšší teplotě je možné přenést na klasifikaci, která vyžaduje nižší teploty zkoušky. [43]

- *Bod 5.2.3 Působení podle jiného požárního scénáře*

V některých případech je vyžadován jiný typ požárního scénáře. Příkladem může být teplotní scénář Dopravního podniku hlavního města Prahy (DPP) uvedený ve vnitropodnikové směrnici 22-2012-01 *Zásady požární ochrany pro projektování a výstavbu pražského metra*. [45] Tato směrnice vyžaduje nejen ověření ohni odolnosti kabelů dle ČSN IEC 60331-21, -23 a -25, ale také funkční schopnost kabelové trasy, která je testována při konstantní teplotě nejméně 750 °C (viz obr. 1.8). Funkční schopnosti kabelů jsou podle této směrnice klasifikovány třídou P(750)x-M, kde pod x je uveden prokázaný čas funkčnosti kabelové trasy. [45] Je nutné podotknout, že takovéto předpisy nenahrazují certifikaci pro teplotní křivky Px-R a PHx-R. [43]



Obr. 1.8 Znázornění požárních scénářů dle ČSN EN 1363-1 používané při klasifikaci funkčnosti kabelové trasy při požáru a podnikové směrnice DPP 22-2012-01 používané při klasifikaci funkčnosti kabelových tras určených pro tunely metra v Praze. [43], [45]

ČSN EN 73 0895 vychází z norem DIN VDE 4102-12, STN 92 0205 a STN 92 0206. [46]–[48] Současná evropská harmonizační legislativa tuto normu nepokrývá. Proto je možné se setkat s různou metodologií testu i s rozdílnými přístupy ve značení dle národních norem. I přes svoji komplexnost má tato norma následující omezení:

- Norma nestanovuje pravidla pro testování chráněných kabelových tras. Zkouška zachování funkčnosti ochranných systémů, jako jsou například kabelové kanály, je součástí připravované normy prEN 1366-11 *Fire resistance tests for service installations Part 11: Fire protective systems for cable systems and associated components*<sup>5</sup>, kterou zpracovávají skupiny CEN TC 127 / WG2 / TG5. [49]
- Norma nestanovuje metodologii zkoušení kabelů s napětím vyšším než 1 kV.

<sup>5</sup> Na základě prEN 1366-11 je v návrhu česká verze ČSN EN 1366-11 *Zkoušení požární odolnosti provozních instalací – Část 11: Systémy ochrany proti požáru kabelových rozvodů a příslušenství*. [49]

- V rámci metodologie testování není posuzován vliv poklesu napětí, který je způsoben zvýšením odporu metalických jader kabelů v průběhu jejich zahřátí. [41]

### ČSN EN 50577

K určení třídy funkční schopnosti při požáru typu P se používá metoda popsaná v ČSN EN 50577 *Elektrické kabely - Zkouška požární odolnosti nechráněných elektrických kabelů (P klasifikace)* [50], jež byla zavedena koncem roku 2016 do soustavy ČSN. Tato norma pokrývá silové kabely do 0,6/1 kV, telekomunikační a optické kabely a zavádí kvalifikační třídy P15 – P90 dle délky prokázaných funkčních vlastností za použití požárního scénáře uvedeného v ISO 834-1 [51]. Postup této zkoušky je obdobný jako u ČSN 73 0895. Nicméně tato norma se zaměřuje pouze na chování kabelů samotných a zanedbává vlivy dalších prvků kabelové trasy, které mají v mnoha případech zásadní vliv na funkčnost při požáru. Tento zjednodušený přístup oproti ČSN 73 0895 usnadňuje uvádění nových výrobků na evropský trh, bohužel však nezaručuje snížení pravděpodobnosti požárního rizika. Proto je i v české legislativě upřednostňována klasifikace dle ČSN 73 0895.

## 1.5 Reakce trhu s kabelovými výrobky na uvedení CPR

Co legislativa CPR nepokrývá, je přesné definování užití kabelů s příslušnou kvalifikací pro jednotlivé typy instalací. Tato kritéria byla přenechána regionálním autoritám, což způsobilo určitý nejednotný přístup jednotlivých států, jaké typy kabelů mají být používány v různých typech budov. Pro tyto účely byla na Slovensku zavedena vyhláška č. 162/2013 [52] a STN 92 0203 [53], která přesně definuje použití jednotlivých kvalifikací v jednotlivých typech požárních prostorů. Jiným způsobem postupovalo Holandsko, které zavedlo normu NEN 8012 [54] definující postup určení typu kvalifikace kabelu na základě analýzy rizika dané budovy [54]. V Německu vydala v roce 2015 asociace ZVEI doporučení použití tříd kabelů v jednotlivých typech budov [55], jež se stala součástí DIN VDE V 0250-10 v roce 2017 [56]. Obdobné doporučení vydaly i další asociace v Itálii AICE, ve Španělsku FACEL a ve Francii SYCABEL. [57] Aktuálně (11/2017) probíhá příprava na regulaci ve Velké Británii, Belgii a Španělsku. [58] V České republice lze najít definici užití jednotlivých typů kabelů včetně kabelů funkčních při požáru ve vyhlášce MV č. 23/2008 Sb., ve znění Vyhlášky MV č. 268/2011 Sb., příloha 2<sup>6</sup> [44]. Obecně lze identifikovat určité trendy napříč státy EEP v užití jednotlivých typů kvalifikací:

- **B2<sub>ca</sub>**: použití zejména ve stavbách, kde je očekávána velká koncentrace lidí nebo je velmi

<sup>6</sup> Příloha 2 vyhlášky MV č. 268/2011 je k nahlédnutí v příloze této práce tabulka P.2 [44]

vysoké riziko požáru, jako jsou například: *pracoviště s hořlavými materiály, nemocnice a zařízení zajišťující péči o osoby neschopné samostatného pohybu, zařízení metra, chemický průmysl, jaderné elektrárny, tunely, serverovny, únikové trasy.*

- **C<sub>ca</sub>**: stavby s vysokým rizikem požáru jako jsou: *veřejné budovy, hotely a restaurace, výškové domy, velkokapacitní garáže, divadla, kina, muzea, obchodní domy, výstaviště, administrativní budovy, rekreační budovy (nejčastěji používaná kvalifikace).*
- **D<sub>ca</sub>**: Některé státy, jako např. státy Skandinávie, zvažují zavedení skupiny D<sub>ca</sub> pro všechny budovy se středním nebo vysokým rizikem požáru nebo uvažují o použití této skupiny pro všechny LFHC kabely.
- **E<sub>ca</sub>**: Stavby se střední nebo nízkou mírou rizika požáru jako jsou *rezidentní budovy, standardní průmyslové prostory, zemědělská stavení, sklady.* [59]

Poměrně velké rozdíly mezi státy jsou v požadavcích na klasifikaci doplňkových tříd v rámci skupin kabelů vyhovující B2<sub>ca</sub>, – E<sub>ca</sub>, jež je k nahlédnutí v tabulce 1.3. Tyto trendy konečné implementace klasifikace CPR u LFHC kabelů ukazují na náročnost splnění požadavků vyšších skupin. Je to zejména z důvodu nejen vyhovění doplňkovým klasifikacím, ale také povinnému certifikačnímu procesu a jeho pravidelnému udržování. Všechny tyto faktory vedou k větší finanční zátěži výrobců kabelů a nutnosti diversity výrobků u kabelových společností s mezinárodními aktivitami. Zajímavostí je, že výrobci v České i Slovenské republice šli spíše opačnou cestou, a to zaměřením se na kabelové produkty se zvýšenou požární odolností splňující převážně skupinu B2<sub>ca</sub>.

Tabulka 1.3 Vývoj požadavků na doplňkovou klasifikaci s, d, a v závislosti na hodnocení rizik dané instalace, soupis vybraných států Evropské unie [44], [53], [54], [56], [58], [60]

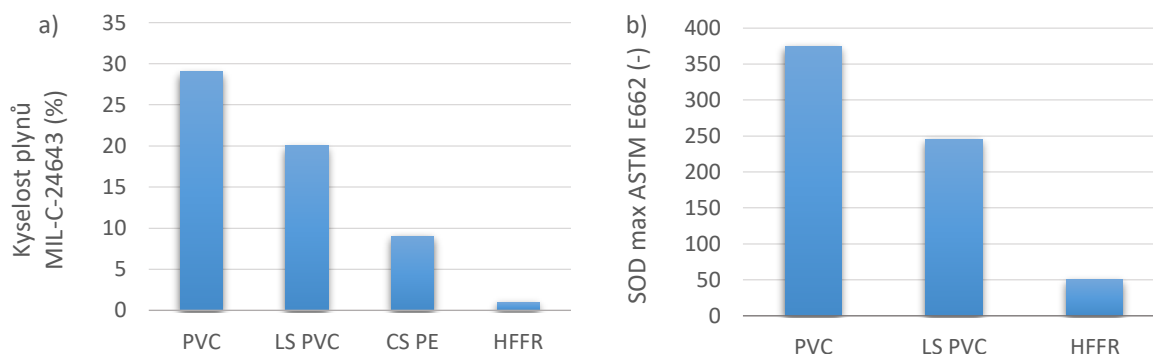
Stát	Velmi vysoké požadavky na požární ochranu budov				Vysoké požadavky na požární ochranu budov				Střední a nízké požadavky na požární ochranu budov				
	B2 <sub>ca</sub>	s	d	a	B2 <sub>ca</sub> / C <sub>ca</sub>	s	d	a	D <sub>ca</sub>	S	D	a	E <sub>ca</sub>
<b>CZ</b>	B2 <sub>ca</sub>	s1	d0/d1	-	B2 <sub>ca</sub>	-	-	-	D <sub>ca</sub>	-	-	-	E <sub>ca</sub>
<b>SK</b>	B2 <sub>ca</sub>	s1	d1	a1	B2 <sub>ca</sub>	s1	-	a1	D <sub>ca</sub>	s2	d2	a1	E <sub>ca</sub>
<b>DE</b>	B2 <sub>ca</sub>	s1	d1	a1	C <sub>ca</sub>	s1	d2	a1	D <sub>ca</sub>	s2	d2	a1	E <sub>ca</sub>
<b>FR</b>	B2 <sub>ca</sub>	s1a	d1	a1	C <sub>ca</sub>	s1	d1	a1	D <sub>ca</sub>	s2	d2	a2	E <sub>ca</sub>
<b>NE</b>	B2 <sub>ca</sub>	s1	d1	a1	C <sub>ca</sub>	s1	d1	a1	D <sub>ca</sub>	s3	d2	a3	E <sub>ca</sub>
<b>UK*</b>					C <sub>ca</sub>	s1b	d2	a2					
<b>BE*</b>					C <sub>ca</sub>	s1		a1					
<b>SP*</b>					C <sub>ca</sub>	s1b	d1	a1	D <sub>ca</sub>	s2	d2	a2	

\* Regulace ještě nebyla ukončena

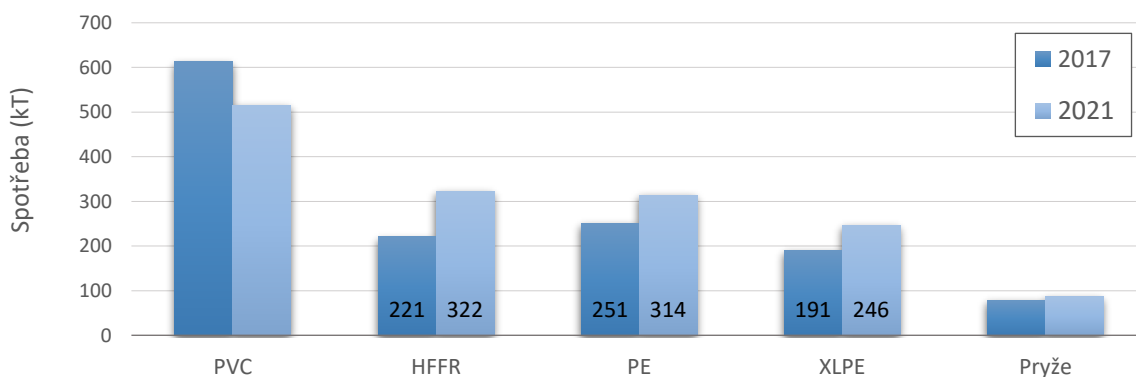
Přítomnost halogenů není výslovně zakázána podle směrnice CPR a příslušných norem.

Tím se do určité míry vyšlo vstříc nejvíce používaným typům kabelů ve stavebnictví, jako jsou CYKY a AYKY, které jsou vyráběné z PVC. Nicméně splnění nových požárních požadavků je pro PVC systémy mnohem náročnější, a to ve smyslu splnění požadavků na nízkou emisi, toxicitu a korozivitu kouře dle ČSN EN 60754-1, -2 a ČSN EN 61034-2. To, jak velký rozdíl je mezi bezhalogenovými a halogenovými typy směsí, je k nahlédnutí na následujícím obrázku 1.9. V tomto ohledu mají bezhalogenové systémy větší šanci na vyhovění požadavkům doplňkových klasifikací *a* a *d* dle ČSN EN 13501-6. Avšak česká legislativa je poměrně benevolentní v užití halogenových typů materiálů pro CPR, jelikož v pravidlech pro volně vedené vodiče dle [44] i v ČSN 73 0848 [34] je v požadavcích tříd reakce na oheň daných typů kabelů vypuštěna doplňková klasifikace kyselosti a vodivosti zplodin při hoření. Této skupiny například využila společnost NKT, s.r.o., která u svých produktů CYKY garantuje třídu reakce na oheň  $D_{ca}$ . [61]

Z pohledu spotřeby kabelových materiálů, je již dnes viditelný vliv CPR na změnu skladby používaných materiálů v nárůstu spotřeby HFFR směsí na úkor PVC, a to s očekávaným růstem v EU 9,7 – 9,8 % p.a. do roku 2021 (viz obr. 1.10). [62]



Obr. 1.9 a) Srovnání typických hodnot u různých druhů kabelových směsí a) kyselost plynů hoření; b) optická hustota kouře při hoření. LS PVC – nedýmivé PVC, CS PE – chlorosulfonované PE, HFFR – bezhalogenový typ směsi s PAO matricí. [63]



Obr. 1.10 Trend ve spotřebě polymerních materiálů v EU pro kabelové aplikace v roce 2017 a očekávaná změna v roce 2021. [62]



## 1.6 Dopad CPR na vývoj HFFR plastifikačních směsí

Na základě požadavků uvedených v podkapitole 1.1 a testovacích metodách v podkapitole 1.2 je zřejmé, že směsi používané v kabelech splňující vyšší kvalifikace CPR, musí vykazovat následující charakteristiky:

- 1) *Žádné nebo minimální odkapávání hořícího materiálu (kritický parametr nejvíce ovlivňující cenu vyvíjené směsi)*
- 2) *Aktivní systém oheň retardace zajišťující nízkou emisi tepla při hoření*
- 3) *Kompaktnost popelové krusty*
- 4) *Samozhášivé chování*
- 5) *Splnění požadavků CPR i při malých průřezech kabelu*
- 6) *Nízká emise, korozivita a toxicita kouře*
- 7) *Vyhovění výrobním a zpracovatelským požadavkům*
- 8) *Odolnost vůči provoznímu napětí, výkonovým špičkám, parazitním frekvencím*
- 9) *Splnění pestré škály parametrů dle norem koncové aplikace (dielektrické vlastnosti, tokové vlastnosti, mechanické vlastnosti, nasákavost, odolnost vůči aromatickým uhlovodíkům či ozonu, termo-oxidační stabilita, flexibilita za nízkých teplot a další)*
- 10) *Konkurenceschopná cena*

Splnění všech těchto kritérií při vývoji HFFR materiálů pro LFHC kabely vytváří v mnoha aplikacích velké výzvy v nalezení optimálního řešení, které bude vyhovovat návrhu kabelu a zohlední interakci s dalšími vrstvami kabelu při jeho hoření. Jedním ze zavedených řešení zajišťujících zvýšení požární bezpečnosti kabelových směsí je použití ternárních či kvartérních systémů směsí obsahujících velké množství anorganického typu retardéru hoření (RH) jako například hydroxid hlinitý (ATH), hydroxid hořečnatý (MDH) a uhličitán vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ) s velikostí částic  $10^{-6}$  –  $10^{-8}$  m nebo obsahujících retardéry hoření intumescenčního charakteru. Využitím těchto aditiv je možné docílit výrazně lepších oheň retardačních vlastností při zajištění dostatečných mechanických parametrů. Bohužel využití takovýchto aditiv u žilových XLPE izolací, z důvodu výrazného zhoršení dielektrických vlastností, zvýšené nasákavosti, a i podstatně rychlejší degradaci materiálu, vedoucí též k dalšímu zhoršení těchto parametrů, je velmi omezené. Hmotnostní zastoupení žilové izolace u HFFR kabelů vůči ostatním vrstvám vyrobeným z polymerních směsí se může pohybovat v rozmezí 10 – 23 hm%, což naznačuje významné množství spalného tepla ukrytého v této vrstvě kabelu. Právě proto požární a materiálové charakteristiky žilové izolace jsou považovány za pomyslné hrdlo láhve

při návrhu LFHC kabelů obsahujících více funkčních vrstev.

Reakce trhu je proto viditelná ve změnách návrhu kabelů, kdy dochází k substituci XLPE izolace silikonovými systémy, které během hoření vykazují lepší oheň retardační chování, díky keramizaci popelové krusty. Cena izolačních silikonových směsí se pohybuje na 2,5 až 3násobku ceny XLPE izolačních směsí. Proto má použití silikonových izolačních směsí negativní dopad na výslednou cenu kabelu, mnohdy vedoucí k horší konkurenceschopnosti produktu. Zejména se to týká vodičů s malým průřezem, kde splnění CPR požadavků je náročnější. Dalším příkladem aplikací, které vyžadují nemalé zdroje a know-how k dosažení potřebných vlastností mohou být směsi pro<sup>7</sup>:

- 1) *LFHC optické kabely určené pro přechod z venkovních do vnitřních prostor vyžadující B2<sub>ca</sub>*
- 2) *Přechodové nízkonapěťové LFHC vodiče pro petrochemický průmysl*
- 3) *LOCA (Loss of Coolant Accident) kabely určené pro jaderné elektrárny*
- 4) *Výsoce flexibilní PEX HFFR izolace s výbornými dielektrickými parametry*
- 5) *Termoplastické i síťovatelné HFFR směsi určené pro izolační systémy požárních kabelů s funkční odolností*
- 6) *Polyuretanové HFFR směsi pro pláště kabelů se zvýšenou otěruvzdorností a odolností vůči kyselému prostředí pro petrochemický průmysl*

Zejména na LOCA kabely jsou dle nových legislativních opatření kladeny velmi vysoké nároky s cílem prodloužit jejich životnost. Tato opatření vychází z důvodu, že u nově budovaných jaderných zařízení je projektována životnost na 60 let. U takto dlouhodobého provozu je zapotřebí typické projevy degradace a vliv ionizačního záření co nejvíce eliminovat.

I z tohoto důvodu je vývoj HFFR směsí obecně považován za jednu z nejkompexnějších oblastí plastikářského průmyslu, protože se musí zohlednit faktory zpracování ze strany výrobce směsí i výrobce kabelů, synergismus jednotlivých vrstev a zajistit požadavky na fyzikální vlastnosti dle platné legislativy, a to vše v přijatelném cenovém rozmezí daného segmentu trhu. Co je nutné zohlednit při návrhu nejen kabelových HFFR směsí, je uvedeno v následujících kapitole 2.

---

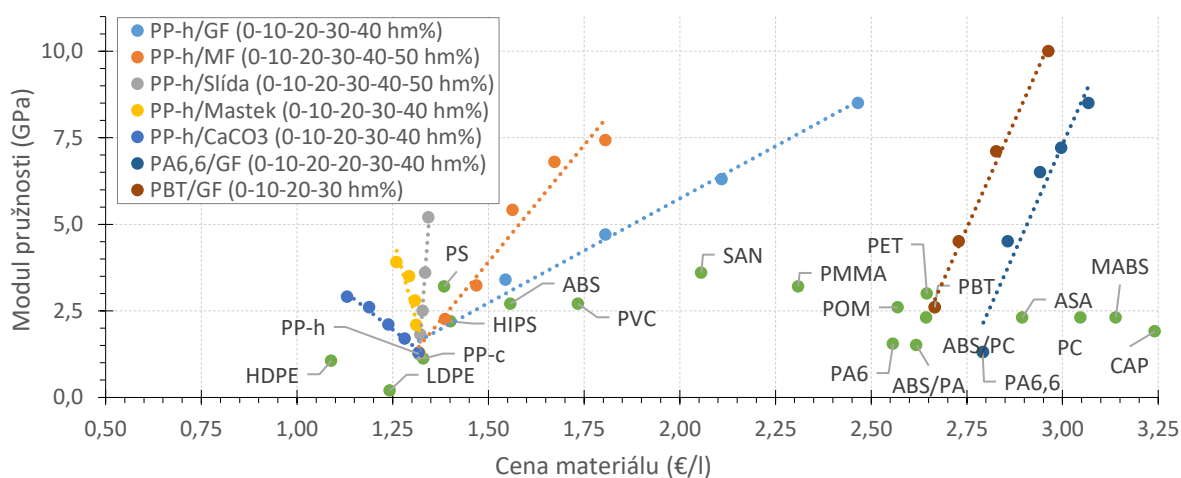
<sup>7</sup> Seznam je omezen jen na oblast HFFR kabelových aplikací vyžadujících nízké napětí.

## 2 FUNKČNÍ PLNIVA PRO POLYMERNÍ KOMPOZITY A NANOKOMPOZITY

Plniva byla využívána po dlouhá léta jako efektivní způsob ředění základního polymeru a tím dosažení nižší ceny materiálu. Postupně však byly objeveny pozitivní účinky některých plniv na změnu fyzikálních vlastností při zachování původní primární funkce redukce ceny, a tím došlo k možnosti konkurovat i jiným mnohdy dražším typům polymerů (viz obr. 2.1). V současnosti hlavními důvody použití plniv jsou nejen hledání cenově optimálního řešení, ale i upravení vlastností, které by v případě neplněných systémů bylo velmi obtížné dosáhnout, jako jsou například:

- *Zlepšení zpracování: tokové vlastnosti, lubrikace, tvarová stálost*
- *Řízení mechanických vlastností: tvrdost, tuhost, odolnost proti oděru, krýp*
- *Řízení hustoty a degradovatelnosti*
- *Řízení optických vlastností: lesk, průhlednost, pigmentace*
- *Řízení tepelných vlastností: tepelná roztažnost, vodivost a odolnost, HDT*
- *Řízení dielektrických vlastností: antistatické vlastnosti, elektrická pevnost a vodivost*
- *Přidání nových vlastností: magnetické vlastnosti, self-healing, oheň retardace*

Avšak je zapotřebí přijmout fakt, že neexistuje ideální kompozit, který by ve všech ohledech předčil svými vlastnostmi neplněné polymerní systémy. Je to z toho důvodu, že přidáním plniva do systému směsi dojde k ovlivnění všech vlastností, jak směrem ke splnění požadavků, tak i směrem opačným. Proto je nutné definovat kritické parametry, které jsou pro funkci výrobku vyžadovány, a poté hledat kompromisní řešení, které přinese nejnížší systémové náklady: *cena surovin, příprava a míchání směsi, výroba produktu.*



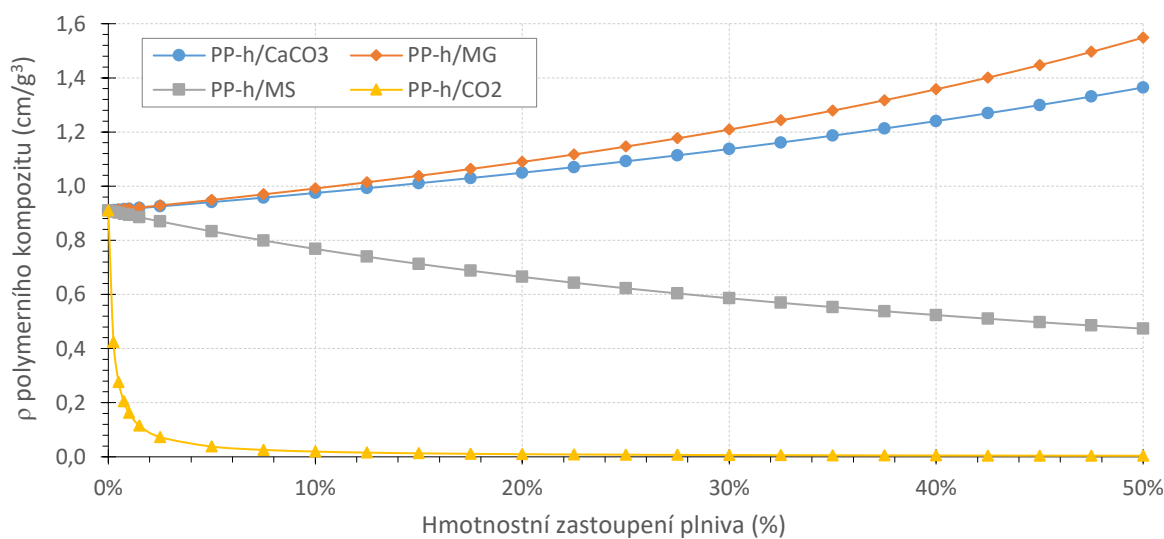
Obr. 2.1 Cenová komparace různých typů polymerů a vybraných polymerních kompozitů v €/l v závislosti na modulu pružnosti. [64] [65]

Výpočet systémových nákladů je nutné provádět nejen v závislosti na hustotě dané směsi, ale také na objemu. Je to z toho důvodu, že i přes cenovou výhodnost některých plniv se jejich hustota pohybuje na trojnásobku vůči základnímu polymeru, což významně ovlivňuje výslednou hustotu kompozitu. Při výrobě koncového produktu, za použití jakékoli technologie, je potřeba určitý objem materiálu pro výrobu jednoho výrobku. Proto cena výsledného kompozitu za kilogram není zcela určující a v některých ohledech může být i zavádějící, jak ze strany výrobce směsi (výpočty efektivnosti výroby směsi), tak ze strany výrobce produktu (potenciálně větší spotřeba materiálu na výrobu jednoho výrobku o stejném objemu). Proto je nutné při návrhu formulací polymerních kompozitů a nanokompozitů pracovat také s objemovými jednotkami. K tomu je zapotřebí predikovat hustotu výsledného kompozitu, která je velmi často milně považována za přímo závislý parametr vůči hmotnostnímu podílu plniva. Tento parametr je však závislý na objemu použitého plniva a vychází z lineárního pravidla směsi (1) [66], jehož vliv na změnu hustoty u modelových směsí je znázorněn na následujícím obrázku 2.2.

Tato kapitola, jak už první řádky napovídají, shrnuje základní informace zaobírající se návrhem receptur polymerních kompozitů a nanokompozitů s polyolefinovou (PAO) matricí, které budou následně využity jako základní stavební kameny pro návrh kabelových HFFR směsí včetně technologie zpracování v experimentální části této práce.

$$\rho_c = \frac{\rho_f \times \rho_m}{\rho_m \times W_f + \rho_f \times (1 - W_f)} \quad (1)$$

Kde:  $\rho_c$ ,  $\rho_f$ ,  $\rho_m$  jsou hustoty kompozitu, plniva a polymeru a  $W_f$  je hmotnostní podíl plniva.



Obr. 2.2 Modelové příklady změny hustoty polymerních kompozitů v závislosti na hm. zastoupení plniva u: PP-h/CaCO<sub>3</sub> ( $\rho_f \approx 2,73 \text{ g/cm}^3$ ), PP-h/MG (Magnetit;  $\rho_f \approx 5,2 \text{ g/cm}^3$ ), PP-h/MS (Mikrosféry;  $\rho_f \approx 0,32 \text{ g/cm}^3$ ), PP-h/CO<sub>2</sub> (zpěněný kompozit CO<sub>2</sub>  $\rho_f \approx 1,98 \text{ kg/m}^3$ );  $\rho_{PP-h} \approx 0,91 \text{ g/cm}^3$ .

## 2.1 Termoplastická polymerní matrice jako nosič kompozitu

Termoplasty jsou velmi důležitá třída materiálů vyskytující se prakticky ve všech aplikacích. Je to z toho důvodu, že kombinují dobré mechanické vlastnosti, výborné dielektrické vlastnosti s nízkou hustotou a výbornou tvárností, jež umožňuje použití široké škály výrobních technik. Tím mohou poskytovat celkové řešení, jež je méně nákladné, než je při použití jiných materiálů, jako například: *skla, dřeva, kovu, reaktoplastů nebo keramiky*. Termoplasty se skládají z lineárních nebo rozvětvených makromolekul, které jsou drženy u sebe pouze mezimolekulárními interakcemi, jako například *Van der Waalsovými silami, vodíkovými můstky, či interakcemi dipól-dipól*. Proto při postupném zahřátí tyto interakce slábnou a materiál se stává tvárný až kapalný. Po ochlazení se tyto interakce obnoví a polymer se opět stane pevný, přičemž tento proces je reversibilní a tato vlastnost je velmi využívána během přímé recyklace.

Oproti nízkomolekulárním látkám je přechod polymerů z tuhé do kapalné fáze doprovázen přechodnými stavy, při kterých dochází k rychlé změně fyzikálních vlastností v krátkém rozmezí teplot, jež jsou definované teplotou skelného přechodu  $T_g$  a teplotou tání  $T_m$  pro semikrystalické polymery a teplotou viskózního toku  $T_f$  pro amorfní polymery. Obecně polymery nacházející se pod teplotou  $T_g$  nemají dostatek energie k nezávislému pohybu řetězců a vibracím bočních skupin. Díky tomu polymery pod teplotou skelného přechodu vykazují sklovitý charakter. Z fyzikálního hlediska polymer vykazuje v tomto rozmezí teplot pouze elastickou odezvu, a proto může být očekáváno zvýšení modulu pružnosti, snížení koeficientu pružnosti, zvýšení křehkosti materiálu, nárůstu elektrické pevnosti, rezistivity a snížení dielektrických ztrát [67]. Teplota skelného přechodu je velmi závislá na velikosti volného objemu, mezimolekulárních interakcích, molární hmotnosti a také přítomnosti nízkomolekulárních látek, jež vedou ve snížení teploty  $T_g$ . [68]

V oblasti mezi teplotou skelného přechodu a kapalnou fází dochází k uvolnění segmentů makromolekul a polymer tak nabývá na kaučukovitým charakteru. Polymer tak vykazuje během namáhání jak elastické chování díky vratným pohybům segmentů v rámci jedné oblasti, tak i viskózní chování díky částečnému toku makromolekul a postupnému rozpletení řetězců. Jak širší této kaučukovité oblasti, tak i odezva materiálu závisí na molární hmotnosti zapletení řetězců daného polymeru, kdy plateau modul odpovídá:

$$G'_p \approx \frac{\rho \times R \times T}{M_e} \quad (2)$$

Kde:  $G'_p$  je plateau modul pružnosti kaučukovité oblasti,  $\rho, R, T, M_e$  jsou hustota polymeru, plynová konstanta, teplota a molární hmotnosti zapletení řetězců. [69]

Míra propletení řetězců působí obdobným způsobem jako síťování polymeru, avšak

pouze s dočasným trváním. Díky tomu s narůstajícím  $M_e$  dochází k prodloužení relaxačních časů [70], které jsou hlavní příčinou změny odezvy polymeru v závislosti na rychlosti namáhání. Při dynamickém namáhání například dielektrickou spektroskopií nebo dynamickou mechanickou analýzou mohou být v této teplotní oblasti identifikovány přechody vyšších řádů, jež jsou projevem změn pohyblivosti sekundárních a terciálních struktur polymeru. [70]

Nad teplotou tání či teplotou viskózního toku dochází k uvolnění mezimolekulových interakcí a jednotlivé řetězce jsou schopné volného pohybu, jež vede k dominanci viskózní odezvy materiálů. [68]

Nejen teplota  $T_g$ ,  $T_m$  či  $T_f$ , ale i další fyzikální vlastnosti polymerů vycházejí ze samotného chemického složení monomerní jednotky, strukturního uspořádání a délky polymerního řetězce. U větvených polymerů je nutné dále zohlednit chemické složení a délku bočních skupin. V případě polymerních kompozitů tyto charakteristiky polymerní matrice určují výchozí vlastnosti polymerního kompozitu. Z toho důvodu je velmi důležité tyto faktory při návrhu formulací směsi zohlednit.[68]

### 2.1.1 Chemické složení monomerní jednotky

Chemická struktura a délka polymerního řetězce určuje všechny základní vlastnosti polymeru, jako jsou: *mechanické, tepelné, dielektrické, oheň retardační vlastnosti, chemickou odolnost a určuje také volnou povrchovou energii polymeru*. Chemická struktura páteře polymeru určuje míru tuhosti základního polymerního řetězce. Například zavedením benzenového jádra do páteře polymeru (například u PC) dochází k navýšení tuhosti základního řetězce. Naopak atomy kyslíku nebo křemíku mají vliv opačný (například u PEO, PDMS). To platí i pro kompaktní substituenty použitého monomeru, kdy se zvětšující se molární hmotností dochází ke snížení pohyblivosti páteře polymeru (tabulka 2.1). [69] Pokud však polymer obsahuje boční řetězce nebo di-substituované skupiny, jako v případě PMMA, PEMA či PPMA, tak naopak dochází s rostoucí délkou tohoto substituentu ke zvýšení volného objemu a díky tomu ke zvýšení pohyblivosti zejména v okolí substituentu. To má vliv na celou škálu dalších vlastností, jako je kritická molární hmotnost k dosažení propletení řetězců  $M_c$ , molární hmotnost propletenin řetězců  $M_e$ , jež mají vliv na termo-mechanické chování polymeru, jako je například posun teploty skelného přechodu a teploty tání, modul pružnosti, pevnost v tahu, ale má také vliv na konfiguraci a konformaci polymerního řetězce. [69] Míra povrchové energie určuje efekty smáčivosti, tření, či adheze polymerní matrice a je tak klíčovou vlastností v případě volby polymerní matrice, u níž je očekávána dobrá adheze s plnivem.[71]

Tabulka 2.1 Vliv struktury polymeru na změnu jeho termo-mechanických vlastností [69], [71]

Vlastnost polymeru	Jednotka	PE	PP	PVA	PVC	PS	PMMA
Molární hmotnost substituentů	g/mol	1,008	15,03	17,01	35,45	77,10	74,08
Molární hmotnost monomeru	g/mol	28,054	42,08	45,02	62,50	104	100,12
Molární hmotnost zapletení řetězců $M_e$	g/mol	1 250	4 595	5 250	5 750	17 300	11 800
Kritická molární hmotnost $M_c$	g/mol	4 000	7 000	7 500	11000	31 200	27 500
Teplota skelného přechodu	°C	-125	0	80	89	100	100
Teplota tání / viskózního toku	°C	138	168	200	240	239	160
Modul pružnosti (typická hodnota)	GPa	1	1,5	4	2,9	3,2	2,4
Pevnost v tahu (typická hodnota)	MPa	25	35	40	34	45	72,5

### 2.1.2 Sekundární a terciální uspořádání polymeru

Konfigurace a symetrie monomerní jednotky a následné její uspořádání s ostatními monomerními jednotkami (takticita) v polymerním řetězci má také vliv na fyzikální vlastnosti materiálu. Příkladem může být schopnost polymeru krystalizovat, kdy se zvyšující se symetrií monomeru nebo vhodným prostorovým uspořádáním monomerů je polymerní řetězec schopný během přechodu z taveniny do pevné fáze pravidelně ukládat části řetězců a vytvářet tak organizované struktury krystalů. To má za následek snížení volné energie, jež vychází z prvního termodynamického zákona:

$$\Delta G = (H_S - H_L) - T \times (S_S - S_L) \quad (3)$$

Kde:  $\Delta G$  je změna Gibbsovy volné energie,  $H$ ,  $S$  jsou entalpie a entropie systému, index  $S$  reprezentuje parametry v pevné fázi a index  $L$  parametry v kapalné fázi. [68]

Z uvedeného vztahu vyplývá, že pro dosažení podmínek krystalizace je zapotřebí, aby celková  $\Delta G < 0$ , jež reprezentuje schopnost polymeru skládat se do struktur s nižší energetickou hladinou, převyšovala celkovou změnu entropie systému, která v tomto zápisu vztahu bude mít vždy kladnou hodnotu. Kromě symetrie monomerní jednotky a takticity polymeru, je schopnost krystalizace polymeru negativně ovlivněna malou silou sekundárních vazeb, délkou polymerního řetězce, či přítomností dlouhých substituentů (viz tabulka 2.2). Tyto faktory není možné zcela vyloučit, což znemožňuje dosažení plné krystalizace polymeru. Proto se termoplasty rozdělují na amorfny a semikrystalické. [68] V případě druhé skupiny se stupeň krystalické fáze definuje stupněm krystalinity  $X_c$ . Tento parametr je určován nejčastěji pomocí Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), kdy po odstranění tepelné historie vzorku probíhá výpočet dle vztahu (4) [72]. Pro stanovení  $X_c$  je však nutné zvážit vhodnou rychlost teplotního ohřevu, jež se svými podmínkami blíží podmínkám krystalizace finálního výrobku.

Tabulka 2.2 Vliv větvení polyetylenu na změnu vybraných parametrů, převzato z [71]

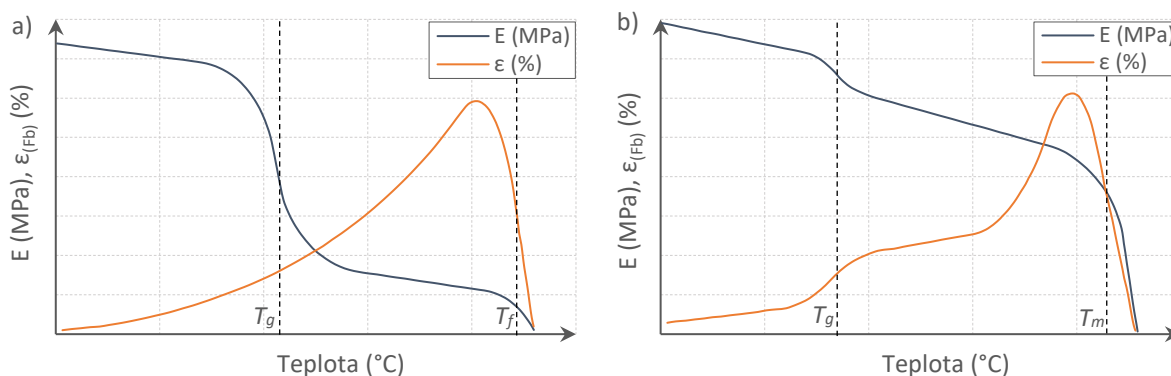
Typ polyetylénu	Množství methylových skupin na 100 C	Trend růstu $X_c$ (%)	Teplota tání (°C)	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )
PE 1	3,68	↓	104,2	0,9124
PE 2	2,59		112,4	0,9225
PE 3	2,55		113,7	0,9232
PE 4	2,46		114,0	0,9219
PE 5	2,31		114,5	0,9228
PE 6	1,4		121,5	0,9334
PE 7	0,1		135,8	0,9549

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,100\%}} \times 100 \quad (4)$$

Kde:  $\Delta H_f$  reprezentuje entalpii procesu tání,  $\Delta H_{f,100\%}$  je hypotetická entalpie tání zcela krystalizovaného polymeru. Tento vztah je vhodný pouze pro neplněné systémy. [73]

Obecně se zvyšujícím se stupněm  $X_c$  polymeru dochází k nárůstu elasticke odezvy, jež vede ke zvýšení některých termomechanických vlastností jako například: *teploty tání, teploty skelného přechodu, modulu pružnosti, teploty tvarové stálosti, krýpu a meze kluzu*. [74] Naopak tažnost a rázová odolnost polymeru s narůstající  $X_c$  klesá. Míra krystalizace polymeru ovlivňuje další vlastnosti, jako jsou: *chemická odolnost, průhlednost, hustota a odolnost vůči abrazi*. [68]

V případě amorfních polymerů, dochází ke změnám vlastností zejména v oblasti  $T_g$ . V této teplotní oblasti dochází ke skokové změně na elasticitě závislých parametrů (obr. 2.3). Naopak parametry, jež jsou závislé na viskózním chování polymeru se vzrůstající teplotou postupně narůstají až do teploty, kdy pohyblivost polymerních řetězců je natolik velká, že dochází k samovolné deformaci. Pokud je tento typ polymeru použit jako primární polymerní matrice, tak se volí takový typ, u kterého se pracovní teplota finálního výrobku nachází pod teplotou  $T_g$  daného polymeru. [68]



Obr. 2.3 Modelové chování modulu pružnosti a tažnosti při přetržení a) amorfních, b) semikrystalických polymerů v závislosti na teplotě, převzato z [69].



V případě semikrystalických polymerů, jsou změny vlastností v oblasti  $T_g$  způsobeny zejména amorfní fází, kdy se zvyšujícím se podílem krystalické fáze dochází k větším změnám v okolí  $T_m$  (viz obr. 2.3). V této oblasti dochází k rozpadu krystalické fáze, kdy strmost tohoto přechodu je určena nejen mírou krystalické fáze, ale také uniformitou jednotlivých krystalických zrn. Stejně jako u amorfních polymerů, parametry závislé na viskózní odezvě dosahují nejvyšších hodnot na konci teplotního regionu kaučukovitého stavu. [69]

### 2.1.3 Molární hmotnost polymeru a její distribuce

Při výrobě polymerů vznikají řetězce o různých délkách, jelikož výroba samotná je zatížena náhodným procesem spojování jednotlivých monomerních jednotek. Pro definování takového typu unimodálního systému je proto zapotřebí definovat střední hodnotu molární hmotnosti a polymerizační stupeň. V závislosti na použité metodě lze tyto parametry definovat několika způsoby:

	Molární hmotnost	Polymerizační stupeň
Číselný průměr	$M_n = \frac{\sum_1^\infty N_i \times M_i}{\sum_1^\infty N_i}$	$X_n = \frac{\sum_1^\infty N_i \times X_i}{\sum_1^\infty N_i}$ (5; 6)

Hmotnostní průměr	$M_w = \frac{\sum_1^\infty N_i \times M_i^2}{\sum_1^\infty N_i \times M_i}$	$X_w = \frac{\sum_1^\infty N_i \times X_i^2}{\sum_1^\infty N_i \times X_i}$ (7; 8)
-------------------	---	--

Viskózní průměr	$M_\eta = \left[ \frac{\sum_1^\infty N_i \times M_i^{1+\alpha}}{\sum_1^\infty N_i \times M_i} \right]^{1/\alpha}$	$X_\eta = \left[ \frac{\sum_1^\infty N_i \times X_i^{1+\alpha}}{\sum_1^\infty N_i \times X_i} \right]^{1/\alpha}$ (9; 10)
-----------------	---	---

Kde:  $\sum_1^\infty M_i \times N_i$  je celková hmotnost vzorku,  $M, N, X, \alpha$  jsou molární hmotnost, počet molů, stupeň polymerizace, faktor váhy a index  $i$  odpovídá hodnotě parametru  $i$ -tého řetězce. Z uvedených vztahů vyplývá, že v případě unimodálních polymerů je  $M_w > M_\eta \gg M_n$ . [68]

Z pohledu výsledných fyzikálních vlastností polymeru má změna molární hmotnosti polymeru významný dopad. V případě viskozity taveniny u homogenních polymerů je tento vztah popsán Mark-Houwinkovou rovnicí, kdy v regionu molární hmotnosti polymeru vyskytující se pod kritickou molární hmotností  $M_c$  odpovídá rovnici (11). Po dosažení  $M_c$  je délka řetězců natolik dlouhá, aby docházelo k jejich vzájemnému propletení (12). To vede ke strmějšímu nárůstu viskozity, a to u většiny polymerů mocností  $3,4 \pm 0,2$ . [68]

$$M_\eta < M_c \quad \eta_0 = K \times M_\eta^\alpha \quad (11)$$

$$M_\eta > M_c \quad \eta_0 = K \times M_\eta^{(3,4 \pm 0,2)} \quad (12)$$

Kde:  $\eta_0$  je nulová viskozita,  $K, \alpha$  jsou tabulkové Mark-Houwink parametry závislé na struktuře a rozpustnosti polymeru. [68]

Jak bylo uvedeno v úvodu této podkapitoly, mechanické vlastnosti, jako například pevnost a tažnost, jsou velmi ovlivněny právě mírou propletení řetězců a také mírou krystalické fáze. V průběhu tohoto typu namáhání dochází k postupnému rozplétání krystalických zrn i samotného rozplétání řetězců, což umožňuje přenos sil, tak i postupné natažení řetězce do směru namáhání. Proto polymery s nízkou molární hmotností  $M_w < M_c$  vykazují voskovité chování s velmi špatnými mechanickými vlastnostmi, protože vliv propletení je v těchto systémech zanedbatelný. Nicméně jejich využití je zejména v oblasti modifikace viskozity taveniny směsi. Parametry, které nejsou závislé na míře propletení řetězců polymeru, se vůči molární hmotnosti polymeru přibližují k zobecněnému tvaru Flory-Foxovy rovnice (13). Tento vztah platí zejména pro změnu teploty  $T_g$  a teploty sekundárních přechodů. Oba tyto parametry jsou lineárně závislé na koncentraci konců řetězců, jež je hodnota recipročně závislá na molární hmotnosti polymeru. Ze vztahu je viditelné, že s navyšující se molární hmotností sledovaný parametr prudce narůstá a postupně se asymptoticky blíží k limitní hodnotě. Pro dosažení optimálních termomechanických parametrů a současně dobré viskozity se doporučuje taková molární hmotnost, jež odpovídá desetinásobku  $M_e$ . [75]

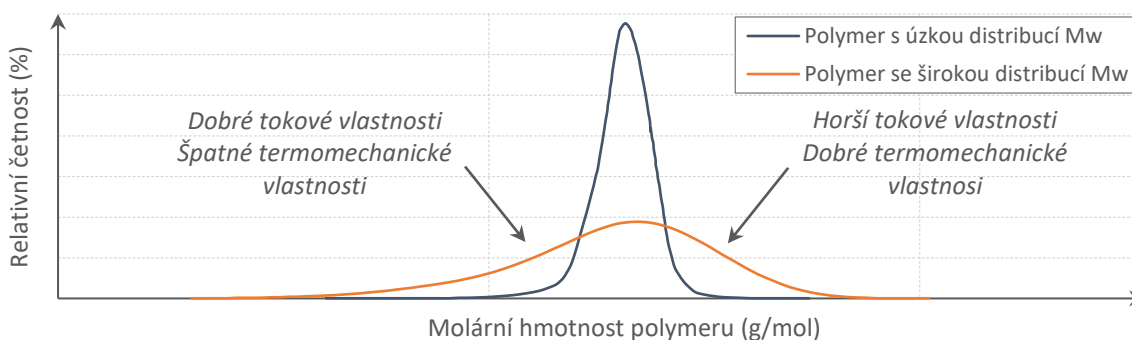
$$X(M_n) \approx X^\infty - \left(\frac{K}{M_n}\right) \quad (13)$$

Kde:  $X(M_n)$  je fyzikální vlastnost závislá na  $M_n$  a viskoelastickém chování polymeru (například:  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $E$ ,  $HDT$ ,  $krýp$ ,  $rozpustnost$  a *další*),  $X^\infty$  reprezentuje parametr fyzikální veličiny při velmi vysoké molární hmotnosti polymeru,  $K$  je empirická konstanta. [68]

Také šířka distribuce molární hmotnosti (MMD) ovlivňuje výsledné mechanické parametry. Pro její stanovení je zaveden index polydisperzity (PDI), který odpovídá  $M_w/M_n$ . Pro lineární polyethyleny tento index odpovídá hodnotě 2 indikující na velmi úzkou distribuci. Naopak pro nízkohustotní PE jsou typické hodnoty 20 – 50. V případě HDPE je polydisperzní index v oblasti 4 – 15 [68]. Avšak charakterizace polymeru pomocí PDI je v některých případech příliš robustní. Příkladem může být identifikace malých změn koncentrací frakcí v odlehlých oblastech distribuce, jež se mohou významněji projevit například na tokových vlastnostech materiálu. Pro tyto případy je mnohdy vhodnější použít reologické měření, které je právě na tyto malé změny velmi citlivé. Při měření ve frekvenčním rozsahu dochází například ke snížení reálné složky smykového modulu při nízkých frekvencích, jež je způsobena relaxačními časy vysokomolekulární frakce polymeru v této oblasti frekvencí. Obecně, pokud je v polymeru zastoupena větší nízkomolekulární frakce, tak vykazuje velmi dobré tokové vlastnosti na úkor horších termomechanických parametrů (obr. 2.4, tabulka 2.3). Toto platí analogicky i v obráceném směru. [68]

Šířka MMD polymeru je ovlivněna zejména procesem výroby, kdy starší typy Ziegler-Natta (ZN) katalyzátorů na bázi  $TiCl_3$  dosahují hodnoty PDI až do 8. Pro vyšší hodnoty PDI či dosažení bimodální distribuce (polymery s dobrými tokovými i mechanickými vlastnostmi) jsou vyráběny kaskádovým procesem, při kterém dochází v jednotlivých krocích k rozdílným MMD za pomoci změny dávkování vodíku. Užší MMD je možné dosáhnout za pomoci modernější jedнокrokové výroby pomocí ZN katalyzátorů umožňující PDI v rozmezí 4 – 6. V případě použití metallocenových (ME) typů katalyzátorů je možné šířku distribuce dále snížit, a to do rozmezí 1,8 – 3. Avšak specifikou těchto typů polymerů je, že vykazují šikmé rozdělení s absencí nízkomolekulární hmotnostní frakce. To se projevuje nejen ve zlepšení mechanických vlastností, ale také i v horších tokových vlastnostech při zvýšeném tření u polymerních typů s vysokou molární hmotností. To může vést ke ztížení zpracování směsi nebo tvorbě povrchových defektů. [68]

Typ použitého katalyzátoru má také vliv na teplotu tání u semikrystalických polymerů. Například ME typy izotaktického PP vykazují  $T_m$  o 10 – 15 K nižší, než je tomu u stejných typů PP vyráběných za pomoci ZN ( $T_m \approx 162$  °C). Důvodem tohoto rozdílu je, že při použití ZN katalyzátoru polymer obsahuje bloky řetězců, jež nejsou izotaktické a do určité míry tak narušují uspořádanost systému v lokálních oblastech. Naproti tomu u ME typů dochází k tvorbě těchto nepravidelností statisticky po celém řetězci, což významněji ovlivňuje podmínky krystalizace a tím i teplotu tání. [76]



Obr. 2.4 Ukázka rozdílu mezi úzkou a širokou distribucí  $M_w$  unimodálních polymerů. [64]

Tabulka 2.3 Vliv polymerní struktury na tokové a mechanické vlastnosti [68], [77]

Efekt zvýšení	$\eta$ (Pa.s)	$\eta'$ (-)	$\dot{\gamma}_c$ ( $s^{-1}$ )	$\epsilon_{(Fb)}$ (%)	$\sigma_{(Fb)}$ (MPa)	HSh (-)	Sharkskin (-)
Větvení polymeru dlouhými řetězci	↑	-	↑	↓	↓	↓	-
Molární hmotnost	↑↑	↓	↓↓	↑↑	↑↑	↑	↑
Pravostranná šikmost distribuce $M_w$	↑↑	↓	↓↓↓	↑	↑	↑	↑
Levostranná šikmost distribuce $M_w$	↓↓	↑	↑↑↑	↓	↓↓	↓↓	↓
Vysvětlivky:	$\eta$ : Viskozita (Pa.s)		$\dot{\gamma}_c$ : Kritické smykové tření ( $s^{-1}$ )				
	$\eta'$ : Index toku (-)		HSh : Stanovení tvrdosti metodou shore (-)				

### 2.1.4 Požadavky kladené na polymerní matici u plněných kompozitů

Z pohledu zpracování směsí a výsledných fyzikálních vlastností jsou na polymerní matici kladeny mnohdy vzájemně protichůdné požadavky. Mezi nejčastějšími požadavky jsou: *výborná akceptace plniva i při vysokém dávkování plniva, dobré zpracovatelské chování při podmínkách vysokých smykových rychlostí, procesní stabilita při podmínkách míchání směsi, vysoké parametry mechanických vlastností a současně výborné tokové vlastnosti taveniny, výborné dielektrické parametry.* V případě oheň retardačních směsí, jsou dále vyžadovány synergické účinky polymerní matrice s retardérem hoření. Příkladem může být zvýšení oheň retardačních vlastností HFFR směsí v závislosti na koncentraci vinylacetátových (VA) skupin při použití EVA kopolymeru jako nosiče retardéru hoření.

Vyhovění všem těmto požadavkům pouze jednou složkou polymerní matrice nebývá optimální řešení, a to jak ve smyslu splnění požadavků, tak i ve smyslu finanční efektivity směsi. Z toho důvodu se při vývoji komerčních řešení využívá kombinace dvou či více polymerních matic, kdy každá polymerní matrice přináší do systému směsi odlišné vlastnosti. Příkladem takového přístupu jsou například termoplastické HFFR kabelové směsi, kdy se využívá polymeru s výbornou akceptací plniva a vyhovujícími tokovými vlastnostmi s polymerem, zajišťující vhodné mechanické vlastnosti polymerního kompozitu. Mezi základní koncepty polymerních matic v kabelových směsích mohou být užity následující dvojice polymerů:

- *Kopolymer ethylvinylacetát, polyethylen (typ LLDPE, či LDPE)*

Vhodné pro aplikace vyžadující velmi vysoké požadavky na oheň retardaci. Nevýhody jsou zejména v obtížné optimalizaci mechanických parametrů, horší chemické odolnosti.

- *Polyethylen 1-okten/1-hexen kopolymer, polyethylen (typ LLDPE, či LDPE)*

Využití zejména ve flexibilních řešeních, u kterých je třeba dosáhnout vyšších mechanických parametrů. FR vlastnosti nedosahují takových kvalit jako při použití EVA kopolymerů.

- *Dva rozdílné polyethyleny 1-okten/1-hexen kopolymery (s rozdílnými tokovými vlastnostmi)*

Systém vhodný pro velmi flexibilní aplikace i za nízkých teplot, či materiálů vyžadující sníženou hustotu. Tento přístup může vykazovat horší tokové vlastnosti směsi.

- *Olefin blok kopolymer, polyethylen (typ LLDPE, či LDPE)*

Tento koncept je vhodný pro HFFR systémy vyžadující nejen vysokou úroveň plnění, ale také výborné mechanické vlastnosti směsi. Nevýhodou je vysoká cena olefin blok kopolymerů.

- *Polybuten-1, PP (různé typy v závislosti na aplikaci kabelové směsi)*

Tento přístup je vhodný u aplikací vyžadujících termoplastické řešení s provozními teplotami do 120 °C. Nevýhodou je však relativně vysoká cena polybutenů.

## 2.2 Plnivo jako klíčový prvek všech parametrů

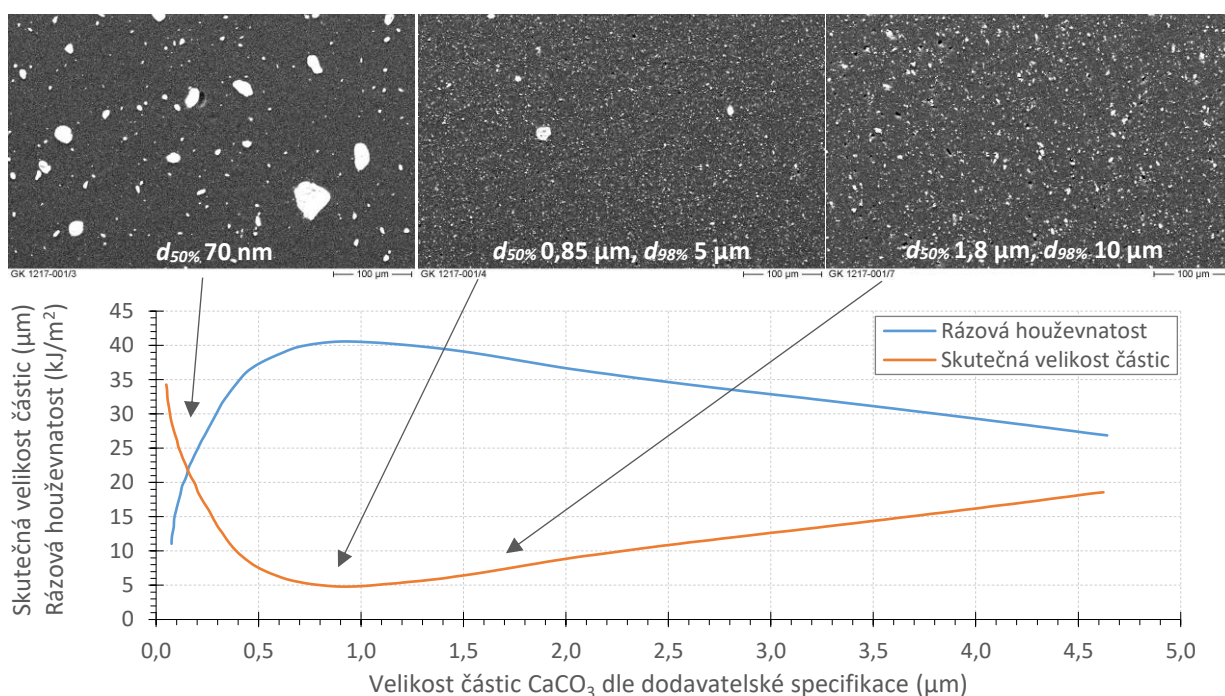
Plniva jsou velmi rozsáhlou skupinou materiálů, do které mohou spadat: *minerály, kovy, různé keramiky, plniva z biologického materiálu, plyny, kapaliny i jiné polymery*. Jen ve skupině minerálů lze najít přes 4 000 zástupců. Prakticky jakékoli částice, které vytvářejí jiné fyzikální vlastnosti ve své oblasti s ohraničeným mezifázovým prostředím při přechodu do polymerní matrice, lze považovat za plnivo. I přes téměř neomezené množství potenciálních typů plniv se v průmyslovém měřítku používá relativně malé množství těchto typů, jež jsou k nahlédnutí v následující tabulce 2.4. [76] Při výběru vhodného plniva pro modifikování fyzikálních vlastností polymerního kompozitu je nutné zohlednit celou škálu parametrů. Právě tato oblast je tématem následující části podkapitoly.

Tabulka 2.4 Nejčastější typy plniv užívané k modifikaci plastifikačních směsí [76], [78]

Plnivo	Tvar částic -	L/D (-)	Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	Tvrdost (Moh)	Použití -
<b>Uhličitan vápenatý</b> CaCO <sub>3</sub>	Sférická / kubická	1 – 4	2,71	3,0	Mechanické vlastnosti v PP, PE, minoritně FR
<b>Mastek</b> Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Vločkovitá	4 – 30	2,7 – 2,8	1,0	Mechanické vlastnosti a viskozitu taveniny v PP, PE, PA
<b>Slída</b> KM(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Vločkovitá	50 – 200+	2,7 – 2,9	2,0 – 2,5	Mechanické vlastnosti v PP, PA
<b>Wollastonit</b> CaSiO <sub>3</sub>	Jehlicovitá	3 – 20	2,8 – 2,9	4,5 – 5	Mechanické vlastnosti v PP
<b>Kaolin</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Deskovitá	5 – 100	2,6	2,5 – 3,0	Mechanické vlastnosti v PE, TPE
<b>Dolomit</b> CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub>	Nepravidelná	3	2,85	3,5	Mechanické vlastnosti v PP, PE
<b>Skelná vlákna</b> SiO <sub>2</sub>	Vlákna	20 – 200+	2,55	7	Mechanické vlastnosti v PP, PA, PBT
<b>Skleněné kuličky</b> SiO <sub>2</sub>	Sférická	1	2,55	7	Mechanické vlastnosti v PP, PA, PBT
<b>Saze</b> C	Různé typy	–	2,26	2,0 – 2,9	Lubrikace, vodivost, UV stabilizace v PP, PE, TPE
<b>Baryt</b> BaSO <sub>4</sub>	Deskovitá	1 – 4	4,5	3,0 – 3,5	Akustické aplikace
<b>Magnetit</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Deskovitá	1 – 4	4,6 – 5,2	5,5 – 6,5	Tepelná a elektrická vodivost, magnetické vlastnosti, Akustické aplikace v PP, PE, PA
<b>Grafit</b> C	Vločkovitá	50 – 200	2,2	1-2	Vodivost, lubrikace
<b>ATH</b> Al(OH) <sub>3</sub>	Různé typy	–	2,4	2,5 – 3,0	FR v PE, PP, EVA, TPE
<b>MDH</b> Mg(OH) <sub>2</sub>	Různé typy	–	2,4	2,5	FR v PE, PP, EVA, TPE
<b>Směs HMH</b> Mg <sub>3</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> / Mg <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Deskovitá	7 – 14	2,4	2,5	FR v PE, PP, EVA, TPE

## 2.2.1 Distribuce velikosti částic, měrný povrch a jejich vliv na disperzi ve směsi

Distribuce velikosti částic a jejich tvar má přímý dopad na mechanické vlastnosti směsi. V některých případech jsou také plniva popisována velikostí měrného povrchu, který je přímo závislý na velikosti částic. Obecně lze říci, že slabá místa, kde vznikají mikrotrhliny během mechanického namáhání, jsou oblasti aglomerátů nebo velkých částic. Důvodem tohoto chování je, že tyto oblasti vykazují pouze elastické chování a nejsou schopné „téct“ ve směru namáhání. Proto přidáním plniva s vyšší zrnitostí, jež vykazuje menší měrný povrch, dochází ke zvýšení křehkosti, zhoršení tažnosti i rázové houževnatosti materiálu. Na druhou stranu plniva s velmi malými částicemi a měrným povrchem  $> 8 \text{ m}^2/\text{g}$  zvyšují viskozitu taveniny, což zhoršuje proces výroby směsi i koncového zpracování. Navíc u těchto typů plniv dochází velmi často k aglomeraci (viz obr. 2.5), která opět vede ke zhoršení mechanických vlastností. Proto je velmi důležité sledovat nejen hodnotu střední velikost částic, ale také horní a dolní limity distribuce a měrný povrch plniva.[76] Další neméně důležitou věcí při volbě vhodného plniva je zohlednit vlastní omezení receptury směsi, jako jsou: *adheze plniva vůči použitým polymerům, vhodná míra dávkování disperzních činidel nebo kompatibilizátorů, teplotní omezení, či sensitivita komponent na smykové tření*. Parametry výroby směsi mají významný vliv na skutečnou velikost a distribuci částic. Z toho důvodu je při volbě plniva také nutné zohlednit limity technologie míchání směsi, jako jsou: *typ technologie, otáčky a zatížení hnětače, konfigurace šneku, třením indukované přehřívání materiálu, akceptace dávkování a další*.



Obr. 2.5 Vliv velikosti částic dle dodavatelské specifikace na jejich disperzi a změnu mechanických parametrů u PP-h/CaCO<sub>3</sub> (40 hm%; povrchová úprava kyselinou stearovou; dvoušnekový hnětač). [76].

## 2.2.2 Tvar a tvrdost částic

Krystalické uspořádání částic a jejich morfologie má také neméně významný vliv na chování systému směsi během zpracování i výsledné vlastnosti polymerního kompozitu. Tvar částic je velmi často popisován poměrem stran nejdelší a nejkratší strany plniva (Aspect ratio,  $L/D$ ). Proto částice, které mají sférický nebo kubický tvar, mají  $L/D$  blízkí se 1. U částic, které se vyskytují ve tvaru desek nebo vloček, se  $L/D$  pohybuje v oblasti 5 – 50. V případě vláken a nanojílů je tento poměr ještě větší a pohybuje se v řádech 100 – 1 000. Obecně lze říci, že izotropní plniva kulového nebo kubického tvaru s  $L/D < 5$  ovlivňují vlastnosti stejným, avšak relativně malým způsobem ve všech směrech a nezpůsobují deformaci tvaru po koncové extruzi. Tento typ částic není náchylný na smykové tření a dobře se zapracovává do systému směsi. I z toho důvodu jsou v průmyslové praxi tyto typy plniv nejčastěji využívány. Částice deskového tvaru mají vliv na finální vlastnosti směsi ve dvou směrech obdobně velký, ve třetím směru je jejich vliv srovnatelný s izotropními plnivými. Nicméně tento typ morfologie v tavenině teče hůře než izotropní plniva, což v případě vysoko plněných systémů může vytvářet problémy při zpracování, jako je zvýšení tření při zpracování směsi, problematická akceptace plniva, či snížení tokových vlastností směsi. Částice s vysokým  $L/D$ , jako jsou jehlice a vlákna, ovlivňují vlastnosti směsi významně jen v jednom směru, ve zbylých dvou směrech je jejich vliv srovnatelný s izotropními plnivými. Z toho důvodu je velmi důležité při výrobě vstříkovaných produktů či dílů ze směsí obsahujících tyto typy plniv zajistit orientaci částic do směru očekávaného namáhání, a to například vhodným umístěním bodů vstříkovaní taveniny.[76]

Dalším neméně důležitým faktorem, který je zapotřebí zohlednit při návrhu směsi, je, do jaké míry se morfologie částic změní během výroby směsi a následném koncovém zpracování. Tento faktor je ovlivněn nejen samotným tvarem částic, ale také tvrdostí plniva. Obecně lze říci, že se zvyšujícím se poměrem  $L/D$  a snižující se tvrdostí se zvyšuje citlivost plniva na smykové tření. Příkladem mohou být systémy směsí obsahující plniva jehlicového nebo vláknového typu s  $L/D > 100$  a délkou částic  $> 50 \mu\text{m}$ , jako jsou například skelná vlákna nebo jim morfologií podobná plniva. U těchto typů plniv i přes vysokou tvrdost dochází během výroby směsi k razantnímu snížení  $L/D$  v řádech 50 – 90 %. [79] Užití tvrdších typů plniv lze nalézt v aplikacích, kde je vyžadována odolnost vůči abrazi, jako je tomu u některých kabelových typů pro automotive nebo strojírenství. Hlavní nevýhoda v jejich užití je zejména v silném opotřebení narmovaných částí kompaundačního stroje, včetně dávkovacích a granulovacích tras, jež mohou vést v zanesení kovových nečistot do vyrobené směsi. Měkká minerální plniva jsou v tomto ohledu šetrnější. Avšak i zde je zapotřebí sledovat koncentrace stopových nečistot, které svou vlastní tvrdostí mohou negativně přispívat

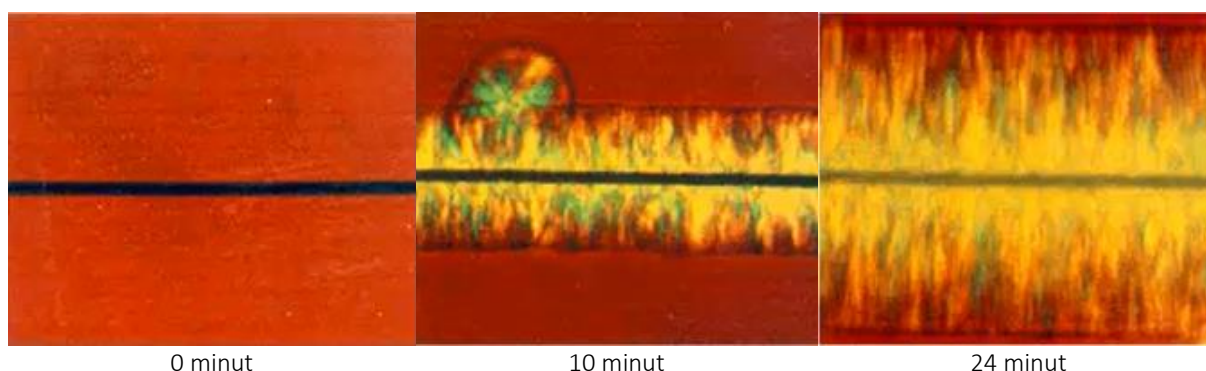
k rychlejšímu opotřebení stroje. Jak je nastíněno v následující tabulce 2.5, odlišná morfologie plniva má jak pozitivní, tak i negativní dopady na výsledné vlastnosti směsi. [76]

Tabulka 2.5 Vliv tvaru plniva na změnu vlastností směsi, převzato z [76]

Vlastnosti	Plniva s nízkým $L/D$ (izotropní)	Desková a vločková plniva	Plniva s vysokým $L/D$ (Vlákna, jehlice)
Modul pružnosti	↑	↑↑	↑↑↑
Mez kluzu v tahu	-	↑	↑↑
HDT amorfních polymerů	-	-	-
HDT semikrystalických polymerů	↑	↑↑	↑↑↑
Odolnost vůči rázům	↑ / ↓	↓	↑ / ↓
Tažnost	↓	↓↓↓	↓↓↓
Permeabilita směsi	↓	↓↓↓	↓↓↓
Deformace po zchlazení	-	-	↑

### 2.2.3 Chemismus povrchu plniva

Chemie povrchu plniv, které svou velikostí nespádají do kategorie nano, nemá přímý vliv na výsledné fyzikální vlastnosti směsi. Je to z toho důvodu, že povrch těchto částic není natolik velký, aby se významněji projevil vliv mezifázového rozhraní. Výjimku tvoří některá plniva jako například *skelná vlákna*, *PET vlákna*, či *uhlíková vlákna*, která mohou za určitých podmínek významně ovlivnit nukleační mechanismy polymeru. Tento jev známý pod pojmem transkrystalita, jehož projevy jsou znázorněné na následujícím obrázku 2.6, se projevuje rapidním růstem specifických krystalů směrem od plniva. Morfologie krystalů se odlišuje od běžných sférolitů a vytváří tak poměrně významný podíl nové fáze, která již ovlivňuje fyzikální vlastnosti směsi. I přes svůj komerční potenciál tento jev a nutné podmínky k jeho vzniku zatím nebyly odbornou literaturou dobře popsány. [68], [71], [80]



Obr. 2.6 Projev transkrystalinity při izotermní krystalizaci PP směsi obsahující uhlíková vlákna o průměru 10  $\mu\text{m}$ , převzato z [71].



## 2.3 Vliv koncentrace plniva na výsledné vlastnosti směsi

Pravidlo míchání směsí (rule of mixtures) se velmi často používá k predikování fyzikálních vlastností polymerního kompozitu. V ideálním případě, kdy je dosažena dobrá disperze plniva a je zajištěna dostatečná adheze mezi plnivem a polymerem, dochází velmi často k lineárním trendům sledovaných vlastností v závislosti na objemovém zastoupení plniva. Toto lineární chování se zejména týká vlastností, které jsou přímo spojené s elasticitou polymerního systému. Proto není zcela vhodné sledovat trendy změny parametrů v závislosti na hmotnostním podílu plniva, jelikož není zohledněna rozdílná hustota polymerní matrice a plniva. [71] Avšak v běžné praxi se formulace směsí navrhuje dle hmotnostního podílu jednotlivých komponent a tento přístup je upřednostňován i při dávkování komponent během výroby směsí. Z toho důvodu je zapotřebí provést výpočet objemového podílu, jež vychází z následujících vztahů:

$$M = M_f + M_m \qquad M = \rho \times v \qquad (14; 15)$$

$$W_f = \frac{M_f}{M_f + M_m} \qquad V_f = \frac{v_f}{v_f + v_m} \qquad (16; 17)$$

$$W_f + W_m = 1 \qquad V_f + V_m = 1 \qquad (18; 19)$$

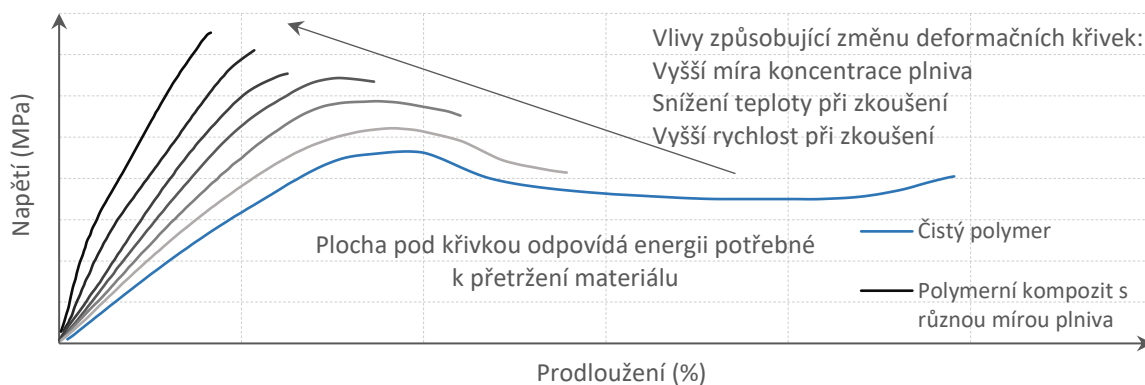
$$W_f = \frac{\rho_f \times V_f}{\rho_f \times V_f + \rho_m(1 - V_f)} \qquad V_f = \frac{W_f}{W_f + (1 - W_f) \times \frac{\rho_f}{\rho_m}} \qquad (20; 21)$$

Kde:  $M_x$ ,  $\rho_x$ ,  $v_x$ ,  $W_x$ ,  $V_x$  jsou: hmotnost, hustota, objem, hmotnostní podíl, objemový podíl, kdy index  $f$  se vztahuje na parametry plniva, index  $m$  na parametry polymerní matrice. [81]

### 2.3.1 Prodloužení při přetržení

Jak bylo uvedeno v podkapitole 2.1, tahové vlastnosti polymerních kompozitů jsou přímo závislé na použitém typu polymeru a jeho viskoelastickém chování. Elastické chování se projevuje při malém napětí v průběhu krátkého času, kdy po uvolnění napětí je materiál schopen se vrátit do původní délky. Viskózní chování směsi se začíná projevovat až v momentě, kdy dojde k porušení Van der Waalsových interakcí na mezifázovém rozhraní, jež umožní postupný tok jednotlivých zrn a rozpletení polymerních řetězců ve směru namáhání. Přidáním plniv do systému směsi dochází obecně ke zvýšení elastické složky. Směs se tak stává více křehká a díky tomu méně tvárná (viz obr. 2.7). Tažnost polymerních kompozitů silně závisí na schopnosti plniva orientovat se ve směru namáhání, na velikosti částic a disperzi plniva, homogenitě směsi a také na adhezi mezi polymerem a plnivem. Negativní dopad na tento parametr mají anizotropní plniva nebo plniva s velkou zrnitostí. Naopak u směsí s izotropními plnivými a malou zrnitostí je možné dosáhnout stále dostatečných tahových vlastností.[76]

V případě vysokého plnění a vysoké tažnosti, jako je tomu u kabelových směsí, je tento problém často řešen již během volby polymerní matrice, a to například použitím dvou typů polymerů. Funkce prvního polymeru obvykle bývá v zajištění procesně vhodných podmínek. Ty jsou spojeny jak s dobrou akceptací plniva daným polymerem, tak i v zajištění dobrých tokových vlastností směsi, a to použitím polymeru s relativně nízkou molární hmotností. Druhý polymer poté zajišťuje mechanické vlastnosti směsi (více lze nalézt v oddílu 2.1.4). Přidáním disperzních činidel je možné tažnost dále optimalizovat, avšak v mnoha případech na úkor pevnosti směsi. Velmi důležité jsou také podmínky, při kterých je polymerní kompozit testován. Pokud test mechanických vlastností probíhá za nižší teploty nebo při vyšší rychlosti namáhání, má testovaný kompozit horší podmínky zajistit orientaci polymerních řetězců i částic ve směru namáhání. To se projevuje ve zkřehnutí materiálu a horší tažnosti. Opačné podmínky mají analogické chování. [76]



Obr. 2.7 Modelové chování polymerních kompozitů během mechanického namáhání a vliv koncentrace plniva a podmínek testování na výsledné deformační křivky, převzato z [76].

### 2.3.2 Modul pružnosti

Téměř všechna plniva mají vyšší modul pružnosti než běžné polymery. Proto přidáním plniva dochází k větší či menší míře nárůstu tohoto parametru, jež pro binární systémy vychází z následujících vztahů:

$$\text{Horní mez parametru (isostrain model)} \quad E_c = (1 - V_f) \times E_p + V_f \times E_f \quad (22)$$

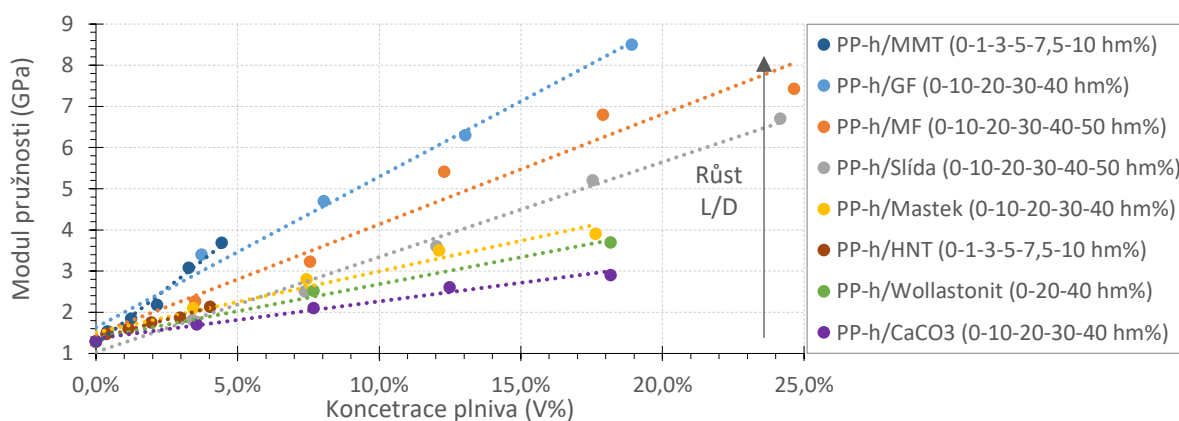
$$\text{Dolní mez parametru (isostress model)} \quad E_c = \frac{E_f \times E_p}{V_f \times E_p + (1 - V_f) \times E_f} \quad (23)$$

Kde:  $E_c$ ,  $E_p$ ,  $E_f$  jsou moduly pružnosti kompozitu, polymerní matrice, plniva,  $V_f$  je objemový podíl plniva ve směsi. [66], [82]

Jak je na následujícím obrázku 2.8 viditelné, modul pružnosti velmi závisí na  $L/D$  použitého plniva a jeho chování má lineární charakter v závislosti na objemovém zastoupení plniva. Vlákna v porovnání s jinými typy morfologie jsou ve zvýšení tohoto parametru

nejefektivnější. Určitou výjimku však tvoří vrstvené nanojíly, které díky svému velmi vysokému  $L/D$  i při nízkém dávkování mohou také významně ovlivnit modul pružnosti a vykazovat vyšší výkonnost než vláknité částice. Nicméně zpracování a dosažení optimální disperze těchto nanoaditiv je technologicky velmi náročné, což významně omezuje míru dávkování v polyolefinových systémech ( $< 10$  hm%).

Na čem modul pružnosti u běžných polymerů nezávisí, je míra adheze plniva mezi polymerem a plnivem. Důvodem je, že tento parametr se měří pod relativně malým napětím, které ale není natolik velké, aby přesáhlo Van der Waalsovy síly v blízkém okolí mezi plnivem a polymerem. Navíc během tuhnutí taveniny kompozitu dochází u polymerní fáze k většímu smrštění, než je tomu u plniva. Tím dochází ke kompresi plniva polymerní matricí zajišťující kontakt mezi plnivem a polymerem. Avšak v případě namáhání elastomerních kompozitů, kde je modul pružnosti měřen při 100% či 400% prodloužení, je tok polymerní matrice podstatně větší a je zapotřebí faktor adheze při hodnocení tohoto parametru již zohlednit. [76]



Obr. 2.8 Studie změny modulu pružnosti polymerních kompozitů s PP-h matricí v závislosti na objemové koncentraci různých typů plniv [64].

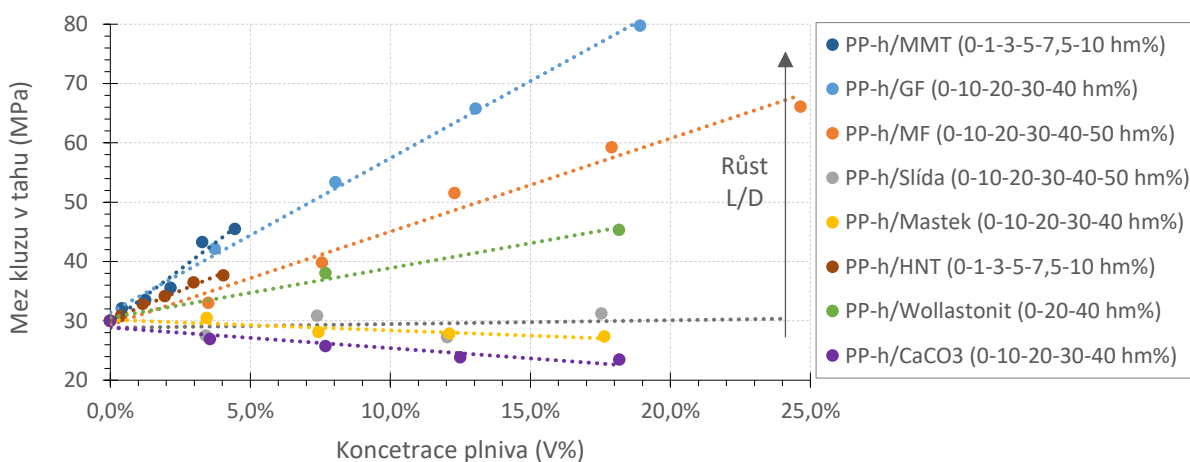
### 2.3.3 Mez kluzu v tahu

Podobné trendy jako má odezva modulu pružnosti v polymerních kompozitech, má i parametr meze kluzu v tahu. Oproti modulu pružnosti je mez kluzu závislá na míře adheze mezi polymerem a plnivem, jež se blíží následujícímu vztahu (24) [83]. Nejefektivnějšími plnivými jsou opět vláknová plniva a vrstvené nanojíly. Je zde však rozdíl, ne všechny typy plniv pozitivně přispívají směrem k navýšení tohoto parametru. Izotropní plniva, jako je  $\text{CaCO}_3$  tento parametr příliš nezlepšují, spíše je možné očekávat snížení meze kluzu při narůstajícím dávkování. Desková a vločková plniva jsou schopná zlepšit tento parametr, nicméně výsledek velmi závisí na zachování si vysokého  $L/D$  po kompaundaci směsi. Z toho důvodu u měkkých deskových plniv, jako je mastek nebo slída, může dojít k opačnému výsledku, jak je znázorněno na následujícím obrázku 2.9. [71]

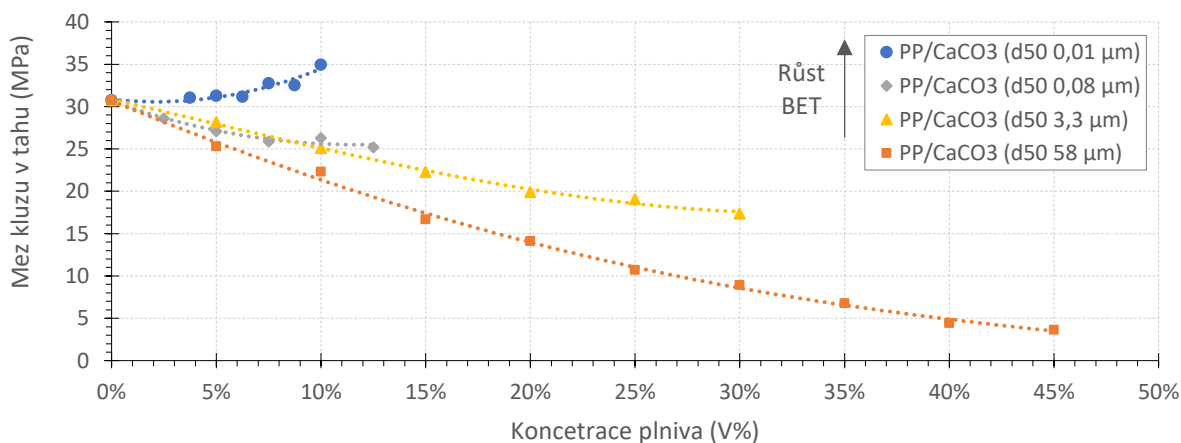
$$\sigma_c \approx \frac{(1 - V_f)}{(1 + 2,5 \times V_f)} \times \sigma_p^{(B \times V_f)} \quad (24)$$

Kde:  $\sigma_c, \sigma_p$  jsou meze kluzu kompozitu a polymeru,  $B$  je parametr adheze  $\geq 0$ . [83]

Jak je ze vztahu (24) patrné, při nízkých hodnotách parametru adheze může být očekáváno snížení meze kluzu. Naopak přidáním kompatibilizátorů (nikoliv však dispergantů) dochází k navýšení adheze, jež se může projevit ve zvýšení meze kluzu nebo u něj zachovat zvýšenou stabilitu při zvýšené teplotě nebo expozici ve vodě. Velký měrný povrch částic také pozitivně ovlivňuje tento parametr, což je důvodem pozitivní reakce u vrstvených nanofilů. Na základě výsledků [74], jež jsou uvedeny v obrázku 2.10, je proto možné pomocí sub mikronového typu  $\text{CaCO}_3$  při zajištění dostatečné disperze dosáhnout lepších parametrů. Avšak tyto typy mají v zásadě stejné zpracovatelské limity, jako mají nanofilů a jiná nanoplňiva, a nemohou tak konkurovat například kompozitům se skelnými vlákny, které mají dobrou akceptaci plniva až do 60 hm%. Při dosažení optimální disperze a adheze plniv je tento parametr kvazi-lineárně závislý na objemovém zastoupení plniva a současně také na velikosti částic.



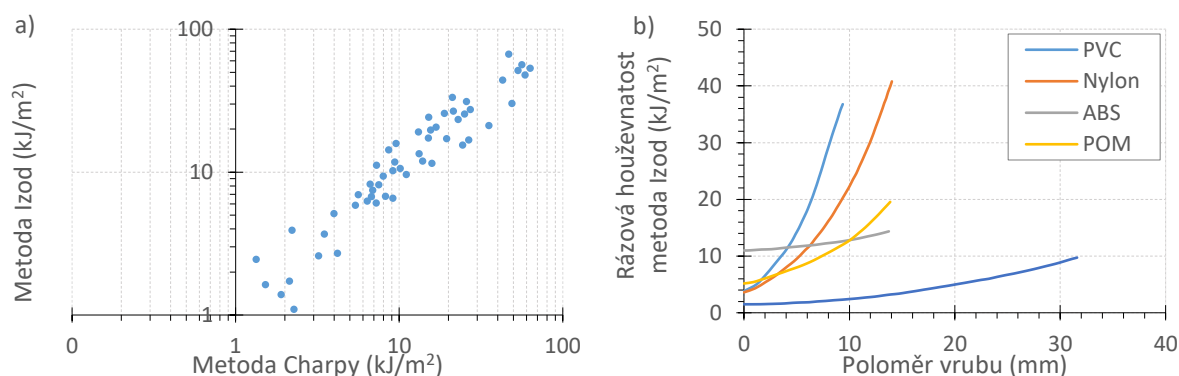
Obr. 2.9 Studie změny meze kluzu v tahu polymerních kompozitů s PP-h maticí v závislosti na objemové koncentraci různých typů plniv. [64]



Obr. 2.10 Studie změny meze kluzu v tahu PP/CaCO<sub>3</sub> kompozitů s rozdílnou jemností plniva a jeho koncentrace, převzato z [74].

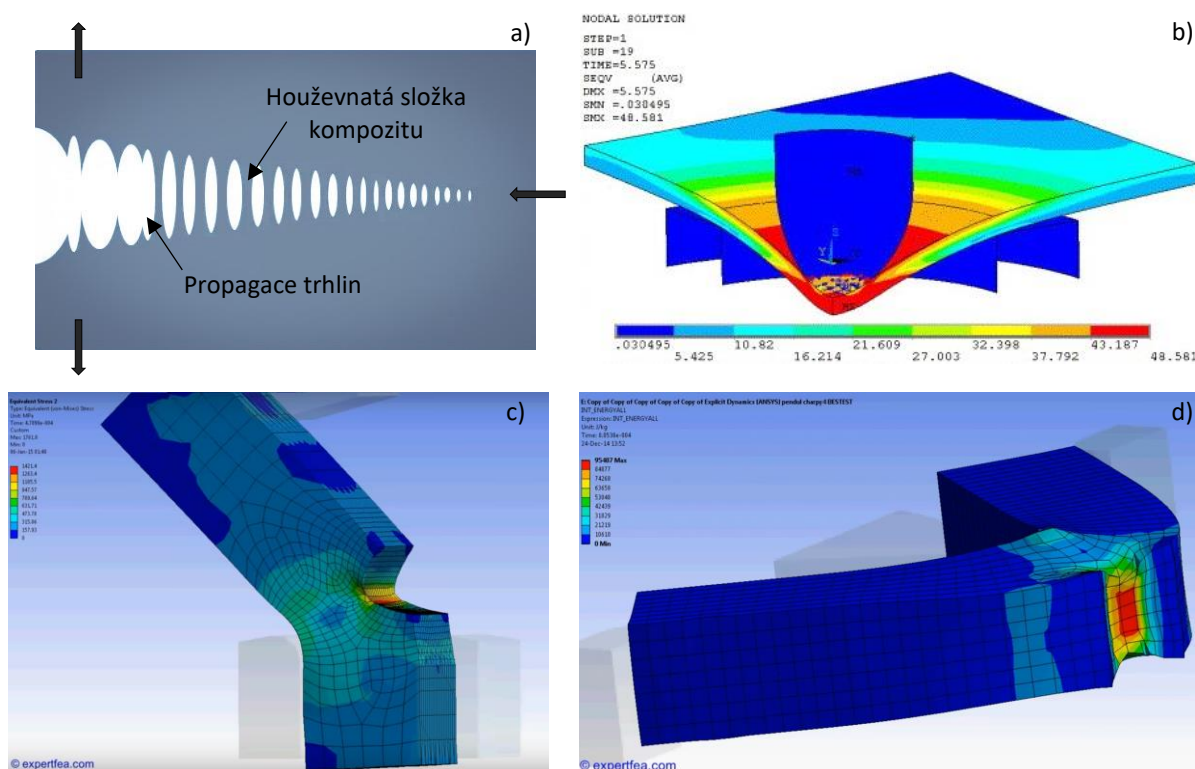
### 2.3.4 Odolnost kompozitu proti rázovému namáhání

Rázová houževnatost je další klíčovou vlastností polymerních kompozitů. V porovnání s jinými mechanickými parametry je odvození chování rázové houževnatosti polymerních kompozitů v závislosti na použitém typu plniva a jeho koncentraci velmi problematické, jelikož je zapotřebí zohlednit velké množství faktorů, jako jsou například: *kvalita disperze, zrnitost, tvrdost, koncentrace a morfologie plniva, míra adheze plniva s polymerní matricí, vliv plniva na polymerní fázi, typ polymerní matrice a její viskoelastické chování při dynamickém namáhání, míra krystalické fáze polymeru, tloušťka testovaného vzorku či typ testovací metody*. [66] Poslední zmíněný faktor celou situaci poměrně komplikuje, jelikož existuje velké množství testovacích metod popisujících chování kompozitů při dynamickém namáhání, jako jsou: *rázové zkoušky metodou Izod dle ČSN EN ISO 180* [84], *Charpy dle ISO 179-1, -2* [85], [86], *rázová zkouška při víceosém namáhání dle ČSN EN ISO 6603-1, -2* [87], [88] *nebo dle ČSN EN ISO 7765-1* [89] *a další*. Kromě testovacích metod Izod a Charpy (obr. 2.11 a)) [90], výsledky těchto metod příliš nekorelují. [66] Navíc testování může probíhat na kompaktních tělesech, na tělesech s vrubem, jež byl vytvořen formou během vstřikování vzorku, nebo na tělesech, u kterých byl vrub dodatečně připraven po výrobě vzorku. Důvod použití vrubu na vzorcích pro rázové zkoušky je zejména ve zmenšení rozptylu výsledků, protože mechanismus propagace mikrotrhlin vzniká v přesně definované oblasti vrubu. I přes popularitu používání vrubové houževnatosti, tyto výsledky nemusí být směrodatné pro požadavky finálních výrobků, u kterých k selhání dochází nejčastěji v oblasti nehomogenit. Jak je vidět na obrázku 2.11 b), také poloměr vrubu zavádí další faktor, jež je zapotřebí zohlednit, jelikož má významný vliv na výsledky samotné zkoušky. [90] Proto testování kompaktních vzorků i přes velký rozptyl výsledků dává lepší indikaci, zda testovaný polymerní kompozit je vhodný pro danou průmyslovou aplikaci. Z těchto důvodů je možnost interpretace a případná extrapolace výsledků testování polymerních kompozitů z dostupných zdrojů velmi omezená.



Obr. 2.11 a) Korelace výsledků mezi rázovou zkouškou metodou Izod a Charpy; b) Vliv poloměru vrubu na výsledek rázové zkoušky metodou Izod u různých druhů polymerních matric, převzato z [90].

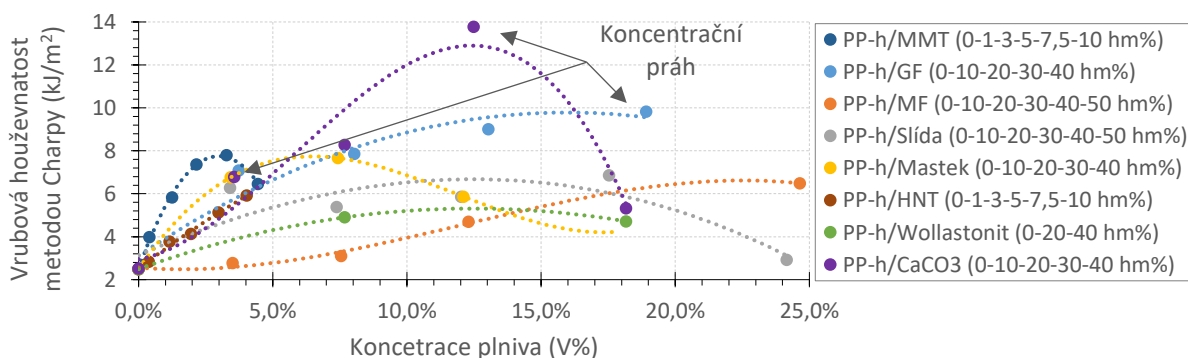
I přes limity této metody lze u polymerních kompozitů identifikovat základní mechanismy ovlivňující rázovou houževnatost, a také trendy v rámci této vlastnosti, jež jsou spojené s morfologií některých plniv. Rázová houževnatost polymerních kompozitů do značné míry vychází ze schopnosti polymerní matrice rychle přenést namáhání do co největšího objemu materiálu a také tuto energii absorbovat (viz obr. 2.12). Proto mechanismus propagace trhlin probíhá buď křehkým (praskání polymeru na rozhraní zrn), nebo houževnatým lomem (smykové namáhání bez změny objemu) či jejich kombinací. Houževnatý lom je typický při namáhání polymeru nad skelným přechodem nebo v jeho blízkosti a projevuje se u polymerů, které jsou plastické ve směru deformace při testované teplotě a rychlosti namáhání. Naopak křehký lom je typický pro polymery, které jsou namáhány pod teplotami skelného přechodu a projevují se již změnou objemu. [74] Příkladem tohoto jevu může být napínání bezbarvého polymeru, který během rychlého napínání začne bělet. Je to z toho důvodu, že během napínání materiálu dochází k tvorbě malých dutinek, které způsobují rozptyl světla.



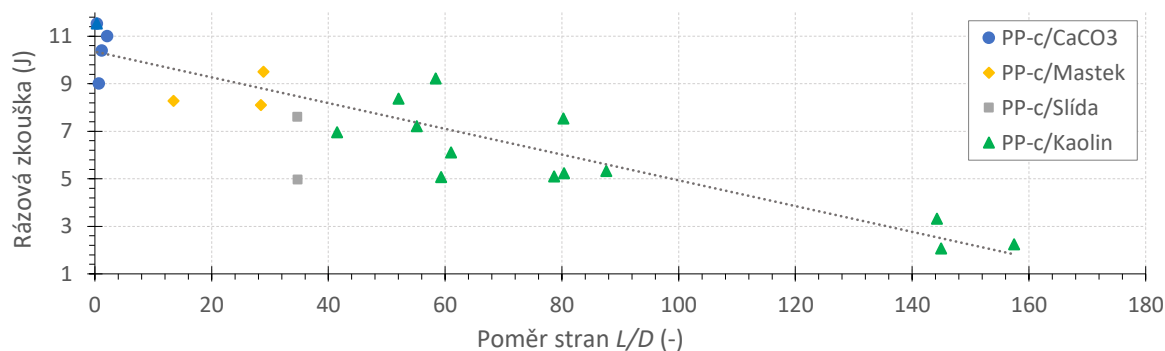
Obr. 2.12 a) schéma propagace trhlin při rázovém namáhání; b), c), d) 3D FEM simulace rozložení mechanického napětí při dynamickém namáhání vzorku při použití b) metody padajícího tlouku; c), d) test vrubové houževnatosti při použití metod c) Izod a d) Charpy, převzato z [71], [91], [92].

Přidáním tvrdého plniva dochází k navýšení elastické složky kompozitu a díky tomu mechanismus propagace probíhá převážně křehkým lomem. Jako tažnost je tento parametr velmi citlivý na míru nehomogenit v polymerním kompozitu, jež může být způsobena výskytem aglomerátů nebo použitím plniva s vyšší zrnitostí či vyšší ostrotí hran daného plniva. Je to proto, že při tomto typu namáhání dochází k rychlé koncentraci mechanického napětí

v oblasti nehomogenit, které jsou díky své rozdílné elasticitě vůči polymerní matici náchylnější k propagaci trhlin. Obecně čím jsou nehomogenity větší, tím je koncentrace napětí v těchto oblastech vyšší a výsledný polymerní kompozit je náchylnější k prasknutí.[74] I to je důvodem, že měkčí izotropní plniva, jako například  $\text{CaCO}_3$ , vykazují větší efektivitu ve zvýšení vrubové a rázové houževnatosti metodou Charpy i rázovou zkouškou dle ČSN EN ISO 7765-1 u polymerních kompozitů s polyolefinovou maticí, jelikož při zajištění dobré disperze dochází u těchto plniv k rovnoměrnému rozložení lokálního napětí (viz obr. 2.13, 2.14). Jak je viditelné na obrázku 2.13, vliv ostroty hran je významný zejména u kompozitů obsahujících plniva s jehlicovitým (wollastonit obr. 2.13) a vláknovým (skelná vlákna obr. 2.13) typem plniva. Tato morfologie plniva pozměňuje mechanismus propagace trhlin, kdy na hranách plniva dochází ke koncentraci napětí, jež vede v těchto oblastech ke vzniku mikrotrhlin. Na druhou stranu vlákna za předpokladu dobré adheze s polymerní maticí mohou přispět k disipaci energie, a to zejména: a) *mechanickým třením mezi polymerní maticí a plnivem*, b) *přemostěním mikrotrhlin vytaženými vlákny z polymerní matrice, jež může napomáhat rozptýlit lokální napětí a zpomalit nebo zastavit další šíření trhlin*. [93] V případě použití jiných typů plniv s vysokou anizotropií, jako jsou plniva vločkového či deskového typu, může být očekávána spíše negativní odezva například ve výsledné rázové houževnatosti metodou tlouku (obr. 2.14). [66] Tento fakt je dobrou ukázkou, kdy je při návrhu formulace směsi nutné v některých případech obětovat určitou mechanickou vlastnost na úkor jiné, pro koncovou aplikaci důležitější (v případě deskových plniv modul pružnosti na úkor rázové houževnatosti). Výjimku tvoří nanojíly a jiné typy anizotropních nanoplniv, u nichž vznik a velikost mezifázového rozhraní je natolik významné, že funguje jako modifikátor polymerní matrice. I proto tato plniva mohou vykazovat velmi dobrou odezvu na zvýšení rázové houževnatosti. Nicméně se zvyšující se objemovou koncentrací plniva tento parametr vykazuje nelineární chování, velmi často doprovázené koncentračním prahem, za kterým se při dalším zvýšení koncentrace plniva rázová houževnatost dále nemění nebo má snižující se tendenci. [71]



Obr. 2.13 Studie změny rázové houževnatosti polymerních kompozitů s PP-h maticí v závislosti na objemové koncentraci různých typů plniv [64].



Obr. 2.14 Studie odolnosti vůči rázové zkoušce dle ČSN EN ISO 7765-1 u polymerních kompozitů s PP-h matricí v závislosti na anizotropii různých typů plniv, převzato z [66].

Delokalizace napětí je klíčem k dosažení lepších charakteristik rázové houževnatosti polymerních kompozitů. To je možné docílit buď použitím měkčího typu plniva, jež je v systému směsi schopné se velmi dobře dispergovat a má velmi dobrou adhezi s polymerní matricí. To je možné docílit například pomocí in-situ povrchovou úpravou plniva. Další možností je správná volba polymerní matrice, která je schopná lépe absorbovat plastické deformace během dynamického namáhání. [74] V případě dosažení vysoké rázové houževnatosti i modulu pružnosti u polymerních kompozitů s tvrdým plnivem lze postupovat tak, že do systému směsi je přidána další polymerní složka elastomerního typu s nízkým stupněm krystalinity (v případě PP/PE matrice například: *EPDM*, *POE*, *EVA*, *EBA*, *SBR*, či speciálně vyvinuté modifikátory jako například *Affinity*, *Nordel*, *Tafmer*, *Versify*, *Vistalon a další*), které navíc vykazují velmi dobrou adhezi s plnivem. Přidáním elastomeru může být dosaženo zapouzdření plniva do této polymerní fáze, což napomáhá nejen při disperzi plniva během míchání směsi, ale také během přenosu a disipaci rázové energie.

### 2.3.5 Teplota tvarové stálosti

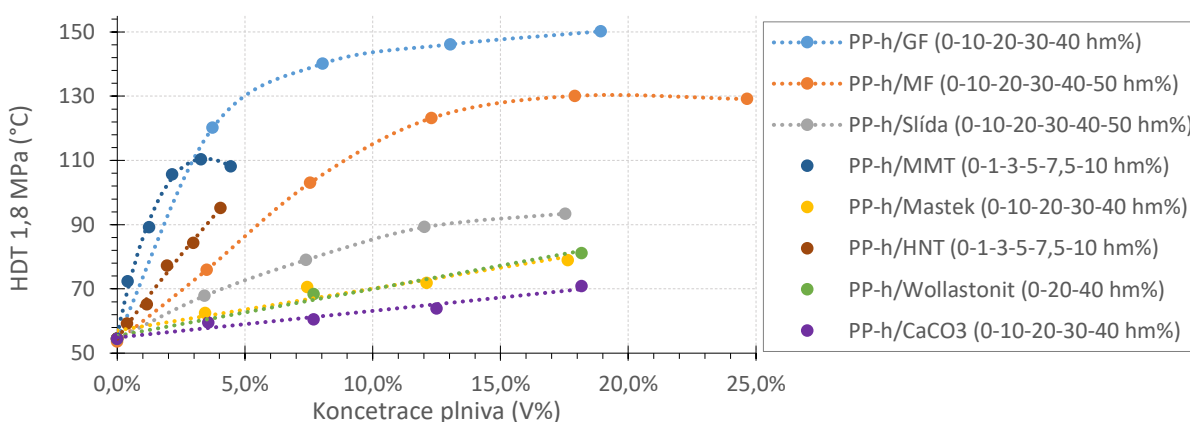
Teplota tvarové stálosti (*HDT*) a Vicat jsou nejčastěji používanými metodami k určení teploty, při které materiál ještě nevykazuje příliš vysokou deformaci za použití konstantního tlaku, a určuje tak maximální provozní teplotu daného polymerního kompozitu. Použití těchto metod určuje koncová aplikace, kdy v případě očekávaného statického namáhání napětím je upřednostňováno měření *HDT*. Je to z toho důvodu, že metoda *HDT* zohledňuje jak povrchové, tak vnitřní mechanismy ovlivňující tvarovou stálost za zvýšené teploty. Nejčastěji toto měření probíhá při statickém tlaku 0,46 MPa a 1,82 MPa a svým geometrickým uspořádáním se velmi blíží měřicí metodě stanovující modul pružnosti. [76] V případě, že u koncové aplikace není očekáváno statické namáhání, je upřednostněna metoda dle Vicata. Jedná se o metodu, která stanovuje odezvu materiálu po dosažení deformace 1 mm při aplikování síly 10 nebo 50 N za pomoci přesně definovaného hrotu. [76] Nevýhodou této metody je, že měří pouze



povrchovou odezvu materiálu, která může být zobrazena například obsahem plniv s kovovou povrchovou úpravou [71] nebo nižší koncentrací plniva na povrchu vstřikovaných vzorků. [76]

Jak je z popisu obou metod patrné, stanovení tvarové stálosti je silně závislé na elastické odezvě polymerního kompozitu. Proto efektivita různých druhů plniv v závislosti na jejich objemové koncentraci je obdobná jako u modulu pružnosti. Jak je na následujícím obrázku 2.15 patrné, izotropní plniva mají nejmenší efektivitu v navýšení teploty tvarové stálosti. Naopak anizotropní plniva, jako například skelná vlákna, jsou velmi efektivní v navýšení tohoto parametru. Zejména u semikrystalických polymerů je možné docílit přidáním 5 – 15 V% skelných vláken teploty tvarové stálosti blízké se teplotě tavení polymerní matrice. V případě použití amorfní polymerní matrice již není tento efekt tak markantní a zvýšení teploty tvarové stálosti lze dosáhnout jen k oblasti skelného přechodu daného polymeru. [68], [76] Jako v případě modulu pružnosti, tak i zde nanojíly jsou pro dosažení vysoké tvarové stálosti při nízkých objemových koncentracích nejefektivnější. Oproti modulu pružnosti má zlepšení adheze mezi plnivem a polymerní matricí pomocí kompatibilizátorů typu PAO-g-MAH velmi pozitivní dopad na zvýšení tohoto parametru. Naopak modifikátory viskozity taveniny, jako jsou například polyethylenové vosky, mají na teplotu tvarové stálosti vliv negativní. [76]

Nicméně použitá polymerní matrice a její míra krystalické fáze a teplota tavení určuje limitní hranici tvarové stálosti. Zvýšení krystalinity napomáhá k navýšení tohoto parametru. To je možné docílit přidáním dalšího plniva do systému směsi, které má kromě vysokého  $L/D$  i nukleační schopnosti pro daný typ polymerní matrice. [74] V případě polypropylenové matrice to mohou být plniva, jako je dolomit či mastek. Avšak nukleační schopnost nelze zcela predikovat, jelikož je závislá na morfologii použitého plniva, typu polymerní matrice a podmínkách zpracování. [71]

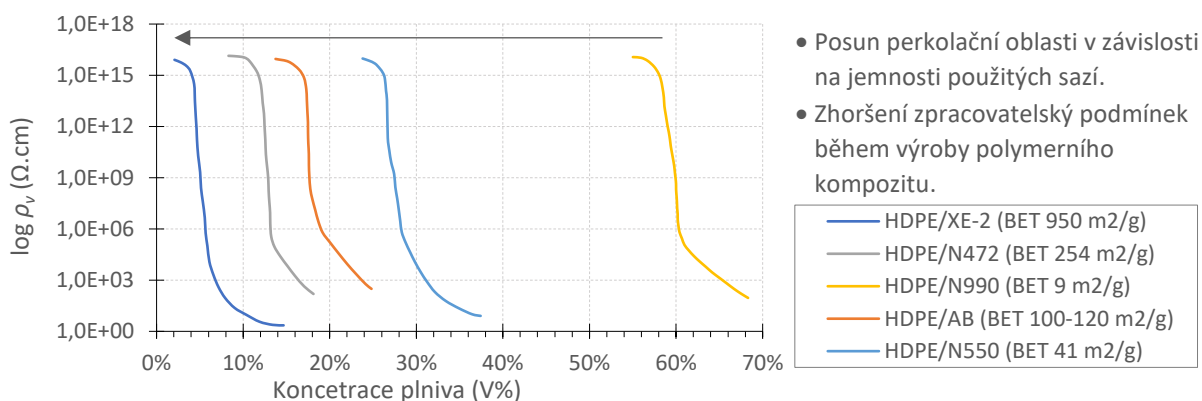


Obr. 2.15 Studie změny HDT polymerních kompozitů s PP-h matricí v závislosti na objemové koncentraci různých typů plniv: MMT – modifikovaný montmorillonit, GF – skelná vlákna, MF – minerální plnivo, slída, HNT, mastek, CaCO<sub>3</sub> - kalcit (řazeny od nejvyšší po nejnižší  $L/D$ ). [64]

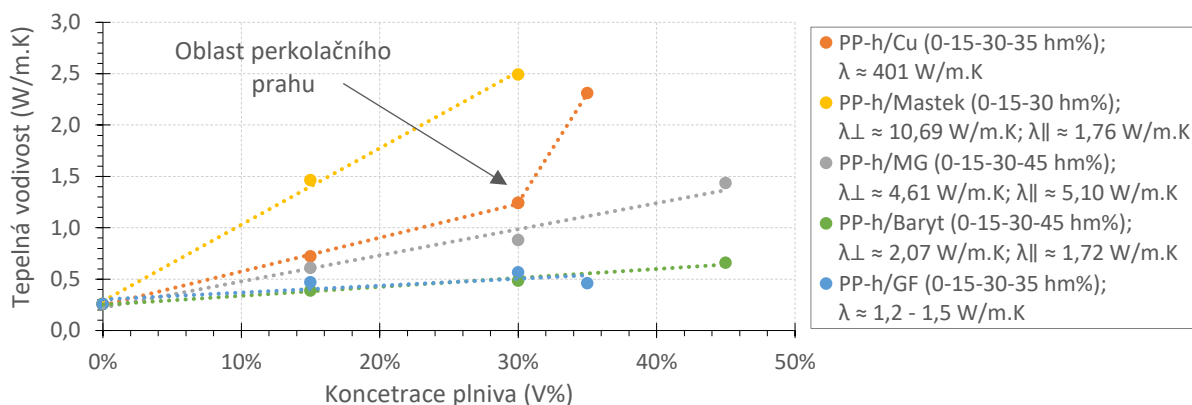
### 2.3.6 Tepelná a elektrická vodivost

Většina polymerů jsou výborné elektrické i tepelné izolanty. I to je důvod pro jejich využití v elektroizolačních aplikacích. Některé aplikace včetně kabelové techniky však vyžadují elektrickou či tepelnou vodivost směsi, jež je docílena použitím vhodného plniva. Příkladem mohou být: *polovodivé vrstvy u VN kabelů, aplikace vyžadující rychlejší odvod tepla a nižší hmotnost, jako například tepelné výměníky v letectví, tepelně namáhané převody, odvod tepla u elektrických a elektronických zařízení a baterií elektromobilů, či antistatické materiály.* Tepelně vodivá plniva se také používají ke zvýšení produktivity výroby, jelikož napomáhají rychlejšímu zahřátí i zchlazení taveniny, a také pozitivně ovlivňují rychlost a míru krystalizace polymeru. Mechanismus tepelné a elektrické vodivosti se odlišuje od ostatních parametrů, které vykazují lineární nárůst v závislosti na objemu použitého plniva. Při malém dávkování se změna vodivosti příliš neprojevuje až do momentu, kdy koncentrace plniva je natolik velká, že se částice plniva ve velké míře vzájemně dotýkají. Díky tomu mohou částice přenášet tepelnou energii nebo nosiče náboje. V odborné literatuře se tato oblast nazývá perkolační práh a vykazuje vysokou citlivost i na malou změnu koncentrace plniva. Proto je dosažení vodivosti nacházející se v oblasti perkolačním prahu z procesního hlediska velmi obtížné. Příkladem mohou být antistatické materiály nebo materiály pro elektromagnetické stínění. V takovýchto případech je zapotřebí použít jiný typ plniva, který má buď nižší vodivost, nebo je jeho oblast perkolačního prahu mimo cílovou oblast vodivosti směsi (viz obr. 2.16).

Nejběžnějšími plnivy, které se používají k modifikaci tepelné a elektrické vodivosti jsou: *saze, grafit, kovové částice, metalizovaná mika nebo metalizované skleněné kuličky.* I běžnými plnivy, jako například: *CaCO<sub>3</sub>, mastek, kaolin, mika, silika a wollastonit,* je možné docílit vyšší tepelné vodivosti polymerního kompozitu (viz obr. 2.17), jelikož vykazují přibližně desetkrát vyšší tepelnou vodivost, než je tomu u běžných typů polyolefinů. [76]



Obr. 2.16 Studie změny vnitřní rezistivity polymerních kompozitů s HDPE matricí v závislosti na objemové koncentraci různých typů sazí, převzato z [94].



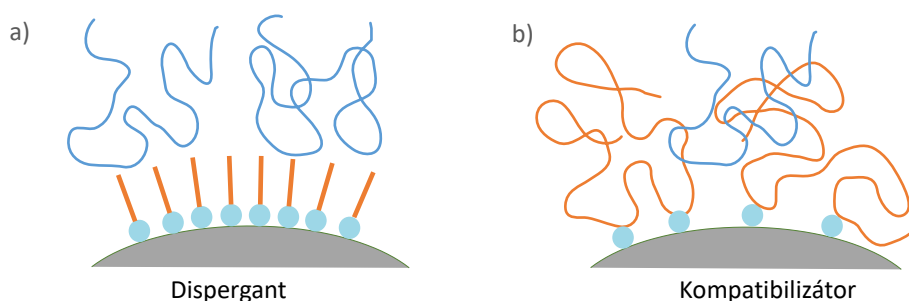
Obr. 2.17 Studie změny tepelné vodivosti polymerních kompozitů s PP-h matricí v závislosti na objemové koncentraci různých typů plniv, převzato z [95].

Vlastní vodivost plniv je ovlivněna chemickým složením a strukturním uspořádáním a také morfologií plniva. Obecně izotropní plniva vyžadují vyšší míru dávkování k dosažení stejných vodivých vlastností jako při použití anizotropních plniv deskového nebo vločkového typu. K dosažení optimálních parametrů vodivosti je zapotřebí plnivo ve finálním výrobku orientovat ve směru požadovaného toku tepla či elektrického proudu. To se týká zejména deskových a vločkových plniv, která mohou vykazovat rozdílné vodivostní charakteristiky v podélném a příčném směru. Příkladem může být mastek, u něž je tepelná vodivost v podélném směru přibližně  $10,69 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  a v příčném směru se tento parametr pohybuje kolem  $1,72 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . [95] Proto v případě vstříkovaných dílů je zapotřebí upravit podmínky při zpracování, jako jsou: změna polohy bodů vstříkování taveniny, snížení teploty taveniny nebo snížení rychlosti vstříkování. Zpracovatelské podmínky výroby polymerního kompozitu také velmi ovlivňují tyto vlastnosti. Čím je plnivo náchylnější na změnu  $L/D$  během zpracování, tím je možné očekávat horší vodivostní charakteristiky a mírnější gradient perkolačního prahu.

Velmi efektivním prostředkem ke zvýšení tepelné vodivosti je použití kombinace dvou různých plniv, které se liší tvarem částic, jako například sférické/kubické částice s deskovými/vločkovými částicemi. Tento systém vytváří komplexní síť propojení projevující se v posunu perkolačního prahu do nižších koncentrací a také vyrovnává rozdíl vodivostních charakteristik ve všech osách. [96] Existují aplikace, které vyžadují vysokou elektrickou pevnost a současně také dobré tepelné vlastnosti. Příkladem mohou být materiály určené pro odvod tepla z bateriových článků elektromobilů nebo objímek žárovek. Pokud není možné z technologického hlediska na výsledný produkt nanést dvě odlišné vrstvy, je zapotřebí použít speciální typy plniv. Příkladem může být hexagonální nitrid boru. Tento typ plniva kromě výborných tepelných vlastností  $\approx 400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  a elektrických parametrů  $\rho_v > 10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$ ,  $\epsilon' \approx 3,9$  má velmi nízkou hustotu  $1,2 - 1,6 \text{ g/cm}^3$ , tvrdost  $< 2 \text{ Moh}$  a relativně dobře se zpracovává. [96] Jeho aktuální cena, jež se pohybuje kolem  $80 \text{ €/kg}$ , však širší aplikaci příliš neumožňuje.

## 2.4 Vliv disperzních činidel a kompatibilizátorů

Disperganty a kompatibilizátory jsou rozhodujícími přísadami, které i při malém zastoupení ve formulaci směsi mohou určit použitelnost směsi pro danou aplikaci. Jedná se o povrchově aktivní látky, jež se používají zejména v povrchové úpravě plniva a změně podmínek adheze plniva s polymerní matricí. V případě disperzních sloučenin dochází k silným interakcím na povrchu plniva, které vedou ke snížení povrchového napětí mezi plnivem a polymerem. Avšak nedochází k silnějším interakcím disperzní sloučeniny s polymerní matricí (obr. 2.18). [76] U kompatibilizátorů je mechanismus povrchové úpravy plniva obdobný, kdy naopak dochází k silným interakcím s polymerní matricí. Díky tomu disperzní látky i kompatibilizátory poskytují mírně odlišné výhody pro modifikaci vlastností plněných systémů směsí. [76]

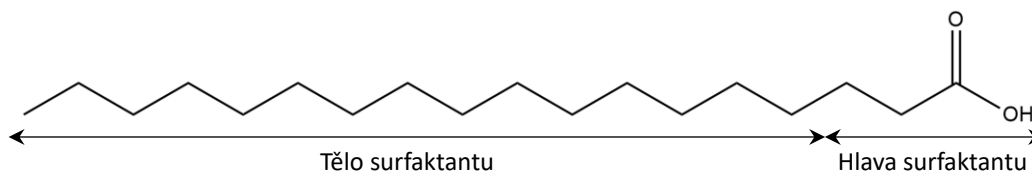


Obr. 2.18 Schématické znázornění interakce a) disperzních látek typu A – B (Anchor – Buffer); b) kompatibilizátorů typu A – B – C (Anchor – Buffer – Couplant) s povrchem plniva, převzato z [76].

### 2.4.1 Disperzní látky

Disperzní látky, jako i jiné surfaktanty, jsou tvořeny bipolární strukturou (obr. 2.19), kdy v případě nepolárních polymerů je jejich mechanismus disperze popsán stérickou stabilizací. Tu je možné si představit jako molekulární pružinu přichycenou na povrch plniva. Pokud je ukotvení disperzní látky k povrchu plniva dostatečně silné a plnivo je látkou zcela pokryto, tak v momentě přiblížení dvou částic dochází ke kompresi těchto „pružin“, jež znemožňuje jejich další přiblížení. Aby byla stérická stabilizace účinná, musí být splněny následující faktory:

- Silná adsorpce hlavy dispergantu na povrch plniva, a to buď fyzikálně nebo chemisorpcí.
- Stejně nebo velmi podobné parametry rozpustnosti těla disperzní látky s parametrem rozpustnosti použité polymerní matrici (velmi blízká polarita).
- Dostatečná délka těla dispergantu zabraňující vzniku Van der Waalsových interakcí mezi jednotlivými částicemi po jejich přiblížení. V případě potřebného snížení viskozity taveniny postačují alkyly s délkou řetězce 3 – 4 C. V běžné praxi se však používají těla o délkách 18 C, jako je tomu v případě kyseliny stearové. [76]



Obr. 2.19 Strukturální vzorec kyseliny stearové, jež je typickým zástupcem disperzních látek. [76]

V případě adsorpce hlavy dispergantu plnivem jsou voleny převážně cesty chemického navázání, a to buď iontovou nebo kovalentní vazbou. Důvodem je, že slabé Van der Waalsovy interakce nemohou poskytnout dostatečnou sílu k ukotvení dispergantu při podmínkách, které panují během kompaundace směsí. K tomu, aby tyto vazby vznikly, jsou však zapotřebí specifické chemické skupiny jak na povrchu plniva, tak i na hlavě disperzní látky. Proto je velmi důležité volit takovou chemickou strukturu hlavy disperzní látky, aby byla dosažena co nejlepší interakce s povrchem plniva. Příkladem může být použití kyseliny stearové, která ochotně tvoří iontové vazby na povrchu uhličitanu vápenatého a je pro tento typ plniva cenově velmi efektivní. Naopak v systému směsi obsahující siliku je tento dispergant velmi neefektivní. [76]

Většina plniv má amfoterní charakter, což způsobuje, že jejich povrch je různě ochotný interagovat jak s kyselou částí, tak i bazickou částí dispergantu. Proto předpoklad pouze acido-bazických kombinací plniva a dispergantu k dosažení efektivní míry disperze může být v mnoha ohledech zavádějící. V následující tabulce 2.6 je možné spatřit, že pro bazické i kyselé typy plniv mohou být efektivní dispergantů jak s kyselou, tak i bazickou reaktivní skupinou. Příkladem může být trichlorsilan (nebo i jiný typ „kyselého“ alkyl silanu), který je schopný velmi dobře dispergovat siliku, a přitom se jedná v obou případech o kyselé složky. Důležité je však zmínit, že tato amfoterní reaktivnost může být velmi odlišná i u stejného typu plniva, avšak z jiného deponátu. Proto je nutné efektivnost použitého dispergantu a jeho optimální míru dávkování ověřit experimentálně, a to například pomocí reologického měření. [71]

Tabulka 2.6 Přehled nejúčinnějších reaktivních skupin dispergantů u různých typů plniv [76]

Typ plniva	První volba	Druhá volba	Třetí volba
<b>Uhličitan vápenatý</b>	Maleinanhidrid	Karboxylová kyselina	Primární amin
<b>Dolomit</b>	Kyselina sulfonová	Karboxylová kyselina	Maleinanhidrid
<b>Hydroxid hořečnatý</b>	Maleinanhidrid	Trichlorsilan	Karboxylová kyselina
<b>Mika</b>	Primární amin	Trichlorsilan	Sulfonová kyselina
<b>Mastek</b>	Trichlorsilan	-	-
<b>Silika</b>	Trichlorsilan	Sulfonová kyselina	Maleinanhidrid
<b>Wollastonit</b>	Primární amin	Maleinanhidrid	Karboxylová kyselina
<b>Oxid titaničitý</b>	Maleinanhidrid	Karboxylová kyselina	Trichlorsilan
<b>Hydroxid hlinitý</b>	Maleinanhidrid	Trichlorsilan	Karboxylová kyselina

Použití dispergantů a jejich přínos v polymerních kompozitech je zejména v následujících oblastech:

- Zvýšením hydrofóbnosti povrchu plniva pomocí pre-coatingu dochází ke snížení navlhavosti a nasákavosti, jak plniv samotných, tak i finálního výrobku.
- Povrchově upravená plniva (pre-coating) vykazují snazší manipulaci během výroby, jež se projevuje ve: *snazším nasáváním plniva do sil, nižší míra ulpívání plniva v násypkách, lepší akceptace plniva během výroby.*
- Snižují viskozitu taveniny směsi, jež se projevuje ve výrazném zlepšení procesních podmínek výroby směsi, jako je: *nižší míra indukovaného tření, možnost vyšších výrobních výkonů*, tak i podmínek výroby finálního výrobku, například: *dosažení tenčích extruzních profilů nebo snadnější výroba stříkaných profilů.*
- Zlepšení podmínek výroby snižuje míru opotřebení kompaundačního stroje a může umožnit další navýšení dávkování plniva.
- Disperzní sloučeniny napomáhají k efektivnějšímu rozptýlení plniva, což vede ke zlepšení rázové odolnosti polymerních směsí, a také zlepšuje vlastnosti povrchu (baby skin) a lesk.
- Zlepšená disperze pigmentu umožňuje snížit jeho koncentraci při zajištění stejné sytosti barvy.
- Dispergant blokuje povrch plniva a tím znemožňuje adsorpci antioxidantů ze systému směsi.

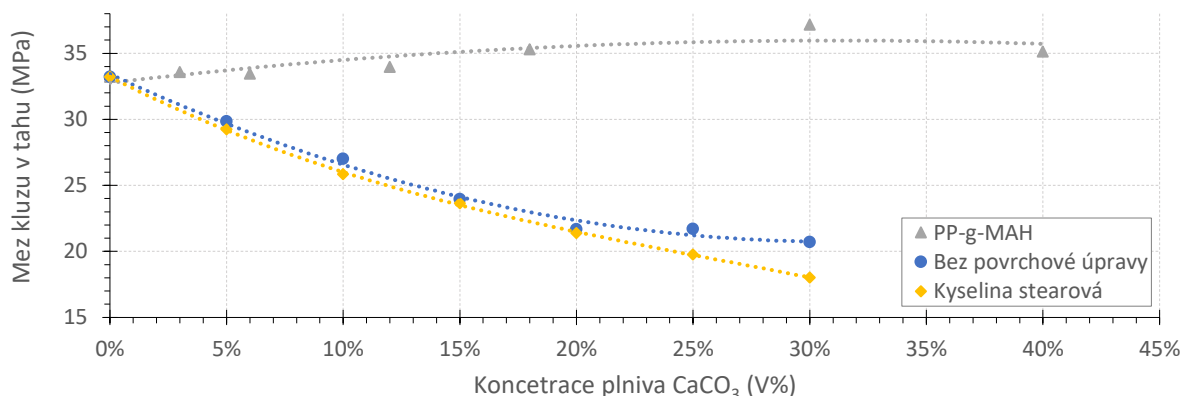
Mezi nejčastěji používané disperzní látky (dle uvedené definice) jsou následující skupiny látek: *nenasyčené mastné kyseliny, titanáty, organosilany s jednou funkční skupinou, funkcionalizované polymery s nízkou molární hmotností.* [71], [97], [98]

## 2.4.2 Kompatibilizátory

Oproti disperzním činidlům, dochází u kompatibilizátorů kromě adsorpce plnivem ještě k silné interakci mezi tělem kompatibilizátoru a polymerní maticí, a to pomocí propletení řetězců nebo chemickou vazbou. Tento typ interakce zvyšuje míru napětí, které je zapotřebí k oddělení mezifázového rozhraní mezi polymerem a plnivem. To má za následek zvýšení některých termomechanických parametrů, jako jsou například: *mez kluzu, pevnost v ohybu, krýp, tuhost a tepelná odolnost* (viz tabulka 2.7 a obr. 2.20). [76] V případě polymerních kompozitů obsahujících hydroxidy kovů nebo jiná plniva, jejichž povrch je velmi hydrofilní, dochází také k výraznému zlepšení dielektrických vlastností a tuto vlastnost si je polymerní kompozit schopen udržet i po expozici vlhkému prostředí. Avšak použití kompatibilizátorů může mít i negativní dopad na výsledné vlastnosti polymerního kompozitu. Příkladem může být zhoršení tokových nebo mechanických vlastností, jako je tažnost a rázová houževnatost.

Tabulka 2.7 Vliv disperzních látek a kompatibilizátorů na fyzikální vlastnosti kompozitu [76]

Vlastnost	Dispergant	Kompatibilizátor
Viskozita	↓↓	↑ / ↓
Modul pružnosti	=	=
Mez kluzu	↓ / =	↑↑
HDT semikrystalických polymerů	=	↑↑
Odolnost vůči rázům	↑	↓
Tažnost	↑	↓↓
Krýp	=	↑↑

Obr. 2.20 Efekt přítomnosti kyseliny stearové a PP-g-MAH na změnu meze kluzu u PP/CaCO<sub>3</sub> kompozitu, převzato z [74].

Jako v případě stérické stabilizace i zde velmi podobné parametry rozpustnosti těla kompatibilizátoru a vhodná chemická struktura vazebných skupin určují efektivnost daného kompatibilizátoru. Mezi nejběžnější kompatibilizátory pro polymerní kompozity s polyolefinovou maticí patří maleinanhydridem (MAH) nebo kyselinou akrylovou (AA) funkcionalizované PP, PE, EVA, POE, EBA, či různé typy bifunkčních organosilanů (s polysiloxanovým či alkyl řetězcem). [76] Zatímco funkcionalizované polymery jsou dodávány ve formě granulátu, tak bifunkční organosilany mohou být dodávány ve formě kapaliny nebo ve formě polymerního masterbatche. Právě forma kapaliny může být z procesního hlediska problematická, a to zejména při dosažení homogenního rozptýlení aktivní látky v tavenině směsi. Faktory, které napomáhají ke zlepšení disperze těchto typů kapalin, jsou zejména obdobný parametr rozpustnosti, jako je u použité polymerní matrice, a také schopnost setrvat v kapalném stavu během podmínek kompaundace. Z pohledu procesních podmínek zvýšení smykového tření během míchání směsi může také napomoci k lepšímu promísení těchto složek. Tato změna podmínek kompaundace může mít negativní vliv na snížení  $M_w$  polymerní matrice, což se projevuje ve zhoršení mechanických parametrů a zvýšení indexu toku taveniny (MFI).

Mechanismus interakcí s plnivem během míchání směsi je pro obě skupiny kompatibilizátorů znázorněno na následujícím obrázku 2.21 [99], kdy v obou případech

dochází ke kovalentnímu spojení povrchu plniva bohatého na hydroxylové skupiny. Avšak při použití bifunkčních organosilanů dochází během této reakce i ke vzniku kondenzátu ve formě alkoholu, který je během výroby nutné odstranit, a to za pomoci dostatečně výkonné vakuové pumpy, která se používá při odsávání plynů z taveniny směsi. Ke zvýšení efektivity chemických interakcí mezi kompatibilizátorem a dalšími komponentami během míchání směsi napomáhá zvýšení teplotního profilu, či prodloužením rezidenčního času míchání směsi. Míra dávkování se v případě MAH/AA funkcionalizovaných polymerů pohybuje v rámci jednotek procent. Naopak u organosilanů je míra dávkování nižší a to do 1 hm% aktivní látky.

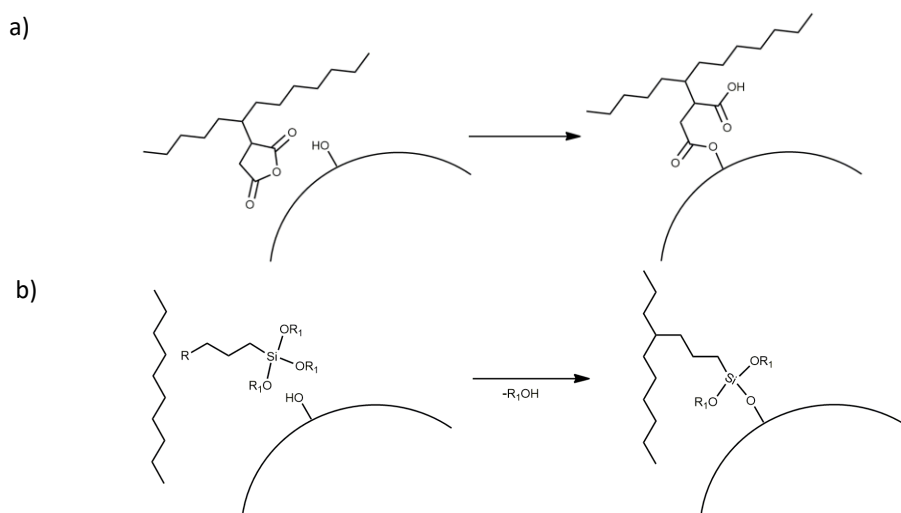
Další možností, jak docílit silné interakce mezi polymerem a plnivem, může být cesta in-situ chemického roubování systému směsi, například:

a) *Přidáním velmi malého množství peroxidu do systému směsi:*

Vhodné pro polymerní kompozity obsahující polymerní matici s nenasatovanými skupinami (vinyl nebo methakryl) ve formě substituentů nebo terminačních zbytků. Nevýhodou tohoto přístupu je, že během těchto reakcí dochází ke štěpení polymerních řetězců, které může ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti polymerní směsi.

b) *Kombinací vinyl silanových sloučenin za přítomnosti peroxidu:*

Pro tyto účely jsou velmi vhodné typy silanů, které mají méně reaktivní průběh hydrolyzace, vykazují nižší vývin těkavých kondenzátů a mají vysokou teplotu vzplanutí, či v lepším případě jsou kapalné při teplotách míchání polymerní směsi. Na základě těchto kritérií a autorových zkušeností jsou pro tyto účely velmi efektivní binární směsi vinylových typů, jako například kombinace VTES s VTMOEO, či kombinace VTES s Dynasytan 6598 (proprietární složení) za přítomnosti velmi nízkých koncentrací peroxidu, které postačují k roubování vinyl skupin silanu na řetězec polymeru, ale nejsou dostatečné pro masivnější síťování struktury polymeru.



Obr. 2.21 Mechanismus interakce a) PE-g-MAH a b) bifunkčního organosilanu s hydrofilním povrchem plniva, převzato z [99].



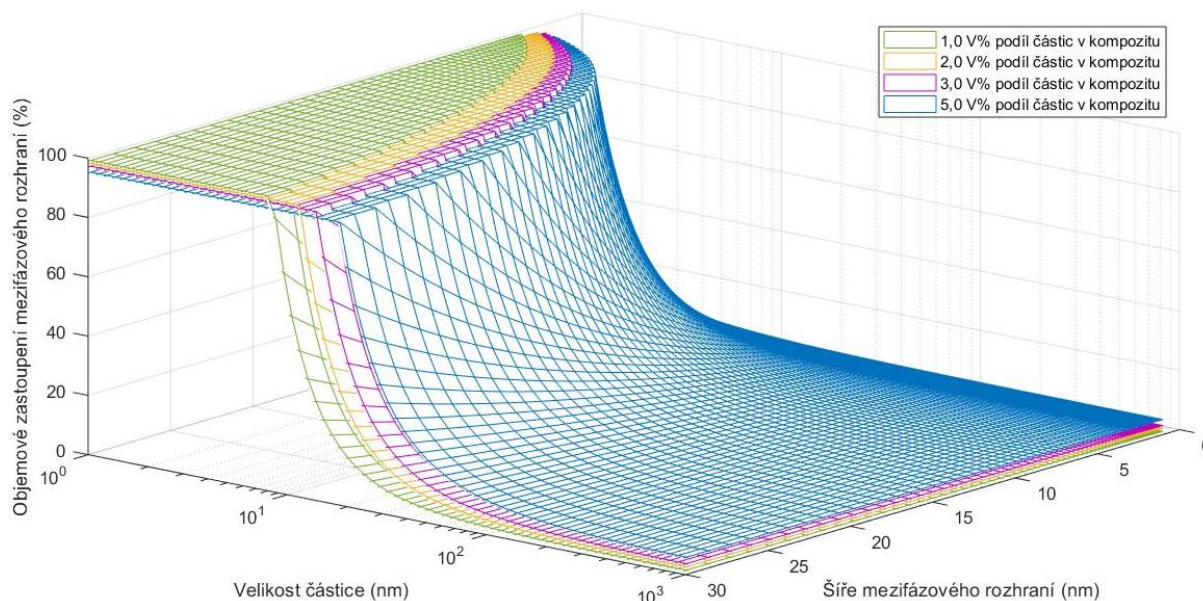
## 2.5 Nanoplňivo jako modifikátor polymerní matrice

Ačkoli je přínos některých nano forem plniv již několik desetiletí známý a používaný v průmyslové praxi (například nanosilika a saze v gumárenských aplikacích), tak oblast polymerních nanokompozitů zažívá v posledních 15 letech nebývalý zájem jak akademické, tak i komerční sféry. Tento trend není jen specifikem polymerních nanokompozitů, ale také jiných odvětví zabývajících se nanomateriály. Definice kategorie nanoplňiv není odbornou obcí zcela přesně vymezena. Dle obecného konsenzu lze řadit plniva do kategorie nano, pokud u nich je alespoň jeden rozměr menší než 100 nm, případně je jejich měrný povrch větší než 100 m<sup>2</sup>/g. [66], [71] Působení nanoplňiv na změnu fyzikálních vlastností v polymerních nanokompozitech vychází ze čtyř vzájemně propojených vlastností nanoplňiva, a to: *velikosti částic, míry jejich agregace a aglomerace v systému směsi, vysokého poměru stran v případě některých typů nanoplňiv a také vysokého měrného povrchu.* [71] Za předpokladu dosažení ideální disperze nanoplňiva jsou parametry velikosti částic a měrného povrchu primárními faktory ovlivňujícími změnu fyzikálních vlastností polymerních nanokompozitů. Jejich vztah v případě sférických částic je popsán Andréovým modelem. [100] Dubois [101] platnost tohoto modelu dále rozšířil pro desková a kubická plniva, což vyjadřuje následující vztah:

$$SSA \approx \frac{2 \times (ab + ac + bc)}{abc \times \rho} = \frac{2 \times \lambda \times \beta}{b \times \rho} \quad (25)$$

Kde:  $a, b, c$  jsou délky rozměrů částice ( $a = lb; c = mb; l > 1, m < 1$ )  $\rho$  je hustota,  $\lambda$  je bezrozměrný parametr pórovitosti povrchu popisující odchylku od dokonale hladkého povrchu,  $\beta$  je faktor tvaru odpovídající  $\beta = 1 + l + m$  (pro kubické částice roven 3). [101]

Jak lze vidět z uvedeného vztahu (25), je velikost měrného povrchu recipročně závislá na velikosti částice. Zatímco u konvenčních plniv se pohybuje měrný povrch v řádu desítek m<sup>2</sup>/g, tak nanoplňiva mají tento parametr o jeden až dva řády vyšší. Proto například velikost povrchu nanoplňiva na bázi SiO<sub>2</sub> s průměrnou velikostí částic 10 nm při 1 hm% ve 100 g vzorku polymerního nanokompozitu odpovídá hodnotě 272 m<sup>2</sup>. S konvenčními plnivami je obdobné hodnoty měrného povrchu možné dosáhnout pouze při vysokých koncentracích plniva, a to přibližně v rozmezí 25 – 60 hm%. U takto vysokého měrného povrchu nanoplňiva již vliv mezifázového rozhraní při návrhu formulace směsi nemůže být zanedbán, jelikož toto rozhraní v případě polymerních nanokompozitů zaujímá podstatnou část objemu systému směsi, což lze vidět na následujícím obrázku 2.22. Díky tomu mezifázové rozhraní nanoplňiva funguje jako významný modifikátor fyzikálních vlastností polymerní matrice. Tímto chováním je možné dosáhnout požadované změny fyzikálních vlastností polymerního nanokompozitu i při nízkých koncentracích plniva, jakých by nebylo možné dosáhnout konvenčními plnivami. [71]



Obr. 2.22 Modelové chování vlivu velikosti kubické nanočástice s hladkým povrchem, šíře mezifázového rozhraní a míry plnění nanoplňiva na objemovém zastoupení mezifázového rozhraní v polymerním nanokompozitu. Model byl zpracován v prostředí MATLAB.

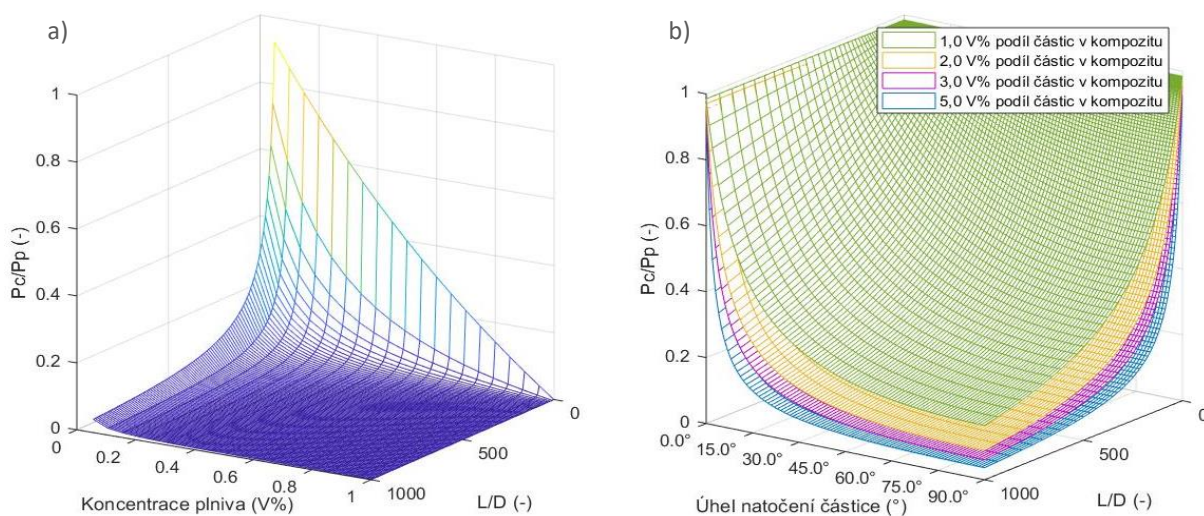
Samotná velikost nanočástic také pozitivně přispívá ke změně fyzikálních vlastností, a to zejména v oblasti termomechanického namáhání. Opět za předpokladu ideální disperze nanoplňiva v systému směsi dochází během namáhání polymerního nanokompozitu k efektivnímu rozptylu koncentrace napětí, což se projevuje velmi často ve zlepšení odezvy materiálu při viskoelastickém či rázovém namáhání. Při užití nanoplňiv mohou být tyto vlastnosti lépe zachovány i při zvýšené teplotě, než je tomu při použití konvenčních plniv. Je to z toho důvodu, že vysoká četnost malých částic v systému směsi napomáhá vzniku krystalů během fázové přeměny polymerní matrice a tyto nukleační schopnosti jsou v průmyslové praxi často využívány. Nanočástice dle uvedené definice jsou menší, než je rozsah viditelného spektra světla, a za ideálních podmínek u nich nedochází k rozptylu světla. Tento efekt je například používán v kosmetickém průmyslu, kdy při výrobě transparentních opalovacích krémů jsou pro zvýšení UV ochrany používány přísady typu nano  $\text{TiO}_2$  či  $\text{ZnO}$ . Proto je teoreticky možné u polymerních nanokompozitů dosáhnout transparentního systému. [71]

Jak bylo popsáno na modelových PP-h kompozitech v podkapitole 2.3, vysoká anizotropie nanoplňiv také přispívá ke změně termomechanických vlastností a tento vliv je velmi podobný v chování konvenčních anizotropních plniv. [71] Kde však anizotropní nanoplňiva prokazatelně převyšují konvenční typy plniv, je ve zlepšení bariérových vlastností výsledné směsi. Dle literatury (vztah (26), obr. 2.23) je tento parametr recipročně závislý na  $L/D$  daného plňiva. Díky tomu anizotropní a desková nanoplňiva, jako jsou například nanojíly, vytváří v systému směsi velmi složitou dráhu průchodu pro pronikající molekuly a tyto schopnosti některých nanoplňiv již našly uplatnění i v průmyslové praxi. [102]

K dosažení vysokých permeabilních vlastností polymerních nanokompozitů je však nutné splnit následující podmínky: *výbornou smáčivost plniva s polymerní matricí, dostatečnou disperzi nanoplňiva, a také vhodnou orientaci nanoplňiva vůči očekávanému prostupu molekul ve finálním výrobku.* Pokud nejsou tyto podmínky při vývoji polymerního nanokompozitu zohledněny, je vliv nanoplňiv na změnu permeabilních vlastností obdobný, případně horší, než je tomu při použití konvenčních plniv. Jak uvádí DeArmitt [71], nedostatečná smáčivost povrchu plniva způsobuje ulpívání mikroskopických bublinek vzduchu či vznik vakuol na povrchu nanočástic, jež naopak napomáhají k snazšímu prostupu molekul skrz kompozit. Obdobné chování u polymerních nanokompozitů obsahujících vrstvené nanojíly reportoval i Mittal. [102] Proto je nutné při návrhu takovýchto typů směsí smáčivost povrchu plniva optimalizovat, a to například funkcionalizací povrchu nanoplňiva nebo přidáním dispergantů nebo kompatibilizátorů, jako je MAH nebo AA funkcionalizovanými polymery. V případě nedostačené homogenizace směsi dochází ke snížení efektivity nanoplňiva ovlivnit permeabilní vlastnosti nanokompozitu, jelikož je významná část nanočástic koncentrována v aglomerátech či agregátech. Finální orientace nanoplňiva ve výrobku také ovlivňuje jeho permeabilní vlastnosti. Jak je viditelné na obrázku 2.23 b), při nevhodné orientaci anizotropních nanoplňiv dochází ke snížení jejich efektivity, a to až na stejnou úroveň, jako mohou přispět izotropní plniva o stejné míře dávkování. [71]

$$\frac{P_c}{P_p} = \frac{V_p}{1 + \left(\frac{L}{2D}\right) \times V_f} \quad (26)$$

Kde:  $P_c$ ,  $P_p$  je permeabilita kompozitu a neplněného polymeru,  $V_p$  a  $V_f$  jsou objemová zastoupení polymeru a plniva,  $L/D$  je poměr nejdelší a nejkratší strany nanočástice. [71]



Obr. 2.23 Modelové chování permeability polymerního nanokompozitu v závislosti a) na objemové koncentraci a  $L/D$ ; b) na úhlu natočení nanočástice,  $L/D$  a objemové koncentraci plniva. Model byl zpracován v prostředí MATLAB.

I přes nespornou efektivnost nanoplňiv ovlivňovat fyzikální vlastnosti polymerních směsí v porovnání s konvekčními plnivými, přináší jejich použití i určité nevýhody, které jsou spojeny zejména s obtížnou kompaundací těchto směsí. Jak bylo uvedeno v úvodu této podkapitoly, vysoký měrný povrch nanoplňiv zapříčiňuje vznik významné frakce mezifázového rozhraní v systému směsi. Obecně polymer vyskytující se v tomto mezifázovém rozhraní vykazuje horší mobilitu, než je tomu v základní matici. Díky tomu se zvyšujícím se podílem nanoplňiva v systému směsi dochází k významnému nárůstu mezifázového rozhraní, jež se projevuje nárůstem viskozity taveniny směsi až do takové míry, že je daná směs nezpracovatelná. Právě toto chování je jedním z hlavních důvodů omezení míry dávkování nanoplňiv v polymerních nanokompozitech (horní limit 10 – 15 hm%). Druhé omezení míry dávkování je spojeno s dosažením homogenní disperze nanoplňiva v systému směsi. Schopnost disperze nanoplňiva je spojena nejen s velikostí nanoplňiva a jeho mírou agregace během přípravy nanočástic, ale také použitou kompaundační technologií. V případě nepříznivých entropických interakcí nanoplňiva s polymerní maticí při jejich míchání je dosažení optimální disperze nanoplňiva velmi problematické a vyžaduje ve všech ohledech komplexní řešení. [71]

Další faktor, jež je nutný při návrhu polymerních nanokompozitů zohlednit, je jejich obecně zhoršená stabilita, a to jak během zpracování směsi, tak i při dlouhodobém tepelném namáhání. Pfändner [103] toto chování polymerních nanokompozitů přičítá zejména zvýšené absorpci antioxidantů (AOX) díky velmi vysokému povrchu nanoplňiva, a to i při jeho nízkých koncentracích v systému směsi. Proto cesty vedoucí k deaktivaci povrchu, jako je tomu i u konvenčních plňiv, mohou velmi efektivně tento problém omezit. Další možností, která je však cenově méně efektivní, je zvýšení koncentrace AOX v systému směsi, nebo použití pro tyto účely speciálně vyvinuté AOX, jako je například Irgatec NC 66 (proprietární složení).

Z pohledu komerční sféry je současné využití nových typů nanoplňiv<sup>8</sup> v oblasti polymerních nanokompozitů doménou speciálních aplikací, pro něž jsou současné ceny nanoaditiv vyváženy jejich potenciálním přínosem. To dokazují relativně nízké celosvětové výrobní kapacity na uhlíku založených nanoplňiv, jež se odhadovaly v roce na 2016 na 12 806 t [104]. Z toho spotřeba plastikářského a kompozitního průmyslu zaujímala 69 % těchto kapacit. Oproti tomu celosvětové výrobní kapacity stejného prvku, avšak ve formě sazí se v témže roce pohybovaly na hodnotách 15 692 000 t. [105] I přesto nesporné přínosy použití nanoaditiv v polymerních kompozitech a dlouhodobé snižování výrobních cen umožní jejich větší prosazení na poli aditivních složek v tomto segmentu trhu.

---

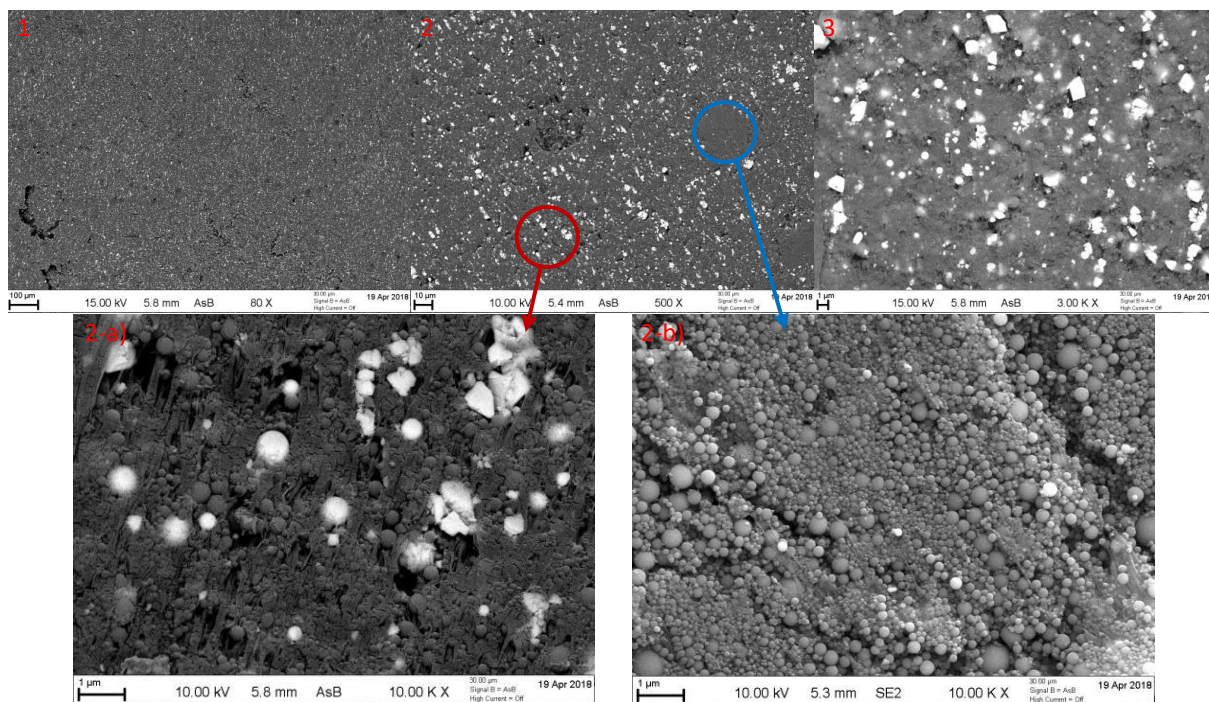
<sup>8</sup> Uhlíkové nanotrubičky, grafen, nanojíly, dvouvrstvé hydroxidy, syntetická mika, nano: CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Mn dopovaný TiO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO, částice kovů a další. [71]

### 2.5.1 Možnosti analýzy disperze nanoplňiva

Úroveň disperze nanočástic hraje klíčovou roli ve výsledných fyzikálních vlastnostech polymerních nanokompozitů. Bohužel výsledky, které jsou publikované vědeckou obcí, velmi často tento parametr opomíjí, což vede v některých případech i k odlišným závěrům při použití obdobné formulace směsi. Důvodem je, že i nepatrná změna formulace směsi nebo použití odlišných podmínek přípravy polymerního nanokompozitu mohou vést k velmi odlišným výsledným vlastnostem včetně rozdílné kvality disperze nanoplňiva v systému směsi. Proto pro komplexní hodnocení polymerních nanokompozitů nemůže být analýza disperze nanoplňiva opomíjena. [106]

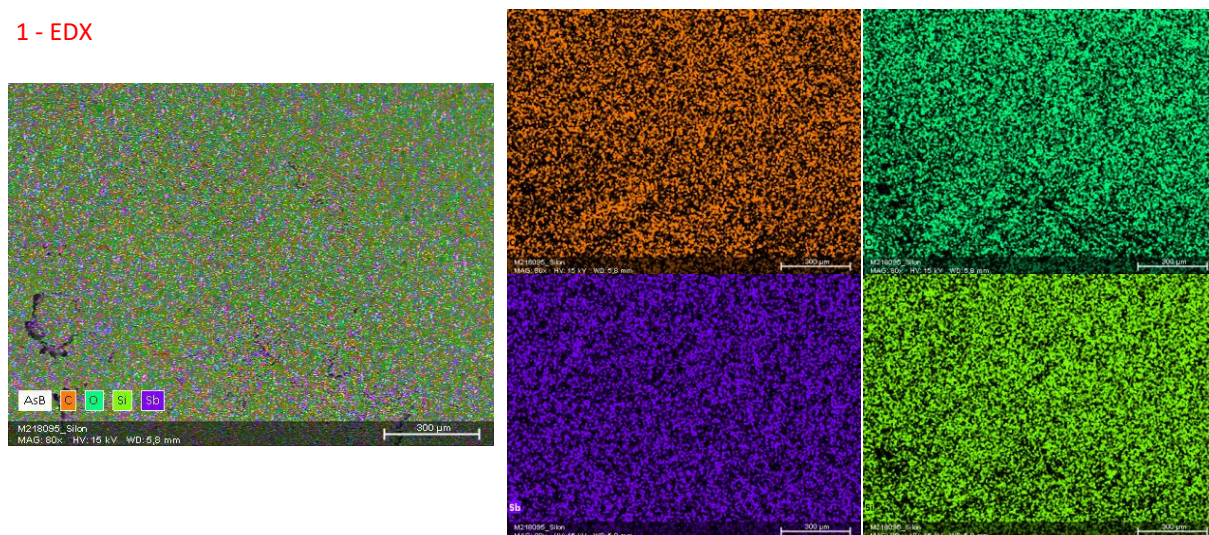
Pro tyto účely byly vyvinuty metody, které mohou přímo i nepřímo indikovat kvalitu tohoto parametru. V případě kvantitativního určení míry disperze jsou nejčastěji používány metody, jež jsou založené na elektronové mikroskopii či mikroskopii atomárních sil, analýze rozptylu rentgenových, neutronových nebo světelných paprsků. Méně často se užívají metody, jež jsou založené na chemické, dielektrické a mechanické spektroskopii. Každá z těchto metod poskytuje specifické informace o stavu disperze nanoplňiva v systému směsi, a to jak ve smyslu sledovaného měřítka, tak i ve smyslu detailnosti poskytnutých informací. Pro kvantitativní stanovení úrovně disperze nanoplňiva na lokální úrovni je velmi často užívána elektronová mikroskopie, kdy pomocí digitálního zpracování snímků například v prostředí MATLAB či ImageJ je možné stanovit uniformitu rozložení nanočástic ve vzorku či určit průměrnou vzdálenost nanočástic (free-space length). K získání věrohodných dat je však zapotřebí poměrně intenzivní snímkování vzorků, a to i s rozdílným úhlem lomu téhož polymerního nanokompozitu. Druhou nejčastěji používanou metodou je úhlová difrakce rentgenového záření, jež po digitálním zpracování dat poskytuje globální průměr velikosti nanočástic (domain size). V případě užití anizotropních nanoplňiv tato metoda také umožňuje identifikaci jejich nejčastějšího úhlu natočení. [106] Kombinaci těchto dvou metod jako první demonstrovali Morgan s Gilmanem [107]. Jejich příspěvek umožnil další rozvoj analýzy disperze polymerních nanokompozitů a aplikaci obdobných postupů i pro jiné měřicí metody. Jak ve své práci uvádí [107], pro lepší interpretaci disperze je vhodné kombinovat právě metody, které mohou poskytnout informace jak o lokálním, tak i globálním uspořádání nanočástic. Avšak tyto postupy analýzy disperze nanočástic jsou použitelné jen pro jednoduché binární systémy. V případě komplexních systémů směsi dochází k horší interpretaci mikroskopických snímků, což znemožňuje jejich kvantitativní analýzu pomocí digitálního zpracování obrazu. Pro tyto případy se v průmyslové praxi využívá elektronová mikroskopie s mappingem povrchu pomocí prvkové analýzy EDX, díky níž je možné odlišit jednotlivé frakce a získaná data opět podrobit

digitálnímu zpracování. Na následujících obrázcích 2.24 a 2.25 je takovýto přístup nastíněn na autorově aktuálně vyvíjeném vysoko plněném polymerním nanokompozitu ve společnosti SILON s.r.o., jež obsahuje amorfnní sférické nano  $\text{SiO}_2$  a mikročástice  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nesené na blíže nespecifikovaném kopolymeru. Testovaný materiál byl vyroben na ko-kneader hnětači Buss MX 30.



Obr. 2.24 Snímky 1-3 SEM analýzy polymerního nanokompozitu vyvíjeného společností SILON, s.r.o, snímky 2-a), 2-b) reprezentují detailní záběry oblasti aglomerátů. Vybrané snímky byly pořízeny pomocí detektoru zpětného rozptylu a detekcí sekundárních elektronů při 15/10 kV pod přiblížením 80x, 800x, 3 000x a 10 000x. Vzorky materiálu byly připraveny z horizontálních řezů peletky. Stejný postup byl proveden i ve vertikálním směru s vícečetným snímkováním pro každé přiblížení. [64]

#### 1 - EDX



Obr. 2.25 Ukázka prvkové analýzy pomocí SEM/EDX snímku č. 1, obr. 2.22. - uhlík, kyslík, antimon, křemík. Vzorek byl připraven horizontálním řezem peletky polymerního nanokompozitu, přiblížení 80x. Výsledná data ze všech snímků byla dále podrobena digitálnímu zpracování k získání uniformity rozložení jednotlivých frakcí, distribuci velikosti nanočástic a aglomerátů. [64]

## 2.6 HFFR plniva pro kabelovou techniku

Vývoj plastických hmot v současné době směřuje k vylepšení tepelné stability a zlepšení schopnosti retardovat oheň jak u systémů obsahující halogenderiváty, tak zejména u systémů bezhalogenových. V oblasti polymerních směsí pro kabelové aplikace je tento trend velmi znatelný. Jak bylo uvedeno v kapitole 1, materiálové složení kabelů, jež vyhovují vyšším třídám dle ČSN EN 13501-6, prakticky nemohou obsahovat halogenové polymery či halogenderivátové retardéry hoření. Proto koncepty kabelových směsí jsou pro tuto aplikaci orientované zejména na využití bezhalogenových retardérů hoření. Avšak k dosažení požadovaných oheň retardačních vlastností je nutná velmi vysoká míra plnění RH. To má negativní vliv jak na řadu fyzikálních vlastností včetně náročnosti kompaundace, tak i na koncové zpracování směsi. Tyto negativní vlivy je zapotřebí co nejvíce potlačit, a to zejména vhodnou koncepcí formulace směsi, jež je limitována jak požadavky na finální fyzikální vlastnosti, tak i technologickým vybavením a systémovými náklady na její výrobu. Proto se v kabelových směsích využívají zejména systémy retardérů hoření založených na endotermickém rozkladu, intumescentním chování a synergických účincích některých aditiv a nanoplňiv. [103] Při návrhu formulace HFFR kabelové směsi je vždy zapotřebí zhodnotit nejen vlastnosti plniva, ale také požadavky dané aplikace a možnosti technologického vybavení pro míchání navržené směsi. Obecně lze pro tuto aplikaci shrnout požadavky na retardéry hoření do následujících bodů:

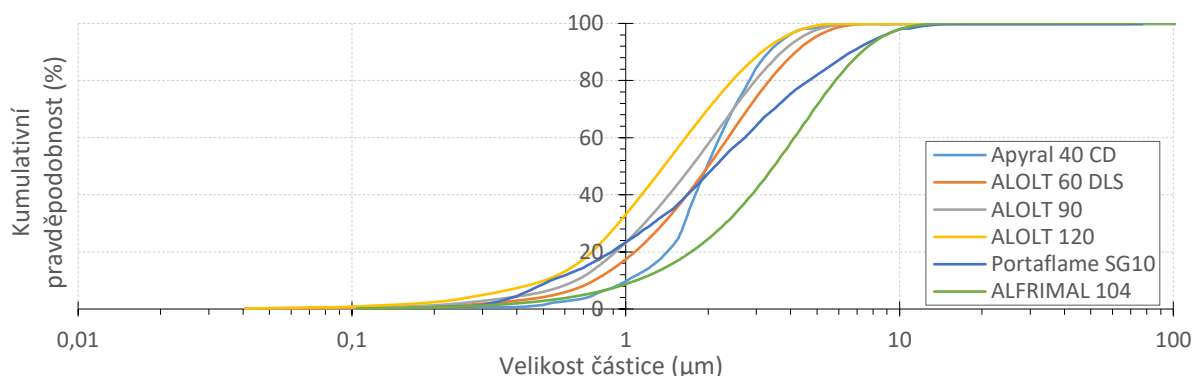
- Nízká míra abraze retardéru hoření, jež je způsobena například křemičitými nečistotami ( $Moh \approx 7$ ). Například měkkým plnivům jako je uhličitán vápenatý ( $Moh \approx 3$ ) nebo mastek ( $Moh \approx 1$ ). stačí 1 hm% takovýchto nečistot, aby se u nich projevilo abrazivní chování.
- Výborné dielektrické vlastnosti (závisí na koncentraci nečistot rozpustných solí).
- Nesmí příliš ovlivnit stabilitu směsi (závisí na obsahu přechodových kovů, kationtů kovů a jejich formě výskytu a také míře adsorpce AOX plnivem).
- Plnivo musí být vůči polymerní matici inertní.
- Nízká nasákavost plniva a nízká vlhkost dodaného plniva. Ovlivňuje dielektrické parametry výsledné směsi, zhoršuje kvalitu disperze plniva a také negativně ovlivňuje retenci fyzikálních parametrů směsi po expozici vodě. Z procesního hlediska vyšší vlhkost plniva způsobuje zejména problémy spojené s dávkováním plniva, nalepováním plniva na násypky, s ucpáváním filtrů a dávkovacích tras a zhoršením akceptace plniva.
- Uniformní povrch s úzkou distribucí částic, jež je neměnný mezi dodanými šaržemi.
- Konzistentnost barvy mezi jednotlivými šaržemi.

- Zdravotní nezávadnost při nakládání s plnivem a jeho zpracováním. [71]

### 2.6.1 Endotermické retardéry hoření

Jedná se převážně o: *hydroxidy kovů, jako jsou hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý, uhličitan vápenatý, mastek, směs minerálů, jako jsou huntit a hydromagnezit (Ultracarb), společně se synergickými a pomocnými látkami, jako jsou borát zinku, pyrolytická nebo amorfní silika*. Mechanismus retardace hoření je u těchto sloučenin založen na jejich endotermickém rozkladu, při kterém dochází k ochlazení plamene a současně ke zředění hořlavých plynů nejčastěji vodní parou nebo málo reaktivními plyny nekorozivního charakteru. Právě tento rozptyl kouře napomáhá ke snížení toxicity a dýmivosti během hoření. [103], [108] Rezidua těchto retardérů hoření pak mohou vytvářet tepelnou bariéru na povrchu hořící polymerní směsi. Tím se může snížit tok potenciálně hořlavých produktů rozkladu do plynné fáze. [99], [109] Výhoda těchto retardérů hoření je v jejich nízké toxicitě, a to jak samotných aditiv, tak i samotného procesu rozkladu, v nízké ceně a relativně dobré zpracovatelnosti v polyolefinových systémech. Na druhou stranu, k dosažení optimální úrovně oheň retardace směsi je potřeba vysokého dávkování těchto hydroxidů kovů v rozsahu 55 – 65 hm% (v závislosti na požadavcích finální aplikace) za přítomnosti kompatibilizátorů a polymerů schopných toto vysoké plnění akceptovat (EVA, POE, OBC, EBA a další).

Takto vysoké plnění RH má však negativní vliv na mechanické vlastnosti směsi, rychlost degradace i technologickou náročnost míchání a extruzi směsi. Pokud se zaměříme na zpracovatelské chování, tak je důležité zohlednit náročnost přípravy směsi, snadnost dávkování RH a jeho zapracování do systému směsi, či do jaké míry tento typ RH ovlivní stabilitu pracovních teplot a tlaků během výroby. Z pohledu hodnocení oheň retardačních vlastností směsí je nutné také zohlednit nejen morfologii částic teplotu jejich rozkladu, ale také velikost měrného povrchu a distribuci velikosti částic (viz obr. 2.26). Všechny tyto parametry přímo ovlivňují výkonnost receptury. Proto správná volba typu retardéru hoření a jeho fyzikálních vlastností prakticky definuje použitelnost navrženého konceptu směsi.





Obr. 2.26 Distribuce velikosti části různých typů ATH používaných v kabelových HFFR směsích. [64]

## 2.6.2 Intumescentní retardéry hoření

Intumescentní retardéry hoření (IFR) jsou rozsáhlá skupina aditiv, které jsou na bázi dusíkatých, fosforových nebo dusíkato-fosforových sloučenin, jako jsou například: *melamin kyanurát, různé druhy fosfátů, polyfosforečnan amonný v kombinaci s červeným fosforem, triaziny či hydroxy stanáty a další*. V průběhu hoření směsi obsahující IFR dochází k tvorbě expandované popelové krusty, která tak snižuje přenos tepla a propagaci hoření směsi. Tepelně izolační vlastnosti popelové krusty silně závisí na jejích mechanických vlastnostech, tepelné stabilitě a teplotní roztažnosti. K dosažení optimálních retardačních vlastností u IFR/PAO systémů je nutné plnění v rozmezí 25 – 30 hm%. [110] Tato míra plnění již negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti kompaundu s tímto typem matrice. A to proto, že většina průmyslově dostupných IFR má silně polární charakter. To vede ke zhoršení mezifázového rozhraní mezi polymerní maticí a plnivem, což je zapotřebí při návrhu formulace směsi zohlednit.

## 2.6.3 Nanoaditiva jako synergické přísady

Poslední zmíněná skupina RH aditiv je poměrně rozsáhlá s různou mírou komerční aplikace jednotlivých nanoaditiv. Jedná se zejména o zástupce: *nanojílů, uhlíkových nanotrubeček, oxidu grafenu, mnohostěnných polyhedrálních oligosilsesquioxanů (POSS), vrstvených dvojitých hydroxidů, vrstvených fosfátů zirkonia, vrstvených titaničitanech, HNT a dalších*. Tato oblast byla velmi dobře shrnuta rešerší: *Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: A review* [111]. Většinu těchto uvedených zástupců lze využít při vývoji polymerních nanokompozitů s polyolefinovou maticí jak v izolačních, tak i plášťových aplikacích u LFHC kabelů, jež vyžadují zvýšenou požární odolnost.

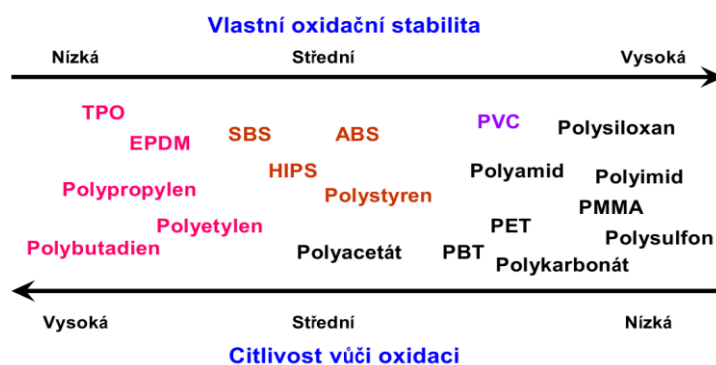
Ke skupině retardérů hoření, které spadají do oblasti nanoaditiv, mohou být řazeny nanojíly, zejména různé druhy organosilikátů, nano ATH a MDH a také různé modifikace uhlíkových nanotrubeček (CNT). Právě skupina CNT a organosilikátů způsobuje v polymerních materiálech výrazné zlepšení tepelné stability a schopnosti retardovat oheň, což například velmi rozsáhle popisují následující publikace a monografie [103], [111]–[117]. Významnou stopu nejen v těchto publikacích a knihách zanechal Dr. Beyer a jeho tým [94]–[108], který se oblasti oheň retardace směsí pro kabelové účely nejvíce věnuje. Z jeho výsledků vyplývá, že nanojíly, CNT i oxidy grafenu velmi přispívají ke zlepšení oheň retardačních vlastností. Jak Dr. Beyer zmiňuje ve svých pracích a přednáškách, každé z těchto nanoplňiv má své vlastní omezení. V případě nanojílů se jedná zejména o exfoliaci jednotlivých vrstev nanoplňiva v systému směsi s polyolefinovou maticí. V případě CNT a oxidů grafenu probíhá diskuze EU regulátorů

o zakázání těchto nanoplňiv kvůli zdravotním rizikům spojeným s manipulací s nimi. [124]

## 2.7 Stabilizace plněných směsí

Mechanismy degradace u polymerních směsí lze určitými metodami inhibovat nebo jejich projevy výrazným způsobem zpomalit. [1] Jedna z možností, jak inhibovat termo-oxidační procesy, je strukturní modifikace polymeru, jako je síťování u polyethylenů, či vulkanizace u kaučuků. Avšak ani tímto způsobem nemusí být docíleno dostatečné stability systému, zvláště pak u vícesložkových systémů.

U polymerů i polymerních směsí má oxidace významný vliv na změnu jejich fyzikálních vlastností, a to i při malém množství probíhajících oxidativních reakcí. Příkladem v obecné rovině může být, že pro redukci molární hmotnosti na polovinu její hodnoty u polymerního řetězce o délce 10 000 monomerů postačuje poměrně malá dávka oxidačního činidla, a to v řádu 100 ppm. [133] Právě proto polymery během oxidace ztrácejí zejména své mechanické vlastnosti jako pevnost v tahu, odolnost proti otěru, houževnatost, a významně se zhoršují i jejich dielektrické parametry. Oxidační procesy probíhají během celého cyklu života kabelu, tj. během výroby vstupních polymerů, výroby směsí a jejich finální extruze na kabel, ale i během samotného provozu vyrobeného kabelu. Úroveň citlivosti použitých směsí vůči oxidačním činitelům je závislá na samotné stavbě polymeru, kdy zejména nenasycené polymery jsou velmi sensitivní na oxidaci. Naopak polární nasycené polymery jsou v tomto ohledu poměrně stabilní i při výrobních teplotách (viz obr. 2.27). [133]



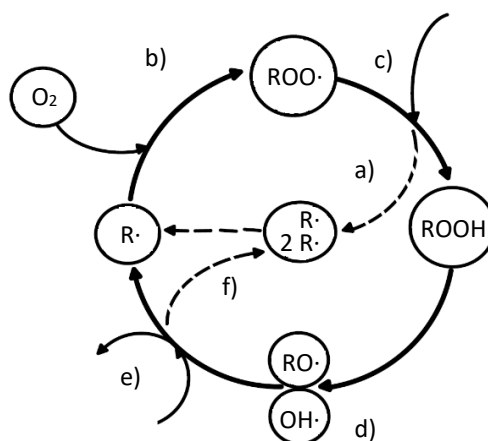
Obr. 2.27 Přehled polymerů a jejich obecná oxidační stabilita. [134]

### 2.7.1 Mechanismy oxidační degradace

Úroveň degradace je přímo závislá na množství oxidačních reakcí. Těchto reakcí se účastní zejména látky jako: *peroxydy*, *alkoholy*, *ketony*, *aldehydy*, *kyseliny*, *polykyseliny*, *organické peroxydy*, či *cyklické estery*. Podmínky, které tyto reakce ovlivňují, jsou zejména: *teplota*, *světelné i radiační záření*, *koncentrace oxidačních činidel během trvalé expozice*, *voda*, či *koncentrace volných kationtů kovů*. Kationty kovů se mohou uvolňovat zejména z plňiv

a retardérů hoření. [1], [133] Samotný proces stárnutí však není způsoben pouze procesy oxidace, ale podílí se na tomto jevu i další fyzikální procesy, jako je krystalizace materiálu nebo častější teplotní přechody přes teplotu  $T_g$ . První oxidační mechanismy byly popsány již v druhé polovině 19. století u přírodních kaučuků [135], [136], které jsou za normálních podmínek ochotné velmi rychle oxidovat. Úroveň absorpce kyslíku je ovlivněna mechanismy autooxidace, která může být regulována dvěma procesy: *autokatalýzou a inhibicí aditivy*. [133]

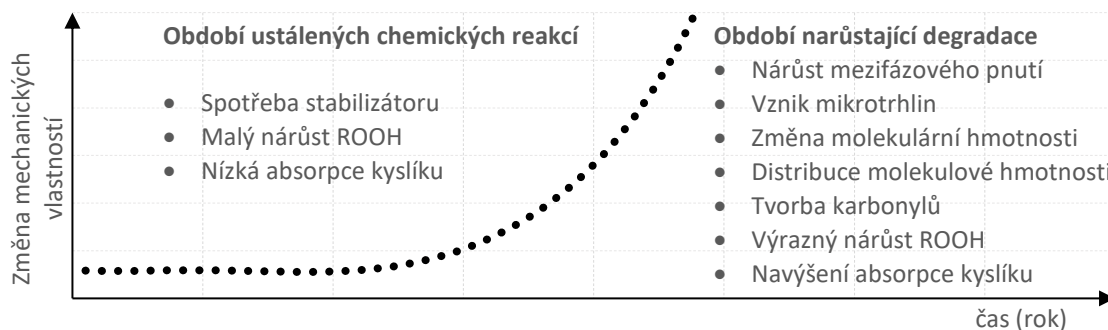
Rychlost degradačních reakcí závisí nejen na vnějších faktorech, ale také na typu základního polymeru, čistotě vstupních surovin a technologii zpracování. Proto je v systému směsi vždy určité latentní množství nečistot, jako jsou přechodové kovy, radikálové iniciátory, či terminační zbytky ze samotné syntézy polymeru. Výskyt těchto částic způsobuje určitou nerovnováhu systému, vedoucí ke vzniku makro alkyl radikálů (obr. 2.28 a)). Právě tyto nestabilní sloučeniny jsou již schopny přijmout kyslík prakticky bez potřeby aktivační energie za vzniku peroxy radikálu  $\text{ROO}\cdot$  (obr. 2.28 b)). Ty pro svoji částečnou stabilizaci odebírají vodík ze stabilního polymeru, čímž umocňují radikálové štěpení základního polymeru (obr. 2.28 c)) a určují reakční rychlost autooxidace. Tato reakce však vyžaduje rozštěpení C-H vazby, k čemuž je zapotřebí určitého množství energie. V závislosti na poloze a samotném strukturním uspořádání polymerních struktur klesá aktivační energie k rozštěpení této vazby následujícím způsobem: *vodík v  $\alpha$  pozici, vodík v alkyl skupině, benzyl hydrogen, terciární vodík, sekundární vodík, primární vodík*. [133] Pro následný rozpad těchto částečně stabilizovaných sloučenin je již zapotřebí podstatně větší aktivační energie, během které dochází k rozštěpení stabilizovaného produktu  $\text{ROOH}$  na alkoxy -  $\text{RO}\cdot$  a hydroxyl radikály -  $\text{OH}\cdot$  (obr. 2.28 d)). S rostoucí teplotou roste množství těchto reakcí. Po této reakci dochází k autokatalýze, tedy v tomto případě k opětovné stabilizaci radikálů přesmykem vodíku za vzniku  $\text{ROH}$  a vody a samozřejmě dalších radikálů, které se buď vzájemně terminují (deprotonace radikálů), anebo opět vstupují do autooxidačního řetězce (obr. 2.28 e), f)).



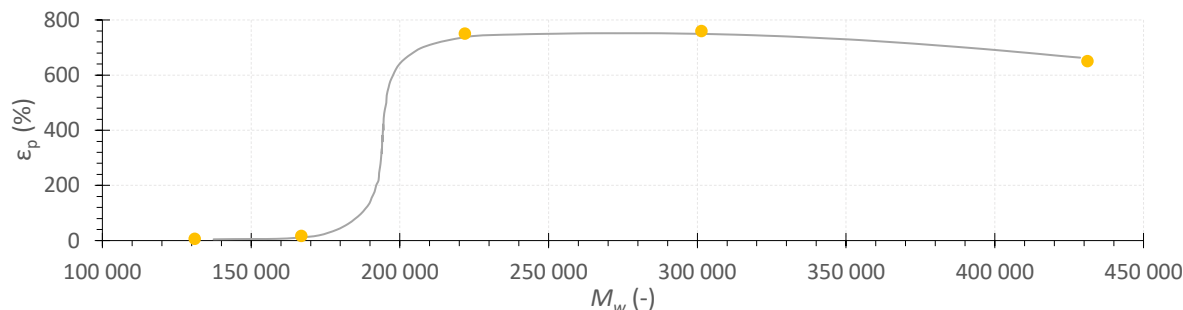
Obr. 2.28 Obecný cyklus auto-oxidace u polymeru: a) vznik makro alkyl radikálů, b) vznik peroxy radikálu, c) radikálové štěpení základního polymeru, d) štěpení stabilizovaného ROOH. [133]

Výsledkem těchto reakcí je zejména změna molární hmotnosti polymeru a její distribuce. Tyto změny mají bezprostřední dopad na vlastnosti, které přímo určují životnost materiálu a jsou původcem rychlého stárnutí některých polymerních materiálů v oxidačním prostředí. V období ustálených chemických procesů je vývoj autokatalytických reakcí způsobujících degradaci materiálu poměrně nízký. Toto období nastává na začátku provozu daného materiálu, kdy dochází spíše buď k samovolné terminaci reakcí (příliš vysoké aktivační energie jednotlivých produktů), nebo je terminace způsobena spotřebou stabilizátoru. Po tomto období radikálním způsobem narůstá množství ROOH meziproduktů. Dále také dochází k nárůstu mezifázového pnutí na rozhraní krystalické a amorfni fáze, což vede k tvorbě mikrotrhlin, které již viditelně mění povahu materiálu i v makroskopickém měřítku. Za přítomnosti vody nebo světla jsou tyto reakce dále urychleny.

U semikrystalických polymerů je degradace heterogenním procesem. Morfologie polymeru určuje rozpustitelnost a schopnost prostupu kyslíku do vnitřních struktur materiálu. Z tohoto důvodu je více reaktivní amorfni fáze struktury. Jelikož jsou mechanické vlastnosti těchto polymerů závislé na míře propletení jednotlivých řetězců v amorfni fázi, dochází během degradace k rapidnímu poklesu pevnosti materiálu (obr. 2.29 a 2.30). [133]



Obr. 2.29 Změna materiálových vlastností v průběhu stárnutí polymeru. [133]



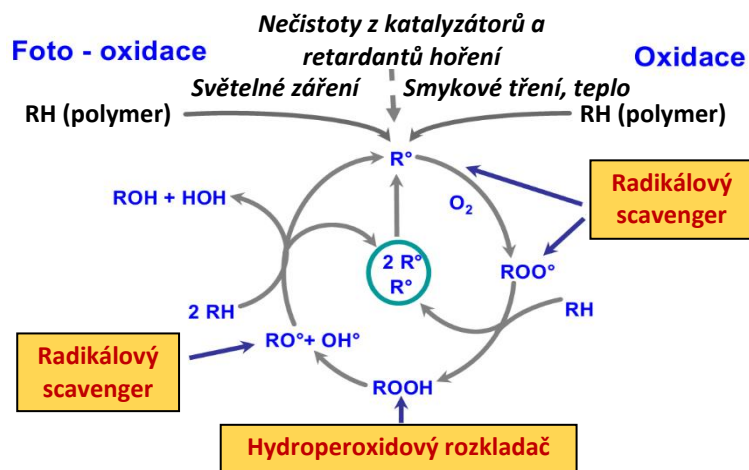
Obr. 2.30 Obecný trend změny prodloužení při přetržení v závislosti na  $M_w$  polymeru. [133], [134]

## 2.7.2 Možnosti inhibice auto-oxidačních procesů

Termo-oxidační či foto-oxidační procesy lze inhibovat přidáním vhodného stabilizátoru

či antioxidantu do systému směsi. Tyto sloučeniny, známé také pod pojmem radikálové scavengery (odchytávače), způsobují zpomalení auto-oxidačních procesů tím, že jsou schopny velmi efektivně „odchytit“ vzniklý radikál a stabilizovat ho. Jak bylo naznačeno v předchozí části podkapitoly, tak velikost aktivační energie nutné ke sloučení kyslíku s polyalkyl makroradikálem je velmi malá, což má za následek vznik velmi rychlých reakcí pohybujících se v řádech  $10^7$  až  $10^9$  mol/s. Z toho důvodu nelze těmto reakcím zcela zabránit a jejich inhibice je v mnoha ohledech neefektivní (obr. 2.31). Současně ani stabilizace alkoxy  $RO\cdot$  a hydroxyl radikálů  $OH\cdot$  není příliš efektivní, protože tyto radikály jsou také extrémně reaktivní.

Jedna z možností, jak inhibovat auto-oxidační procesy, je cílené ovládnání chemické kinetiky  $ROO\cdot$  radikálů, které jsou velmi ochotné reagovat s vodíkovými donory. Proto se do směsi zavádí stabilizátor s touto schopností (chain-breaking donors; CD-B). To však s sebou přináší nárůst tvorby  $ROOH$  meziproduktů, které způsobí v případě užití fenolových typů antioxidantů (např. Irganox 1010) žluknutí směsi. Tyto projevy je zapotřebí minimalizovat, například přidáním hydroperoxidového rozkladače do systému směsi. Tento typ stabilizátoru je též nazýván jako sekundární antioxidant. Makroalkyl radikály lze také poměrně efektivně stabilizovat za pomoci primárních stabilizátorů, schopných se navázat na radikálový zbytek (chain-breaking acceptors; CB-A). [133]

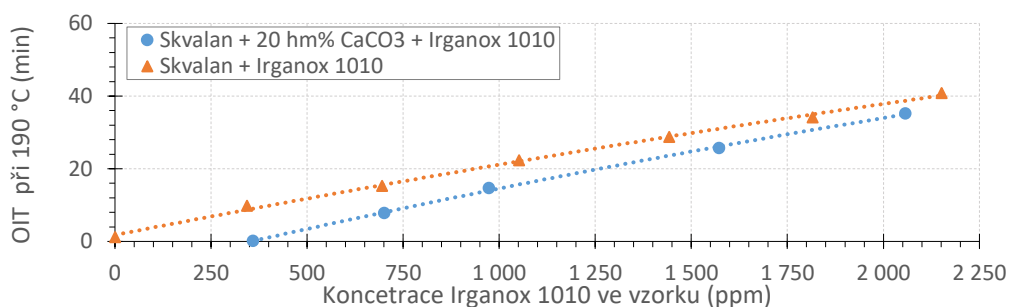


Obr. 2.31 Základní mechanismus stabilizace polymerní směsi, po úpravách převzato z [134].

U směsí používaných v kabelové technice dochází také velmi často ke kontaminaci kationty kovů, ke které dochází buď z důvodu kontaktu polymerní směsi s kovem (jádro žil, kovové stínění, opancéřování) nebo přítomnosti kovových příměsí anorganických retardérů hoření a jiných plniv. Tyto kationty jsou schopné katalyzovat dekompoziční reakce částečně stabilizovaných hydroperoxidů za vzniku alkoxy a hydroxy radikálů nebo peroxy radikálu a vodíkového protonu. Pro návrh systému směsi a antioxidačního balíčku není až tak důležitá absolutní hodnota kovových kationtů ve směsi, jako forma, ve které se nachází. Pokud má

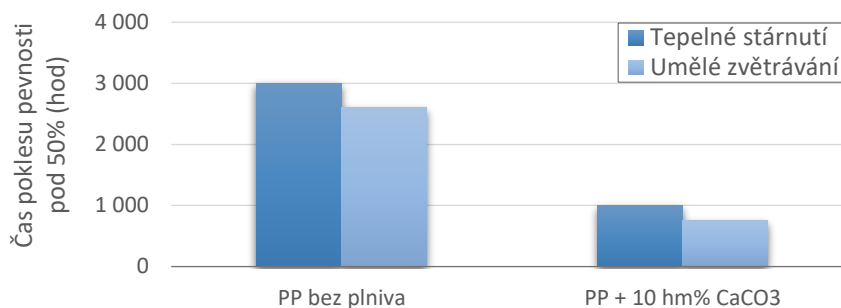
kovový kationt možnost přímé interakce, jako je to v případě izolačních směsí nebo v případě výskytu kationtů kovů na povrchu plniva, ochotně se účastní degradačních reakcí. Pro zajištění dostatečně dlouhé provozní životnosti směsi je proto nutné deaktivovat tyto formy kationtů kovů pomocí deaktivátorů kovů (metals deactivators; MD). V průmyslové výrobě kabelových směsí se pro tyto účely používají například fenolové typy AOX, jako je například Irganox MD 1024. Velmi efektivními deaktivátory kovů jsou také některé typy POSS nanoaditiv, jako je například MS0805 a SO1455, které jsou schopné při stejné míře dávkování Irganox MD 1024 překonávat. [137] V případě návrhu směsi obsahující plnivo je také zapotřebí zohlednit možnou interakci plniva se stabilizátorem probíhající skrze hydrolytické reakce. V průběhu těchto reakcí dochází k saturaci povrchu plniva a místo toho, aby antioxidant plnil svoji původní funkci, stává se z něj poměrně drahé disperzní činidlo. Tyto vlivy jsou ještě více umocněny v případě použití nanoaditiv s velkým měrným povrchem. Tyto negativní interakce mohou být eliminovány použitím plniv s povrchovou úpravou nebo přidáním disperzních činidel do systému směsi, jež jsou k interakci s plnivem v systému směsi upřednostněny. Oběma způsoby dojde k „zablokování“ povrchu plniva a nedojde tak k adsorpci antioxidantů z polymeru. Velmi rychlá a snadná metoda indikující, jak velké množství antioxidantu může být na povrch plniva navázáno, je k nahlédnutí na následujícím obrázku 2.32.

Obecně lze říci, že anorganická plniva zhoršují stabilitu systému směsi. Důkazem mohou být studie, které jsou k dispozici v [134], které se zabývaly stabilitou PP/CaCO<sub>3</sub> polymerních kompozitů při plnění 10 hm%. Klíčové výsledky těchto studií (obr. 2.33) naznačují výrazný propad oxidační stability těchto kompozitů projevující se zhoršením mechanických vlastností během tepelného namáhání a také umělého zvětrávání. Je nutné podotknout, že autor této práce Dr. Pfändner [134] nespécifikuje použitý typ plniva, či zda tyto negativní výsledky studie byly způsobeny například navázáním antioxidantu na povrch plniva. Obecně pro dostatečné stabilizování kabelových směsí je zapotřebí relativně malé množství antioxidantů, a to přibližně kolem 0,05 – 1 hm% v závislosti na požadavcích koncové aplikace a typu samotného antioxidantu. [133]



Obr. 2.32 Indukční oxidační čas roztoku skvalanu (CAS: 111-01-0) s definovaným množstvím

antioxidantu Irganox 1010 bez a za přítomnosti 20 hm% CaCO<sub>3</sub> (BET 5 m<sup>2</sup>/g) měřený v oxidativní atmosféře při 190 °C převzato z [66].



Obr. 2.33 50% snížení pevnosti v tahu v závislosti na: zrychleném stárnutí při teplotě 120 °C (použito 0,05 % antioxidantu); umělém zvětrávání (použito 0,2% HALS). [134]

### 2.7.3 Inhibice foto-oxidačních procesů

Foto-oxidační procesy jsou reakce, které jsou iniciovány slunečním zářením. Zvláště UV složka má největší vliv na foto-degradaci většiny polymerů. V závislosti na vztahu energií excitovaného stavu, aktivačních energií termické reakce a změnou volné entalpie během přechodu reaktantů k produktům je možné tyto reakce rozdělit do čtyř základních skupin.

První typ chemických reakcí je reprezentován zvýšením rychlosti chemické reakce vlivem absorpce elektromagnetického záření foto-katalyzátorem, který v excitovaném stavu je schopný účastnit se chemických reakcí, aniž by došlo k jeho spotřebování během reakce. Druhým možným typem reakce je konverze energie záření na chemickou energii, kdy jeden z reaktantů energetické záření využije pro vznik chemické reakce. Třetím typem je fotochemická reakce, kdy absorpce určitého kvanta energie dodá potřebné množství energie ke vzniku samotné reakce. Čtvrtým typem reakcí je chemiluminiscence, která nastává za předpokladu dostatečně energeticky bohatých reaktantů termické reakce, jejichž produktem jsou excitované částice. Je také důležité definovat rozdíl mezi klasickou termickou reakcí a fotoreakcí. Během termické reakce jsou všechny částice v tepelné rovnováze, tedy dochází ke změně teploty v celém systému. Naopak k fotochemickým reakcím dochází pouze u částic, které jsou schopné v daný časový okamžik tento foton o určité energetické hladině přijmout. Tato absorpce způsobuje posun částice do vyšších energetických stavů, jež umožní spustit různé typy reakcí. [138] Určitým zjednodušením mechanismů fotochemické degradace můžeme určit čtyři základní skupiny reakcí, které se primárně podílejí na fotodegradativních procesech, jako jsou: *fotoizomerační*, *fotodisociační*, *fotoasociační* či *procesy přenosu elektronu*. [139] Procesy foto-oxidace probíhají jak s přístupem, tak i bez přístupu oxidačních činidel. Pokud dochází k foto-oxidaci za současného přístupu kyslíku, je mechanismus degradačních reakcí obdobný jako u auto-oxidace (obr. 2.28). Dalším původním jevem foto-oxidace, a to zejména

za sníženého přístupu vzduchu, je podpora tvorby síťování polymerní matrice. Tyto reakce jsou velmi často doprovázeny hmotnostními úbytky, jelikož ozařovaný materiál odštěpuje nejčastěji vodíkový radikál, který následně opouští strukturu materiálu.

Současný výzkum inhibitorů směřuje k vývoji sloučenin schopných absorbovat UV záření v oblasti vlnových délek od 290 do 400 nm a přeměnit jej na záření méně škodlivé. Jejich funkce spočívá v tautomerní transformaci záření nebo v disipaci energie. Další možností je stabilizace volných radikálů vzniknuvších během foto-oxidace či foto-degradace. Sloučeniny, které se pro tyto účely používají, jsou zejména: *deriváty benzofuranů, o-hydroxybenzofenony, benzotriazoly, 2-hydroxyfenylbenzotriazoly, sféricky bráněné aminové stabilizátory (HALS) a AZONORy*. [139], [140] Pro LFHC kabely se jako velmi perspektivními antioxidanty jeví dle publikací [140]–[142] právě poslední uvedená skupina AZONORů. Tyto sloučeniny kombinují oheň retardující vlastnosti AZO sloučenin se schopností světelné stabilizace N-alkoxy bráněných aminů. Na základě [142] výsledků AZONORy jsou i velmi dobrým tepelným stabilizátorem. Z dostupných výsledků je patrné, že i při nízkých koncentracích v polypropylenu pohybujících se kolem 0,25 - 1 hm% jsou směsi schopné splnit kvalifikaci UL-94 V-2. Navíc AZONORy mají synergický efekt s následujícími retardéry hoření: *na bázi halogenovaných alifatických (FR370), či aromatických uhlovodíků (DBDE) nebo ATH*. AZONORy samostatně neovlivňují výsledné mechanické vlastnosti. Avšak rozdíl mezi jednotlivými sloučeninami v této skupině je v úrovni synergie s RH, čímž je možné dosáhnout určité redukce objemového množství plniva při zachování stejné reakce na oheň, a tím i pozitivně ovlivnit mechanické vlastnosti polymerní směsi. [141], [142]. Výsledky z Pfändnerova výzkumu [134] (tabulka 2.8) ukazují, že i po 2 000 hodinách zrychleného stárnutí nedochází ke snížení efektivnosti retardačních vlastností AZONORu [134].

Tabulka 2.8 Oheň retardační vlastnosti PP obsahující AOX s funkčními vlastnostmi [140]

RH (hm%)	Test po výrobě vzorků			Umělé zvětrávání – 400 h			Zrychlené stárnutí 2 000 h		
	HU (%)	DH (mm)	DIN (A/N)	HU (%)	DH (mm)	DIN (A/N)	HU (%)	DH (mm)	DIN (A/N)
Vzorek bez RH	100	100	N	100	100	N	Zničeny po 400 h		
0,5 % AZO	12,9	47	A	39	93	A	Zničeny po 800 h		
0,5 % AZO + 0,25% NOR	14,5	44	A	21,1	75	A	Zničeny po 1 200 h		
0,5 % NOR	49,4	80	N	42,9	100	N	Test nebyl proveden		
0,5 % AZONOR	5,2	27	A	5,4	27	A	7	30	A
Vysvětlivky:	HU: Hmotnostní úbytek			DH: Délka hoření					
	AZO: Azocyklohexan			DIN: DIN 4102 B2					
	NOR: Flamestab NOR 116			A/N: Vyhovění zkoušce ano/ne					
	AZONOR: Bis(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-diazan								



Po zpracování do systému směsi jsou tyto sloučeniny schopny určité migrace a extrakce ze základní matrice, což je při dlouhodobých expozicích vůči vnějším vlivům kritickým parametrem. Z tohoto důvodu se hledají řešení UV stabilizátorů ukotvených přímo na matici polymeru či na aditivum. Jako perspektivní se v této oblasti jeví radikálově polymerizovaný benzotriazolový typ UV absorbéru ve formě esteru kyseliny methakrylové. [139] Další slibnou oblastí se jeví ukotvení těchto aktivních látek na povrch nanočástic, jako například oxidu křemičitého [143]–[145], nebo na povrchu uhlíkových nanotrubelek. [146] Výsledky těchto studií naznačují výrazné prodloužení stabilizační fáze použitých experimentálních materiálů. Další neméně zajímavou oblastí by mohlo být využití Halloysite nanotrubelek jako kontejnerů obsahujících aktivní disipační látku. Avšak studie ohledně plnění HNT (v aplikacích s polymerními nanokompozity) se v současné době zaobírají pouze antikorozními látkami. [146] Systémy stabilizace s příklady pro jednotlivé aplikace jsou velmi dobře popsány v knize *Stabilization of Polymeric Materials*. [1] V případě stabilizace polymerních nanokompozitů je velmi užitečná kapitola Dr. Pfändnera v knize *Industry Guide to Polymer Nanocomposites* [103], kde ukazuje poměrně negativní vliv organojílových nanočástic na stabilitu systému směsi a nastiňuje možné typy antioxidační balíčků, jež mohou tento problém potlačit. Tyto výsledky jsou k dispozici v následujících tabulkách 2.9 a 2.10. Tyto systémy stabilizace byly založeny na nejčastěji používaných stabilizátorech v kabelových směsích, ale též na stabilizátorech, jež byly vyvinuty pro potřeby polymerních nanokompozitů.

Tabulka 2.9 Tepelná stabilita PP/o-MMT nanokompozitu s různou stabilizací, převzato [103]

Typ vzorku	Použitý stabilizační balíček	Doba do zkrévnutí materiálu při teplotě 135 °C
Referenční vzorek	0,10 hm% Irganox 1010 + 0,10 hm% Irgafos 168	>40
PP nanokompozit 1	0,10 hm% Irganox 1010 + 0,10 hm% Irgafos 168	14
PP nanokompozit 2	0,50 hm% Irgatec NC 66	23
PP nanokompozit 3	0,75 hm% Irgatec NC 66	33

Tabulka 2.10 UV Stabilita PP/o-MMT nanokompozitu s různou stabilizací, převzato z [103]

Použitý stabilizační balíček	Rázová houževnatost po 1 000 h zrychleného stárnutí (kJ/m <sup>2</sup> )	
	200 / 230 °C*	230 / 250 °C*
0,90 % Irgatec NC 66	0	0
0,25 % Irganox 1010 + 0,25% Irgafos 168	0	0
0,90 % Irgatec NC 66 + 0,5% Tinuvin 328	149	144
0,90 % Irgatec NC 66 + 0,50 % Tinuvin 1577	152	146
0,90 % Irgatec NC 66 + 0,25 % Tinuvin 770 + 0,25 % Chimasorb 944	128	125
0,90 % Irgatec NC 66 + 0,25 % Tinuvin 1577 + 0,125 % Tinuvin 770 + 0,125 % Chimasorb 944	136	134

\* Podmínky při zpracování: Maximální teplota extruze / teplota během výroby vzorku

### 3 CHARAKTERIZACE A VYUŽITÍ HNT

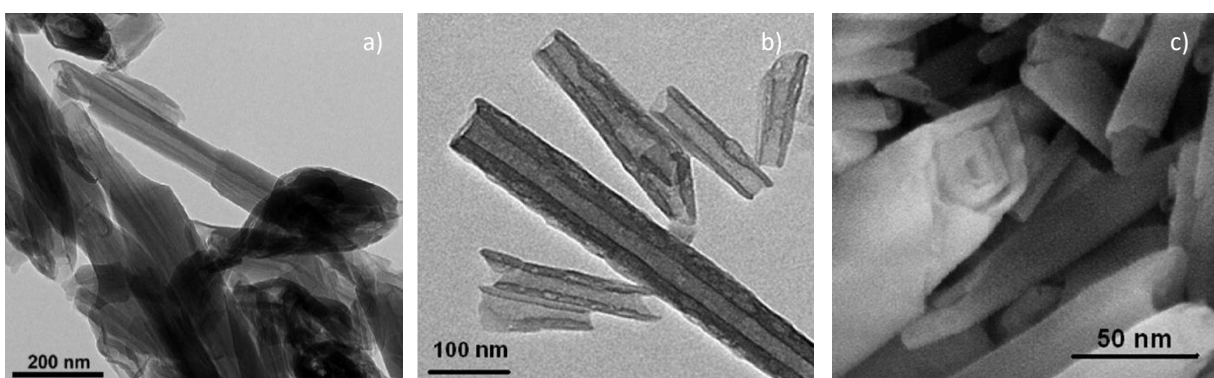
Prvotní využití plniv v polymerních směsích mělo převážně ekonomický charakter, tedy snížení ceny výsledného produktu, případně snížení hmotnosti. Od poloviny minulého století se však využití plniv začalo rozšiřovat i do jiných oblastí.[133] Proto u některých do té doby běžně používaných plniv byly objeveny nové oblasti uplatnění při výrobě polymerních směsí. Ideálním příkladem mohou být saze a jejich modifikované produkty, kdy od počátku výroby plastů byly využívány nejprve jako barvivo, poté jako běžně používaný UV stabilizátor u PVC a PAU systémů a jako modifikátor mechanických vlastností u pryží. Následně začala být využívána i jejich vodivost při výrobě antistatických podlah z PVC a u síťovaných polymerů se též začaly využívat pro zlepšení síťovacích reakcí. [133] Dle následujících studií [147]–[150] jsou tyto vlastnosti dále umocněny, pokud jsou částice uhlíku v řádu desítek nanometrů.

Pro zlepšení výsledných fyzikálních vlastností polymerů se proto v posledních 30 letech provádí poměrně intenzivní výzkum v oblasti využití nanoplňiv různého složení i morfologie. [103], [151] Takto modifikované polymerní systémy, známé též jako polymerní nanokompozity, se vyznačují mnohdy výjimečnou kombinací vlastností oproti polymerním kompozitům plněným konvenčními plniv. Příkladem může být podstatné zlepšení termomechanické odolnosti základního polymerního systému [152], [153] a zlepšení mechanických vlastností jako jsou: *tuhost*, *houževnatost*, *modul pružnosti*, či *rozměrová stabilita*, kterých je možné dosáhnout při nižších koncentracích díky interakci nanoplňiva s polymerní maticí. [154] Některé studie také popisují, že přidáním nanoplňiv došlo k vylepšení dielektrických vlastností [155], tepelné odolnosti a zvýšení retardačních schopností systému směsi [108], [111], [115], [117], [156], [157] a některá nanoplňiva dále umožňují i vylepšení tepelné vodivosti. [158]

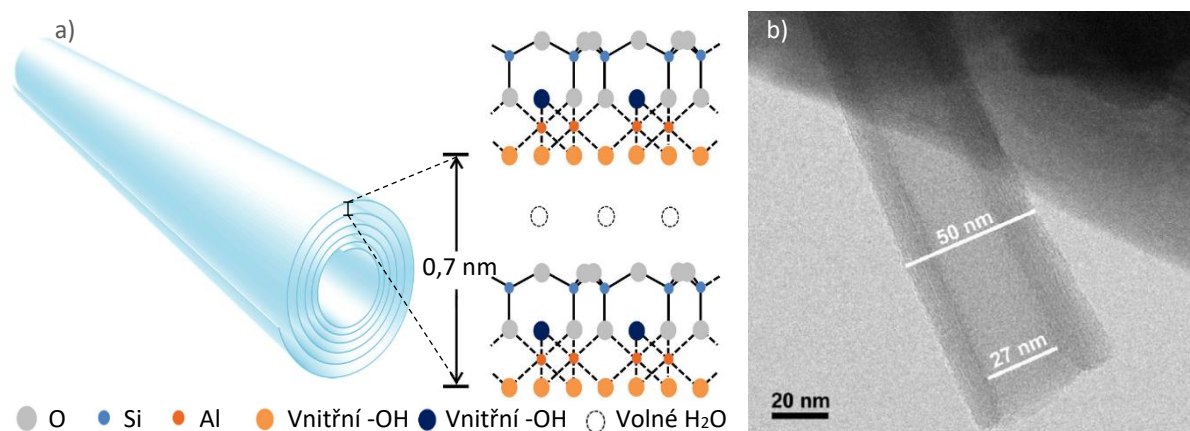
Současný trend ve vývoji aditiv je ve využití ekonomicky dostupných, přírodně se vyskytujících minerálních surovin, které jsou šetrnější vůči životnímu prostředí a vykazují nižší toxicitu než synteticky připravená aditiva. Proto využití aluminosilikátů jako takových, a zejména jejich forma Halloysite nanotrubek (HNT) a imogolitu (odlišný tubulární typ kaolinitu s opačným nábojem než je tomu u HNT) se v posledních letech dostává do popředí vědeckých i komerčních zájmů jakožto nový typ nanoplňiva, které má potenciál v oblasti zlepšení mechanických a posílení oheň retardujících vlastností polymerního nanokompozitu [159]–[170]. Z důvodu nízké ceny a také dostupnosti ve velkém množství je tato kapitola zaměřena na studium vlastností pouze u HNT. Imogolit a obdobné kaolinitové modifikace jsou dostupné pouze v řádech desítek gramů či kilogramů, což není pro průmyslové využití použitelné.

### 3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti Halloysite nanotrubek

Halloysite nanotrubky pochází ze skupiny minerálů kaolinitového typu. Tento minerál vzniká ve vlhkých oblastech zvětráváním žilců a jiných vulkanických hornin bohatých na hliník a vyskytuje se ve velkém množství na všech kontinentech. V současné době je komerčně využíváno šest nalezišť tohoto minerálu, kdy tři naleziště jsou lokalizována v Austrálii (Camel Lake, Jarrahdale, Path Clay), dvě naleziště na Novém Zélandu (Matauri Bay, Te Puke) a největší v Severní Americe (Dragon Mine). Běžně se samotný minerál vyskytuje ve formě nezpevněných granitů složených ze samotných nanotrubek o délce 300 – 1 500 nm s vnitřním a vnějším průměrem 15 – 100 nm, respektive 40 – 120 nm (v závislosti na nalezišti). Morfologie nanotrubek je k dispozici na obrázku 3.1. [171] Obecně se dá říci, že se jedná o svinutou vrstvu kaolinitu, která je tvořena z jedné strany čtyřbokými Si-O skupinami a ze strany druhé oktaedrickými skupinami Al-OH s malým množstvím volně vázané vody mezi jednotlivými vrstvami, s obecným chemickým složením  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5(2\text{H}_2\text{O})$ . Jak tato struktura vypadá, je zobrazeno na obrázku 3.2.

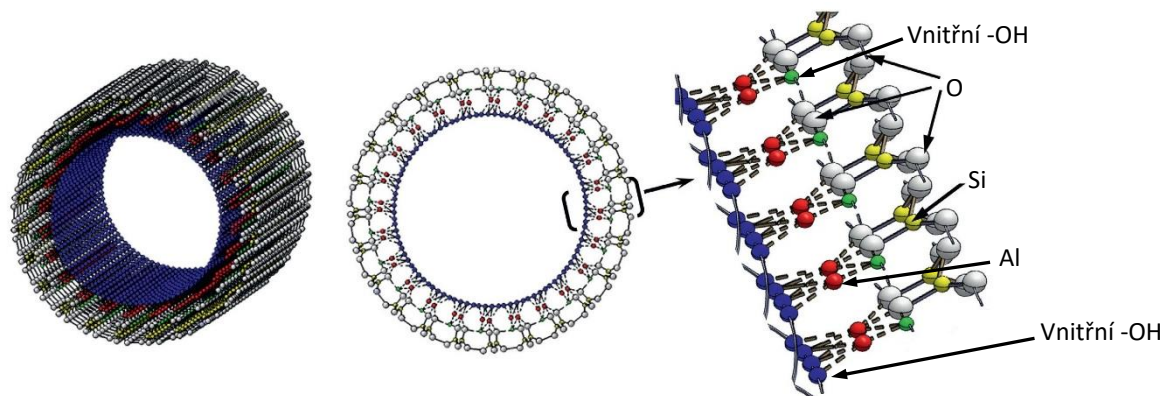


Obr. 3.1 Struktura Halloysite nanotrubek zaznamenaná: a) TEM; b); c) SEM mikroskopií, převzato z [172], [173].



Obr. 3.2 a) Modelová struktura stěny Halloysite nanotrubky; b) TEM mikroskopický snímek zachycující vnější a vnitřní průměr nanotrubky, převzato z [172], [173].

Obsah vody mezi jednotlivými vrstvami redukuje elektrostatickou interakci mezi přilehlými vrstvami, což způsobuje možnost jejich vzájemného přiblížení a zatočení kaolinové vrstvy tak, že strana složená z oktaedrických Al-OH skupin je na vnitřní straně a tetraedrické Si-O skupiny jsou na vnější straně spirálového stočení nanotrubky. [174], [175] Při tomto stočení dochází ke vzniku vodíkových vazeb, které zamezují zpětnému rozvinutí listu kaolinitu [176]. Voda, vyskytující se mezi vrstvami, může být snadno odstraněna ohříváním nebo sušením materiálu, aniž by došlo k porušení tubulárního tvaru trubky. [177] Při nedostatku vody během zvětrávání původních hornin dochází ke krystalizaci do válcovitých struktur s různorodou morfologií, kdy Al-OH skupiny jsou uvnitř a Si-O skupiny jsou vně HNT. Ideální model takového uspořádání je k nahlédnutí na následujícím obrázku 3.3. [178] V jednotlivých vrstvách trubky dochází k přenosu náboje, kdy při nízkých hodnotách  $pH$  má vnitřní dutinka pozitivní náboj, zatímco povrch nese náboj záporný. [179] Zeta potenciál HNT, který určuje velikost povrchového náboje a je stanoven ve vodném roztoku, se pohybuje přibližně  $-40$  mV. [180], [181] Rozdílnost chemického složení stěny vnější a vnitřní napomáhá provádět selektivní modifikace obou těchto povrchů. Příkladem může být přidání molekuly se záporným nábojem do vnitřní dutinky nanotrubky. Tato adsorpce je velmi efektivní i v opačném případě. [173]



Obr. 3.3 Modelová struktura krystalového uspořádání HNT při nedostatku vody, převzato z [178].

Čisté Halloysite nanotrubky mají bílou až lehce nažloutlou či nahnědlou barvu. Změna zabarvení je způsobena příměsemi kationtů kovů, jako jsou:  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Ti^{+4}$ , které mohou substituovat v krystalové mřížce  $Al^{+3}$  nebo  $Si^{+4}$ . Minerál vykazuje vysokou míru afinity k  $Fe^{+3}$ , což zapříčiňuje u nezpracovaných HNT zvýšený obsah oxidu železitého (až 3 hm%). Kationtová výměnná kapacita se pohybuje v rozmezí od 0,1 do 0,7 mol/kg [173].

Mezi jednotlivé vrstvy HNT je možné interkalovat malé molekuly, jako jsou: *různé draselné, amoniové a cesiové soli či malé organické sloučeniny*. [182] Možnosti plnění a interkalace nanotrubek se silně odvíjejí od zpracovatelského postupu, který je použit pro úpravu surového minerálu. Za vysoké teploty dehydratované HNT ztrácejí schopnost

interkalace částic mezi jednotlivé vrstvy stěn. Naopak během těchto teplot dochází k odpaření volatilních částic z těchto mezivrstev a těsnějšímu přiblížení jednotlivých vrstev, což vede k upevnění vodíkových můstků. V takovémto případě k adsorpci sloučenin na povrch HNT dochází pouze na vnějším a vnitřním povrchu stěn HNT. [179]

Samotné Halloysite nanotrubky nedosahují tak vysokých modulů pružnosti, jako mají uhlíkové nanotrubky (CNT; až 1 TPa) [171], nicméně moduly stále dosahují velmi vysokých hodnot a to přibližně 130 GPa [183]. V následující tabulce 3.1 jsou uvedeny typické fyzikální vlastnosti Halloysite nanotrubek, které jsou do určité míry více závislé na zvoleném typu naleziště.

*Tabulka 3.1 Fyzikální charakterizace HNT [177], [184], [185]*

Sledovaný parametr	Jednotka	Typická hodnota
Délka nanotrubky	μm	0,2 – 2
Vnější a vnitřní průměr nanotrubky	nm	50 – 70 / 15 – 45
Poměr stran	-	10 – 20
Velikost částic < 5 μm	%	95 – 100
Velikost částic < 2 μm	%	80 – 98
Specifický povrch	m <sup>2</sup> /g	65 – 160
Objem pórů	ml/g	≈ 1,25
Index lomu při 25 °C/100 °C	-	1,534 / 1,548
Hustota	g/cm <sup>3</sup>	2,53 – 2,60
Prostor dutinky vztažený k hustotě HNT 2,6 g/cm <sup>3</sup>	%	10,7 – 39
Kationtová výměnná kapacita	mol/kg	11
Molární hmotnost	g/mol	294,19
Specifická tepelná kapacita	kJ/kg·K	0,92
Tepelná vodivost	W/m·K	0,092
Tepelná difuzivita	cm <sup>2</sup> /s	5,04·10 <sup>-4</sup>
Modul pružnosti	GPa	130
Tvrdość dle Mohsovy stupnice	Moh	≈ 2

### 3.2 Toxicita a rizika spojená s průmyslovým využitím HNT

Bezpečná koncentrace Halloysite nanotrubek pro lidský organismus se pohybuje kolem 0,1 mg/ml (10<sup>11</sup> částic/g). V porovnání s azbestem se tato hodnota pohybuje přibližně o 3 řády níže (10<sup>8</sup> částic/g). [186], [187] Nižší úroveň bezpečné koncentrace je způsobena morfologií samotné nanotrubky, kdy střední délka nanočástice se přibližuje k 1 μm. Takto velké nanočástice mohou být bezpečně odstraněny makrofágy. Toxicita HNT může být zařazena do stejné kategorie jako na SiO<sub>2</sub> nanočástice, které mají obdobnou interakci s vnitrobuněčnými tkáněmi, a jsou považovány za málo rizikové. I to je důvodem širokého uplatnění nanočástic SiO<sub>2</sub> v gumárenských aplikacích. V porovnání s CNT neprojevují HNT přímou toxicitu, ale organismy je nejsou schopny efektivně rozložit, což může způsobit při dlouhodobých expozicích fibrózu a silikózu tkání. [173]

### 3.3 Chování HNT v polymerních systémech

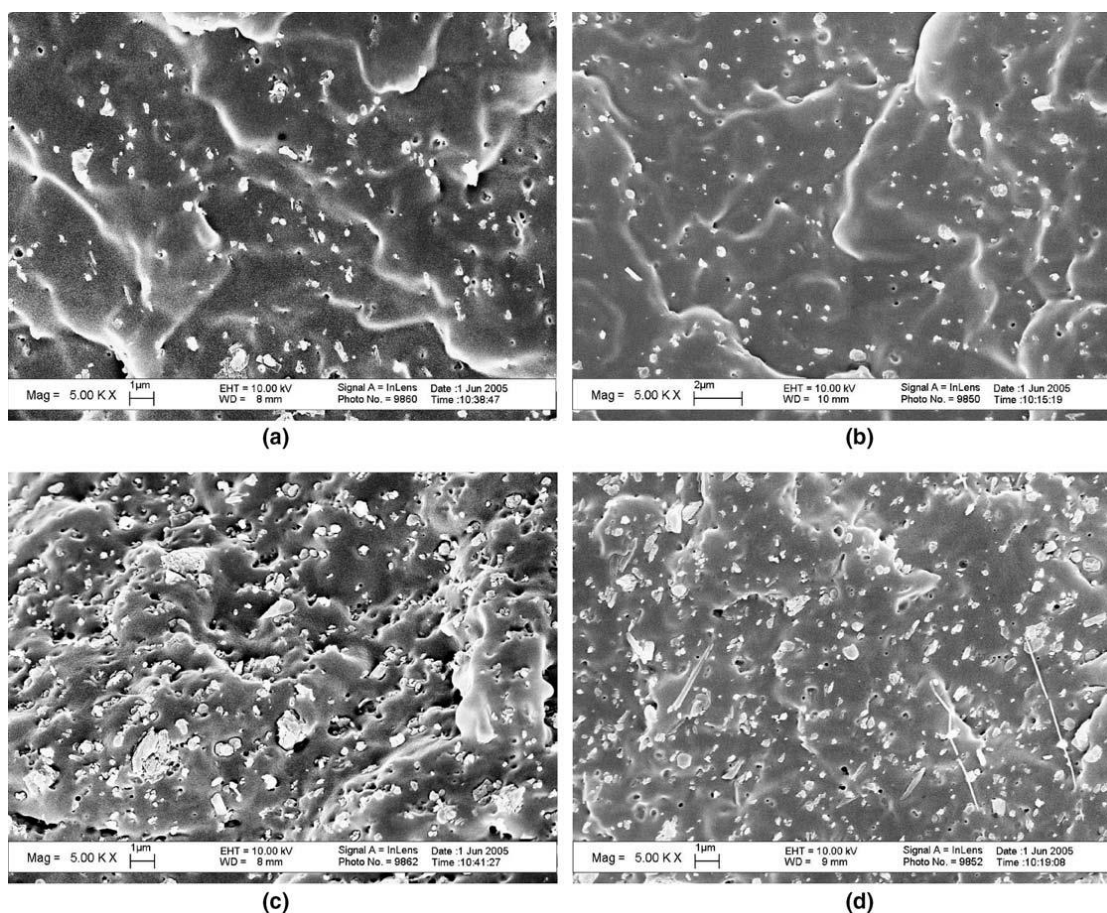
HNT jsou svojí chemickou stavbou velice blízké nanojílům, u kterých je poměrně podrobně zdokumentován pozitivní vliv na vylepšení fyzikálních vlastností polymerů. Pro zlepšení výsledných vlastností jsou nejvíce využívanými a publikačně zdokumentovanými plnivými zejména: *montmorillonit, hektorit, a saponit*. [116], [154], [188]–[195] Nanojíly se využívají v polymerních systémech zejména pro vylepšení mechanických parametrů, jako je pevnost v tahu a ohybu [154], u tenkých nanokompozitních filmů snižují propustnost plynů a kapalin [154], zvyšují rozložitelnost samotného polymeru [154], [196] a současně vylepšují tepelnou stabilitu a schopnosti retardovat oheň. [111], [118], [129] Za další významnou skupinu ve smyslu podobnosti s HNT mohou být považována na uhlíku založená aditiva, která jsou z morfologického hlediska dále rozdělena na: *uhlíková vlákna, CNT jednovrstvé a více vrstvé* [197]–[204] Obě tyto skupiny jsou hojně aplikačně využívány a v některých případech se svojí morfologií či chemismem podobají HNT. Pro zlepšení schopnosti retardovat oheň u polymerních systémů jsou obě tyto skupiny využívány i v kabelových směsích a vzniklé aplikace jsou poměrně dobře patentově chráněné. Příkladem mohou být registrované patenty společnosti Kabelwerk Eupen AG, která tato aditiva používá při produkci oheň odolných LFHC kabelů. [205]–[207]

Oproti těmto materiálům, zvláště pak uhlíkovým nanotrúbkám, mají Halloysite nanotrúbky několik výhod, a to: *jedná se o přírodní materiál těžebně lehce dostupný; zpracování ze surového stavu není příliš technologicky ani finančně náročné; je o několik řádů levnější než CNT; vykazuje minimální toxicitu v porovnání s CNT*. I přesto, že pevnost u HNT nedosahuje takových hodnot jako u CNT, dopomáhají HNT v polymerních nanokompozitních systémech ke zlepšení mechanických vlastností, jako je například pevnost v tahu. Dle výsledků uvedených v následujících publikacích [161], [166], [168], [208] dochází u většiny polymerů ke zdvojnásobení měřených mechanických parametrů při plnění systému 5 – 10 hm%. Další nespornou výhodou HNT oproti komerčně používaným nanojílům je, že odpadá nutnost interkalace či exfoliace jednotlivých vrstev kvůli zajištění dostatečně dobré disperze nanoplňiva v polymerní matici. Ve výsledku tato vlastnost dramaticky snižuje výslednou výrobní cenu tohoto materiálu. [154]

Uniformní povrch s relativně malým výskytem hydroxylových skupin schopných vzájemně interagovat pomocí vodíkových vazeb efektivně znemožňuje tvorbu velkých agregátů. V porovnání s jinými běžně používanými nanoplivými, jako jsou: *různé formy oxidu křemičitého, interkalované či exfoliované nanojíly a uhlíkové nanotrúbky*, jsou HNT

v polymerních systémech velice dobře dispergovatelné ve velkém množství polymerů jak polárního, tak i nepolárního charakteru (polyamidy, polyethyleny, polyethylen tereftaláty, epoxidové pryskyřice, polysacharidy, polypropyleny) bez nutnosti úpravy povrchu nanotrubky.[171] Je to proto, že vnější oválný povrch tvořený Si-O vykazuje negativní parciální náboj způsobující u indukovaných agregátů zvýšenou citlivost na smykové síly během zpracování polymerního nanokompozitu. [154] Charakter disperze HNT se mění, a to směrem od silně polárních, ve kterých se tyto nanočástice dispergují nejsnáze, k nepolárním, kde je potřeba větších smykových sil během zpracování pro dostatečnou disperzi. I tak je potřebná smyková síla u těchto polymerů menší v porovnání s mírou obtížnosti disperze exfoliovaných nanojílů do obdobných polymerních systémů. U některých středně nepolárních polymerů dochází k tvorbě agregátů o velikost 5 – 10  $\mu\text{m}$  (viz obr. 3.4). [169], [171]

U hydrofobních polymerů, jako jsou polyolefiny, byl prokázán v několika studiích pozitivní vliv kompatibilizátorů, jež mohou být rozděleny do tří skupin podle preferované chemické interakce. Do první skupiny spadají kompatibilizátory schopné chemicky interagovat s řetězcem polymeru, jedná se např. o: *benzothiazol-sulfid nebo látky spadající do benzoxazolů*



Obr. 3.4 SEM záznamy HNT/PP nanokompozitů se složením a) 10 phr nemodifikovaných HNT, b) 10 phr modifikovaných HNT, c) 30 phr nemodifikovaných HNT, d) 30 phr modifikovaných HNT, převzato z [169].

[161], [209]–[211], či *maleinanhydrid* [212]–[214]. Do druhé skupiny patří *silanové kompatibilizátory* [169], [215] schopné chemicky interagovat jak s polymerním řetězcem, tak i s HNT. Míra preference chemické interakce je však závislá na přípravě roubování jak HNT, tak i polymeru. Do třetí skupiny patří kompatibilizátory upřednostňující interakci s nanočásticí pomocí elektron transférové interakce, jako jsou např.: *kvartéerní amoniové soli* [209], *2,5-bis(2-benzoxazolyl)thiofen* [160], *melamin*, *difenyl guanin* a  *$\beta$ -cyklodextrin*. [216] Obecně, kompatibilizace povrchu HNT vede k efektivnějšímu přenosu sil a mikronapětí přes mezifázové rozhraní mezi nanočásticí a polymerem. V důsledku toho dochází u těchto nanokompozitů ke zvýšení tuhosti a pevnosti v tahu a dalších fyzikálních parametrů včetně zlepšení zapracování nanočástic do kompaundační směsi. [160] Více o funkcionalizaci povrchu HNT je uvedeno v následující kapitole 4.

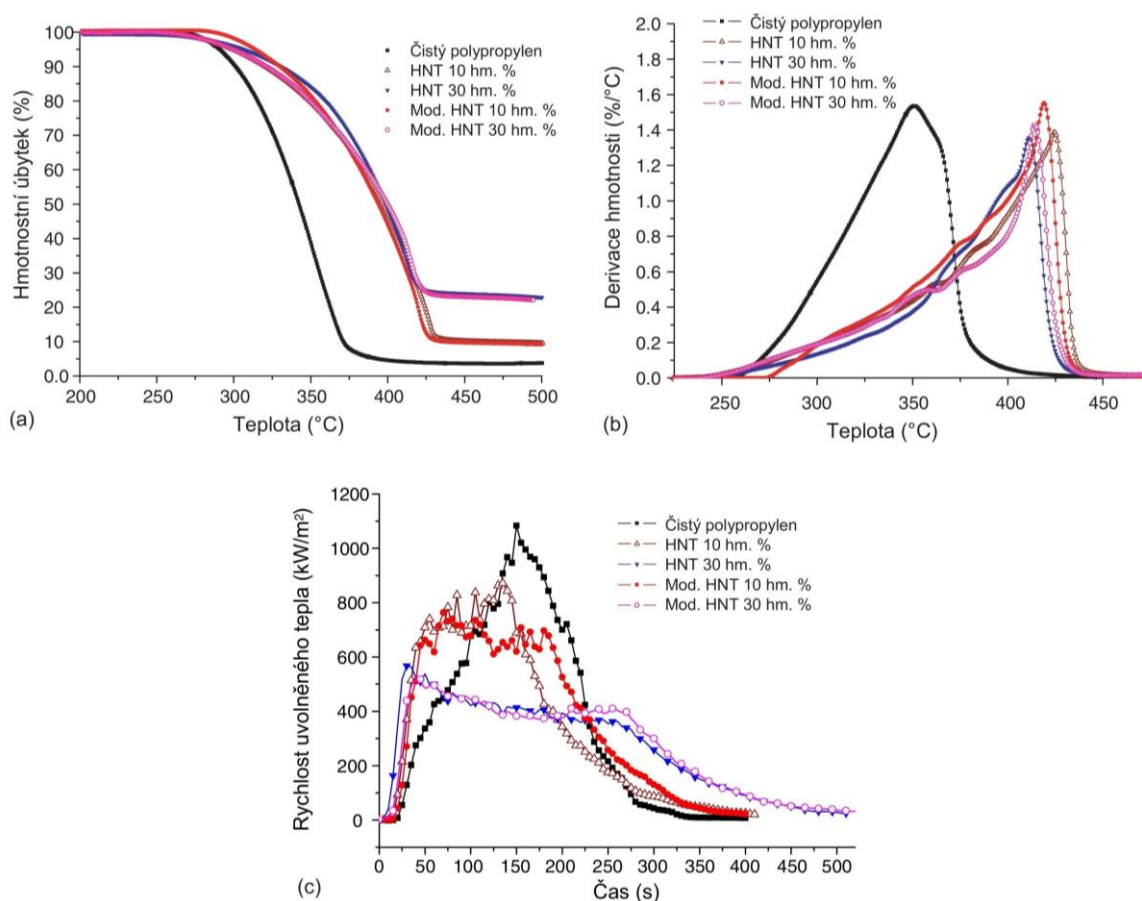
Dle publikací [166], [217]–[219] jsou prováděny experimenty, které mapují chování HNT také v EPDM a SBR systémech. Homogenizace těchto nanokompozitů probíhá na dvoušnekových extrudérech s následnou vulkanizací směsi. Dle výsledků v těchto publikacích byla potvrzena dobrá disperze nanoplňiva do úrovně plnění až 50 hm%. Při těchto plněních se změna mechanických charakteristik, jako je pevnost v tahu, pohybovala na desetinásobku původních hodnot z 1,3 na 13 MPa. [166] Obdobné výsledky byly dosaženy v HNT/SBS nanokompozitech. Při plnění HNT až v 60 % došlo k nárůstu pevnosti z 16 MPa až na 42 MPa. [218]

Současně jsou prováděny experimenty plnění HNT do epoxidových systémů, jako je bisfenol-A-diglycidéter s piperidinem. [163], [164], [220], [221] Rovnoměrné vmísení HNT bylo v těchto studiích prováděno nejčastěji na mechanickém kulovém homogenizátoru s velmi dobrými výsledky úrovně disperze. Přidáním HNT do těchto systémů bylo dosaženo zlepšení výsledné odolnosti nanokompozitu při rázových zkouškách, kdy se mezní napětí lomové houževnatosti (*stress intensity factor*) při plnění 10 hm% HNT zvýšilo z 0,9 na 1,9 MPa m<sup>1/2</sup>. Dle [163], byla zaznamenána výrazná odezva na změnu rázové houževnatost, která měla lineární nárůst v závislosti na plnění HNT. Při 2,3hm% zastoupení HNT byl tento parametr zvýšen na čtyřnásobek oproti neplněnému systému při zachování ohybového modulu na stejných hodnotách. Tento výsledek poukazuje na to, že HNT jsou schopny efektivně absorbovat rázovou energii a současně svojí morfologií zabraňují šíření mikrotrhlin. Předpokládá se, že podobný mechanismus bude probíhat i ve struktuře křehkých polymerů, jako je polymethylmethakrylát a polystyren [163]. Oproti polyolefinovým systémům nebylo v HNT/epoxidových kompozitech zaznamenáno výrazné zlepšení mechanických charakteristik po úpravě povrchu HNT organosilanovými sloučeninami. [220]



### 3.4 Vliv HNT na oheň retardující schopnosti polymerů

Jak bylo naznačeno v předchozí části kapitoly, chování interkalovaných a exfoliovaných nanofilů lze v některých ohledech přirovnat k chování HNT v polymerních systémech. Proto tyto nanočástice mohou být velice perspektivním aditivem v polymerních směsích, zejména pro zlepšení schopnosti retardovat oheň. Dle výsledků autorů Du [162], Guo [169] a Lacouveta [222] bylo pomocí HNT dosaženo zvýšení tepelné stability u polypropylenu z 351 na 425 °C, současně bylo zaznamenáno snížení rychlosti uvolněného tepla a doba celkového hoření byla prodloužena na dvojnásobek při plnění 10 % HNT v PP systému. Směsi vykazovaly lepší charakteristiky, pokud byla provedena modifikace povrchu HNT silanovými sloučeninami. [169] Hlavní výsledky této práce jsou zobrazeny na obrázcích 3.5, 3.6.

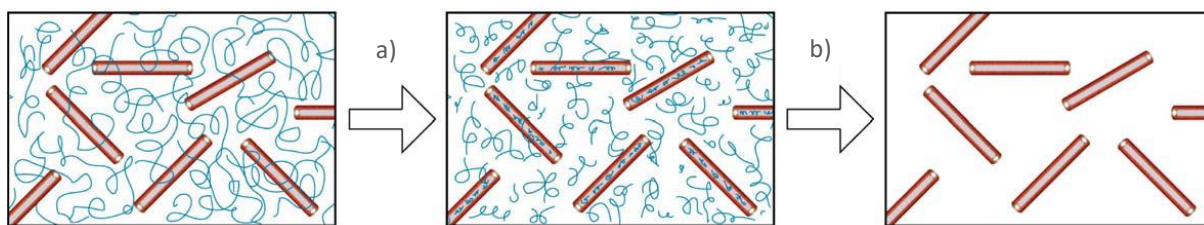


Obr. 3.5 a) TGA křivky testovaných směsí ve vzduchové atmosféře; b) derivace hmotnosti TGA průběhů; c) záznam rychlosti uvolněného tepla měřených vzorků ve vzduchové atmosféře zaznamenaný pomocí kónické kalorimetrie (50 kW/m<sup>2</sup>), převzato po úpravách z [169].

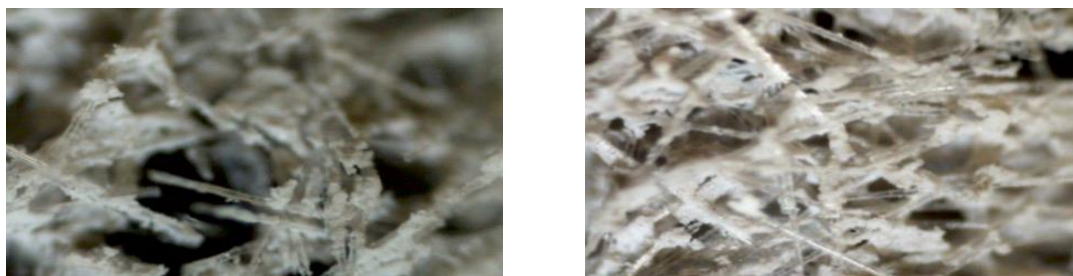
Mechanismus oheň retardace u systému směsí založených na HNT s PP matricí autoři vysvětlují následujícími jevy:

- HNT jsou schopné v průběhu hoření odchyťovat a na svůj povrch absorbovat radikály, čímž efektivně snižují transport radikálů z kapalně do plynné fáze hoření. (obr. 3.6) Tento mechanismus je hlavním původcem snížení maximální intenzity hoření materiálu.

- Během tepelné degradace HNT dochází k uvolnění krystalické vody z jednotlivých mezivrstev o celkovém množství 15 – 18 hm%, které probíhá při teplotách 430 – 570 °C. Tato teplotní oblast koresponduje s teplotou maximální tepelné degradace polyethylenů (420 – 510 °C), jež má za následek zchlazení průběhu hoření a zředění vznikajících plynů.
- Povrch HNT funguje za vysokých teplot jako katalyzátor degradačních procesů, jež napomáhá tvorbě komplexních molekul zajišťujících snížení emise kouře a tvorbu krusty.
- I po uvolnění krystalické vody mají HNT vysokou tepelnou stabilitu a díky tomu se v polymerním systému chovají jako bariéra pro transport tepla i částic a jsou katalyzátorem tvorby popelové krusty. To má za následek snížení odkapávání hořícího materiálu.
- HNT spolu se skelnými vlákny jsou schopné sinterovat, a tím mohou dále zvýšit pevnost popelové krusty (obr. 3.7) [185]
- HNT obsahují určité malé množství železa, které také do jisté míry způsobuje zlepšení tepelné stability a snižuje tak celkovou hořlavost směsi. [169]



Obr. 3.6 Mechanismus: a) odchyťování rozpadových produktů PP v kapalně fázi před samotným vznícením; b) dekompozice, která probíhá ve vyšších teplotách, převzato z [169].



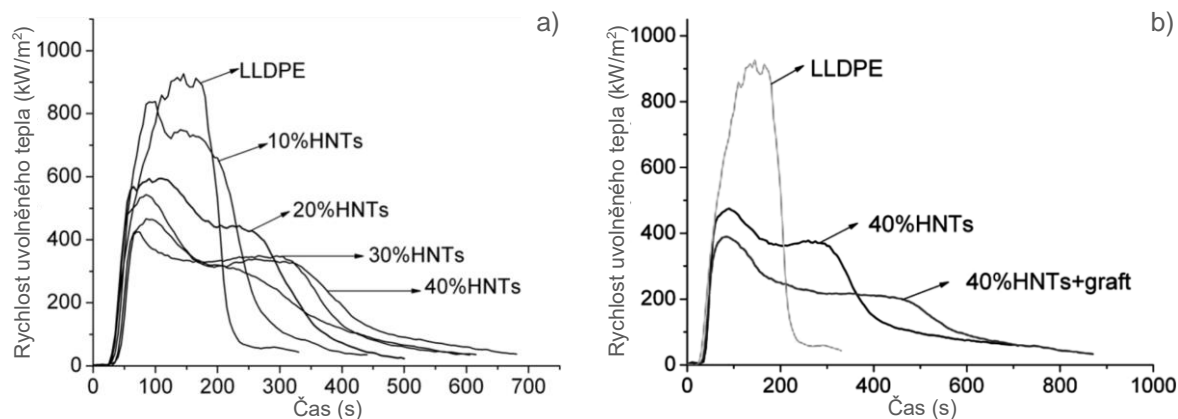
Obr. 3.7 Sinterování HNT se skelnými vlákny za zvýšené teploty, převzato z [185].

Obdobné výsledky byly zaznamenány i u polymerních nanokompozitů typu HNT/LLDPE [213]. I zde při zvyšujícím se plnění došlo nejen ke snížení intenzity hoření, ale také ke snížení rychlosti úbytku v průběhu hoření a také prodloužení času nutného k zapálení polymerní směsi. Tato studie rovněž ukazuje, že přidáním 5 phr PE-g-MAH/MMA/BA do systému směsi HNT/LLDPE, došlo k dalšímu zlepšení oheň retardačních charakteristik, a to na základě výsledků kónické kalorimetrie, testu limitního kyslíkového čísla (LOI) i testu horizontálního hoření (viz tabulka 3.2, obr. 3.8). Funkce tohoto kompatibilizátoru spočívá v tvorbě vodíkových můstků díky přítomnosti maleinanhidridu s hydroxylovými skupinami na povrchu HNT a tím vytvářet dipól – dipól interakci s Si-O na povrchu HNT. Současně

PE-g-MAH je velmi dobře kompatibilní s LLDPE matricí. Díky těmto dvěma mechanismům tento kompatibilizátor přispívá ke zlepšení mezifázové interakce, jež vede ke snazšímu zapracování HNT do systému směsi. Pozitivní vliv HNT na oheň retardační vlastnosti polymerních nanokompozitů se rovněž projevil v HNT/EPDM kompozitech [166], HNT/PBT, HNT/ABS systémech [223], HNT/PES a HNT/NBR nanokompozitech [224], [225].

Tabulka 3.2 LOI a horizontální test hoření HNT/LLDPE směsí, převzato z [213]

Typ matrice	Obsah HNT (hm%)	LOI (%)	Horizontální test hoření (mm/min)
LLDPE bez kompatibilizátoru	0	17,0	FH-3-30
	10	18,5	FH-3-23
	20	19,0	FH-3-21
	30	19,7	FH-3-20
	40	20,5	FH-3-15
	60	24,3	FH-3-10
LLDPE + 5 phr PE-g-MAH/MMA/BA	10	18,5	FH-3-20
	20	19,3	FH-3-14
	30	20,5	FH-3-10
	40	21,7	FH-2-30
	60	26,8	FH-1



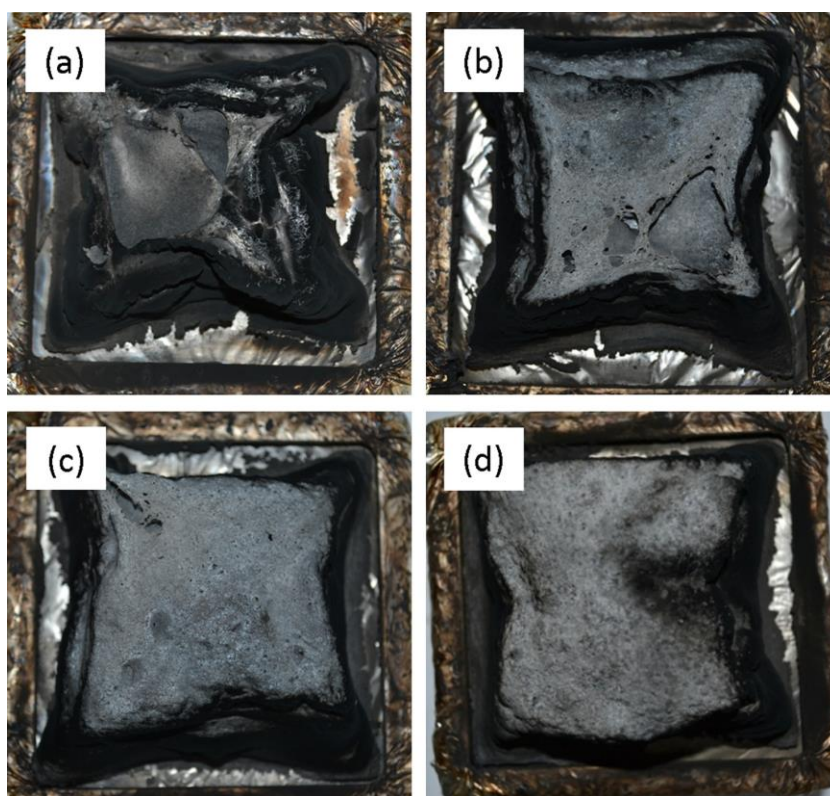
Obr. 3.8 Měření kónické kalorimetrie ( $50 \text{ kW/m}^2$ ) u a) HNT/LLDPE polymerních nanokompozitů; b) HNT/LLDPE/PE-g-MAH/MMA/BA polymerních nanokompozitů, převzato z [213].

Z těchto výsledků je patrné, že zlepšením mezifázové interakce a tím docílení lepší disperze HNT, a to buď pomocí přítomnosti kompatibilizátoru, či modifikováním HNT silanovými sloučeninami, dochází k umocnění oheň retardačních vlastností směsi. Nicméně výsledky také ukazují, že samotné použití HNT nemusí zcela zajišťovat splnění požárních požadavků, které jsou na HFFR polymerní směsi kladeny. Proto je zapotřebí nahlížet na HNT jako na synergickou přísadu oheň retardačního systému, která může zefektivnit mechanismy konvenčních retardérů hoření. Proto v poslední době byly studovány synergické účinky HNT s intumescentními retardéry hoření. Lecouvet [226] ukázal dle výsledků kónické kalorimetrie ( $50 \text{ kW/m}^2$ ; tabulka 3.3), že použitím 3 hm% HNT společně s 17 hm% polyfosfátu amonného

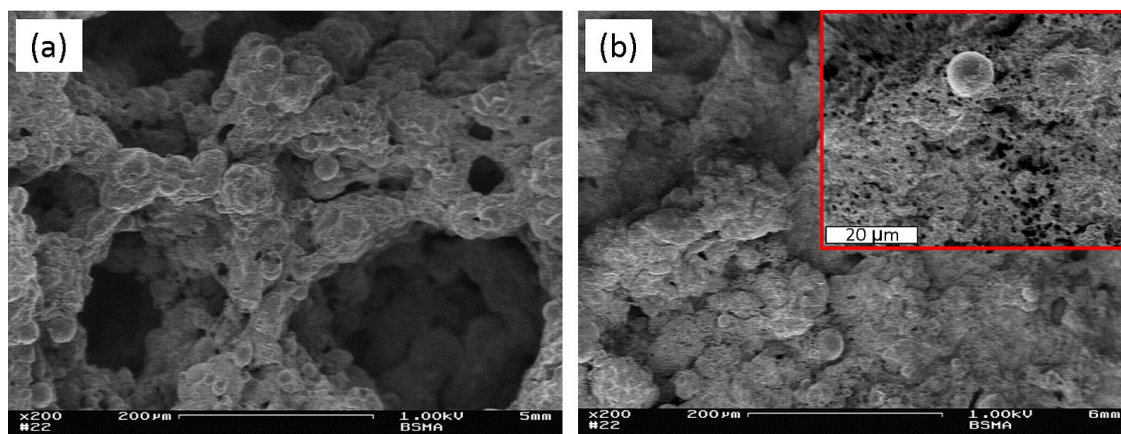
(APP) v PP směsi dochází k výraznému snížení dvou hlavních píků HRR, a to o 30 % a 40 %. Současně také došlo ke zpoždění uvolnění tepla u 2. píku z 530 s na 740 s. I poloviční plnění HNT mělo pozitivní dopad na klasifikaci dle UL-94 z V-1 na V-0. Z výsledků je také patrné, že k tomuto synergismu dochází jen v určitém poměru HNT/APP, a to mezi 1,5 – 3 hm% HNT a 17 – 18,5 hm% APP, kdy nejlepší parametry UL-94 byly zaznamenány při 1,5 hm% plnění HNT. Lecouvet tyto výsledky vysvětluje tím, že HNT přispívají jak svým vlastním mechanismem retardace, tak i jako stavební prvek krusty díky tvorbě Al-O-P vazeb mezi APP a karbonizujícími rezidui vznikajícími během hoření. Díky tomu popelová krusta dosahuje vyšší tepelné stability převyšující 500 °C, vyšší hustoty, homogenity a odolnosti vůči praskání. Všechny tyto faktory ztěžují přenos tepla z plynné fáze hoření do fáze kapalné (obr. 3.9, obr. 3.10).

Tabulka 3.3 Kónická kalorimetrie PP/APP/HNT směsí, převzato z [226]

Formulace směsi	TTI při 25 kW/m <sup>2</sup> (s)	PHHR 1 (kW/m <sup>2</sup> )	PHHR 1 (kW/m <sup>2</sup> )	t PHHR 2 (s)	Residua (hm%)	UL – 94 (-)
PP	45 ± 3	631 ± 21	-	-	0	-
PP + APP 20,0 hm%	36 ± 2	87 ± 13	206 ± 10	530 ± 13	9,5	V-1
PP + APP 19,5 hm% + HNT 0,5 hm%	36 ± 1	127 ± 17	255 ± 15	620 ± 18	9,6	V-1
PP + APP 18,5 hm% + HNT 1,5 hm%	36 ± 3	100 ± 7	204 ± 7	695 ± 10	10,4	V-0
PP + APP 17,0 hm% + HNT 3,0 hm%	37 ± 1	63 ± 7	145 ± 8	740 ± 14	10,9	V-2
Vysvětlivky:	TTI: Čas zapálení		PHHR: Pík míry uvolněného tepla			

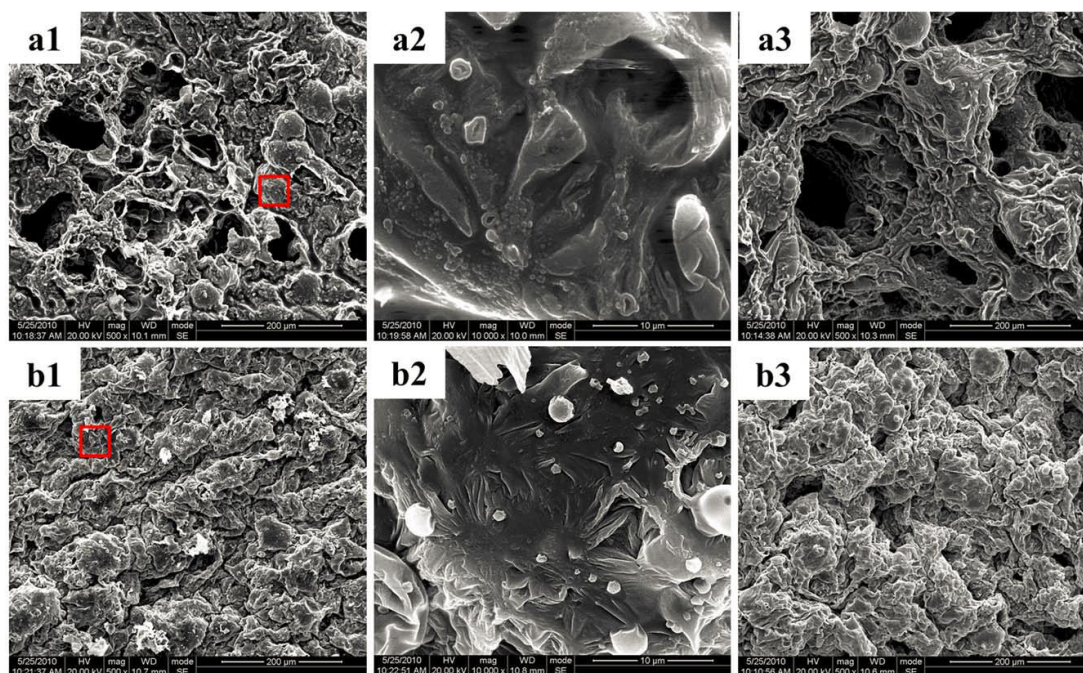


Obr. 3.9 Snímky reziduí po měření na kónické kalorimetrii; a) PP + APP 20 %; b) PP + APP 19,5 % + HNT 0,5 %; c) PP + APP 18,5 % + HNT 1,5 %; PP + APP 20 % + HNT 3 %, převzato z [226].



Obr. 3.10 SEM snímky popelové krusty, zvětšení 200x; a) PP + APP 20%; b) PP + APP 17 % + HNT 3 %; výřez zvětšení 1 000x ukazující kompaktnost popelu za přítomnosti HNT, převzato z [226].

Obdobných výsledků dosáhl i Zhao [227] s LDPE/IFR/HNT polymerními nanokompozity s dvousložkovým intumescentním systémem, který obsahoval polyfosfát amonný a poly(1,3,5-triazin-2-aminoethanol) v poměru 3:1. Nejlepších výsledků kónické kalorimetrie, LOI a UL-94 bylo dosaženo při dávkování 2 hm% HNT a 28 hm% IFR (poměr 1:14). Z jeho závěrů vyplývá, že HNT přispívá převážně mechanickým vyztužením popelové krusty a díky tomu i ke zvýšení tepelné stability krusty. Výsledky také naznačují velmi zajímavý jev, kdy svrchní vrstvy popelové krusty obsahují vyšší koncentrace HNT než oblasti jiné (obr. 3.11). Podobné chování bylo zaznamenáno i v polyolefinových nanokompozitech obsahujících modifikovaný MMT. [228]



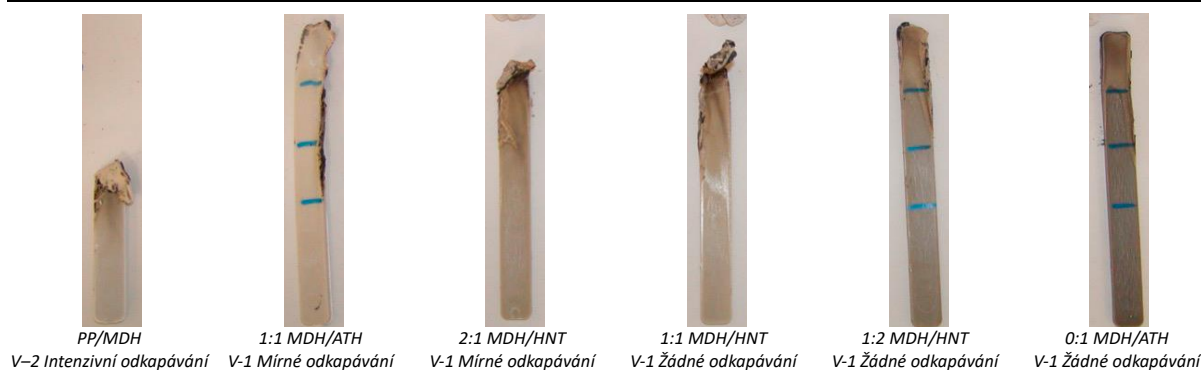
Obr. 3.11 SEM Snímky struktury reziduí po měření na kónické kalorimetrii; a1) LDPE + IFR 30 % vnější povrch (500x), a2) vnější povrch (10 000x), a3) vnitřní struktura (500x); b1) LDPE + IFR 28 % + HNT 2 % vnější povrch (500x), b2) vnější povrch (10 000x), b3) vnitřní struktura (500x), převzato z [227].

Synergické účinky HNT v polyolefinových systémech směsí obsahujících hydroxidy kovů nejsou v odborné literatuře příliš popsány. Na základě dostupných zdrojů [185], [229], [230] HNT může být použit ke zlepšení oheň retardačních účinků v systému směsi, jako např. PP/MDH. Substituce MDH může být až do 50 %, aniž by došlo k horším mechanickým vlastnostem než u systému směsi plněného pouze MDH. HNT mohou současně redukovat odkapávání hořícího materiálu. Tato vlastnost je například vyžadována u vyšších klasifikacích UL-94 nebo dle ČSN EN 50399. Přínos HNT u těchto směsí je nejen ve zlepšení fyzikálních vlastností, ale také se lépe zapracovává do polymerní směsi, než je tomu u MDH. Vliv HNT v takovémto typu systému směsi je k nahlédnutí na následujícím obr. 3.12 a v tabulce 3.4.

Dr. Beyer se v průběhu osobní diskuze s autorem práce zmínil, že dalšího umocnění oheň retardačních účinků v plášťových HFFR směsích obsahujících HNT může být docíleno přidáním LDH nebo o-MMT ve velmi nízkých koncentracích. Synergismus vysvětluje tím, že HNT i tato nano aditiva v průběhu hoření mají tendenci se koncentrovat na povrchu kapalné fáze. Tím zajišťují tvorbu kompaktní krusty a ztěžují efektivnost procesu hoření jak z pohledu fyzikálních, tak i chemických procesů. HNT v tomto případě funguje jako skelet krusty podobně, jako je tomu u systémů HFFR směsí obsahujících nanojíly a CNT. U takového systému směsi je však zapotřebí docílit dostatečné disperze nanočástic jak z pohledu přípravy a procesu výroby, tak i úpravy receptury směsi.

Tabulka 3.4 Mechanické a FR vlastnosti PP/MDH/HNT směsi, převzato z [185]

Komponenta / Sledovaný Parametr	Jednotka	Ref.	Vz. 1	Vz. 2	Vz. 3	Vz. 4	Vz. 5
HNT	hm%	0	0	20	30	40	60
MDH	hm%	0	60	40	30	20	0
PP	hm%	100	40	40	40	40	40
Ohybový modul 1 %	MPa	1 460	2 980	3 220	3 200	3 590	3 840
Pevnost v Ohybu	MPa	44,9	35,4	36,9	36,9	39,1	42,7
Modul pružnosti	MPa	1 030	1 910	1 900	1 970	2 070	2 030
Pevnost v tahu	MPa	35,7	22,4	21,9	22,0	25,2	26,3
Redukce emise kouře	(+/-)	-	++	++	+	+	++
Klasifikace UL – 94	(-)	-	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1



Obr. 3.12 Zkouška hořlavosti UL-94 vertikální test směsí PP/MDH/HNT, 56 hm% úroveň plnění. [229]

## 4 METODY FUNKCIONALIZACE HNT

Jak bylo naznačeno v předchozí kapitole, HNT mají mnoho výhod v oblasti jejich využití v polymerních nanokompozitech. Pro optimalizování výsledných vlastností daných kompozitů je zapotřebí vhodně upravit nanotrúbky tak, aby mezifázové rozhraní mezi stěnou nanotrúbky a polymerem v daném systému bylo co nejplynulejší. V opačném případě může dojít během zatížení polymerního systému obsahujícího HNT k mezifázovému prokluzování, které by mohlo vést naopak ke zhoršení mechanických vlastností. V tomto případě modifikování povrchu HNT má pozitivní vliv na zlepšení mechanických a tepelných vlastností, jelikož dochází k lepší disperzi nanočástic i zlepšení vzájemné kompatibilizace matrice a plniva. Takové vylepšení vzájemné interakce má za následek zlepšení přenosu mechanického namáhání a lepšího přestupu tepla mezi maticí a HNT. Proto u povrchově modifikovaného HNT v nepolárních maticích dochází k nejvýraznější odezvě na změnu fyzikálních vlastností směsi oproti analogickým směsím s nemodifikovanými HNT. [231]

Právě proto se tato kapitola zabývá základními metodami úpravy HNT, a to: *zpracováním surových HNT, kovalentní a nekovalentní funkcionalizací, dále jsou popsány možnosti modifikace dutinky, a také možnosti zvýšení úrovně plnicí kapacity dutinky.*

### 4.1 Zpracování surových Halloysite nanotrúbek

Vytěžené HNT obsahují vždy určité množství nečistot, jako jsou: *křemen, kaolinit, různé druhy živců, perlit a také kovové příměsi.* Metody pro odstranění těchto příměsí jsou založeny na disperzním odstředování a následném sušení koncentrátu. [160], [232], [233] Nejběžnější metoda čištění HNT tedy spočívá v praní HNT v deionizované vodě za stálého míchání. Zastoupení použité vody v suspensi se pohybuje přibližně 10 hm%. Disperze aglomerátů HNT se provádí zahřátím stále míchané suspenze na teplotu 60 °C po dobu 12 hodin. Následně je suspenze centrifugována a výsledný koncentrát HNT je minimálně třikrát propírán v destilované vodě. Takto ošetřené HNT jsou sušeny při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin a následně prosívány pro zajištění uniformity velikosti nanočástic. Pro zvýšení stability HNT ve vodě mohou být dále ošetřeny hexametafosfátem sodným. [160] Zajímavostí je, že v povrchových dolech v Utahu, USA (*Dragon Mine*) jsou k dispozici téměř čisté depozity surových HNT, které prakticky nemusejí být takto ošetřovány a mohou být použity bez nutnosti dodatečného ošetření. [234], [235]

## 4.2 Kovalentní funkcionalizace HNT

Hydroxylové skupiny se vyskytují po celém povrchu HNT, kdy je jejich koncentrace větší ve vnitřní části a na hranách nanotrubky. Na vnějším povrchu HNT je výskyt reaktivních hydroxylových skupin menší. I tak tato místa představují vhodná místa pro vytvoření kovalentních vazeb. Dle dostupných zdrojů [173], [209], [236] může být touto cestou dosaženo snížení polaritu povrchu, nebo může být provedena změna chemického složení povrchu, který by následně mohl obsahovat například uhlovodíky či jiné chemické sloučeniny. Roubování může být provedeno jak na povrchu HNT, tak uvnitř dutinky. Zvláště modifikace dutinky může být užitečná pro aplikace s imobilizovanou sloučeninou či v aplikacích pro postupné uvolňování látek. Kovalentní kompatibilizací povrchu může být zajištěno zlepšení mezifázového rozhraní polymerů i roztoků.

Nejběžnější kovalentní modifikace HNT jsou založené na kondenzaci hydroxylových skupin se silanovými sloučeninami. V následující tabulce 4.1 jsou znázorněny různé typy silanů, které byly použity k přípravě modifikovaných HNT pro polymerní nanokompozity. [231]

Tabulka 4.1 Silanové sloučeniny použité pro modifikaci HNT

	<b>γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan</b> (GPTS) [237]
	<b>(3-Aminopropyl)trimethoxysilan</b> (APS) [238], [239]
	<b>(3-Aminopropyl)triethoxysilan</b> (APTES) [215], [240]
	<b>[3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan</b> (AEAPS) [241]–[243]
	<b>3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát</b> (MAPTS) [244], [245]
	<b>Vinyltrimethoxysilan</b> (VTMS) [246]

Reakční mechanismus je z těchto následujících sloučenin nejlépe popsán u APTES [215]. Z Yuanových závěrů vyplývá, že při modifikování HNT touto sloučeninou dochází nejen k přímému roubování povrchu vnitřního povrchu HNT a ústní dutinky, ale také dochází



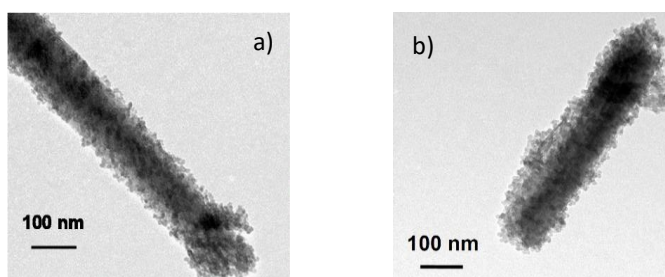
k oligomeraci této látky a díky tomu k postupnému růstu sítě. Pro modifikaci povrchu mohou být použity sloučeniny jako GPTS a MAPTS. Roubování u těchto silanových sloučenin probíhá buď v toluenu nebo v roztoku vody a ethanolu. Z dostupných zdrojů [215], [237], [244] však vyplývá poměrně náročná identifikace míry naroubování těchto sloučenin, jelikož hmotnostní nárůst u takto roubovaných HNT nepřesahuje 5 hm%. Kromě těchto zmíněných metod mohou být silany použity pro další úpravu povrchu, jako například příprava modifikovaných HNT karboxylovou kyselinou (NHT-g-COOH). Při přípravě této modifikace je nejprve povrch NHT naroubován amino skupinami společně s APTES k vytvoření meziprojektu NHT-g-NH<sub>2</sub>. K tomuto meziprojektu je následně přidána kyselina jantarová a dimethylamid kyseliny mravenčí. Po sloučení těchto látek vzniká výsledné NHT-g-COOH. Další možností, jak upravit povrch HNT, je roubování polymerem. Jeden z mechanismů, který je uveden v [247], využívá dvoukrokové metody k vytvoření HNT roubovaných polybutylen adipátem. V prvním kroku dochází ke kondenzaci hydroxylových skupin HNT s difenyl adipátem a v druhém kroku je do reakční směsi přidán 1,4-butandiol, který způsobí růst poly/oligo esterových řetězců. Další možností je volná radikálová polymerizace, kterou je možné naroubovat polymery, jako například PMMA. [231]

### 4.3 Nekovalentní funkcionalizace HNT

Relativně nízká koncentrace hydroxylových skupin na povrchu HNT způsobuje nepříliš uspokojivé výsledky chemického roubování založeného na kovalentní vazbě. Přesto přítomnost kovových atomů, jako je *hliník, železo a některé přechodové kovy s volnými orbitaly*, poskytuje oblasti pro zlepšení mezifázového rozhraní s polymerní fází pomocí mechanismu založeného na elektron transferové interakci. [248] Elektronové donory, jako *2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiofen nebo 2,2-(1,2-ethandiyl-4,1-fenylen)bisbenzoxazol*, byly již použity pro modifikování HNT/PP nanokompozitů s pozitivním vlivem na mechanické i strukturální vlastnosti. [248] Další možností, jak modifikovat povrch HNT, je skrze využití vodíkových vazeb. Vhodnými sloučeninami mohou být například melanin, melanin kyanurát, difenyl guadinin [249] a již v předchozí kapitole zmíněný  $\beta$ -cyklodextrin [216]. Průběh přípravy těchto modifikací je relativně jednoduchý, spočívá pouze ve společném zapracování těchto látek s HNT a polymerem v průběhu míchání směsi v extrudéru. To s sebou přináší mnoho výhod, zejména nízké náklady, při vylepšování vlastností polymerního nanokompozitu. [216][249]

Další možnost modifikace povrchu je pomocí kationtové interakce s vhodnými polymery, jako jsou: *chitosan nebo polyethylenimin*. Tyto polymery vytváří na HNT tenký

povlak, který se váže na negativně nabitý povrch nanotrubičky, a tím tento náboj redukuje. Využití takto modifikovaných HNT je zejména v tvorbě pevné bariéry snižující rychlost uvolnění aktivních látek z dutinky HNT a také jako vhodný kompatibilizátor do nepolárních polymerů.[173], [250], [251] Pro zvýšení bariérových vlastností je možné provést navršení několika vrstev těchto typů polymerů přes sebe. Výsledek takto upravených HNT je k nahlédnutí na následujícím obrázku 4.1. Pomocí tohoto typu bariéry je možné redukovat rychlost uvolnění látek, které mohou být uloženy uvnitř dutinky. V polymerních systémech je tento účinek ještě více umocněn. [173]

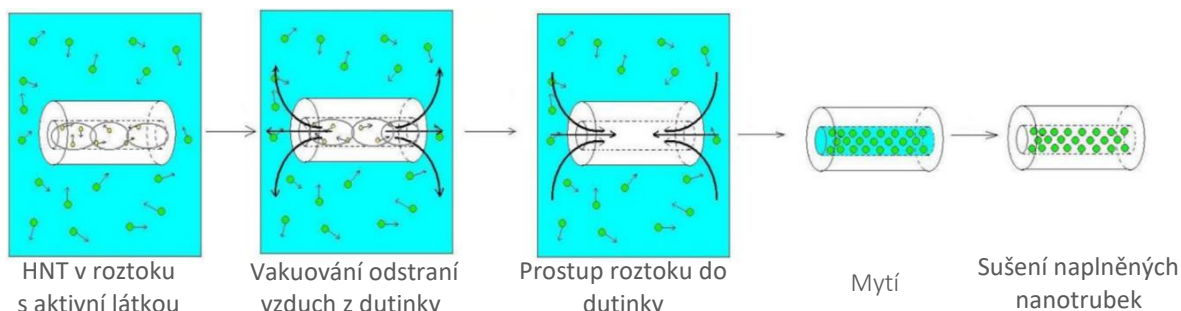


Obr. 4.1 TEM snímky HNT s povlakovou bariérou z polyethyleniminu: a) 3 vrstvy; b) 6 vrstev, převzato z [173].

#### 4.4 Možnosti plnění dutinky aktivními látkami

HNT mohou být využity také jako nanokontejner obsahující aktivní látky, které mohou dodávat další funkce polymerním nanokompozitům. Způsob plnění je relativně jednoduchý a spočívá v následujících krocích, které jsou i schematicky znázorněny na obrázku 4.2:

- 1) HNT jsou nejprve smíchány s vysoce koncentrovaným roztokem obsahujícím aktivní látku. K tomu, aby se látka dobře dostala do dutinky, je zapotřebí nízké viskozity použitého roztoku a současně musí velmi dobře rozpouštět danou látku (ethanol, aceton, toluen, voda).
- 2) Vzniklá suspenze je promíchána a následně vakuována po dobu 10 – 30 minut. Tento krok způsobuje „vytlačení“ vzduchu a současně „natlačení“ roztoku do dutinky. Pro zvýšení úrovně plnění se první dva kroky opakují 3 – 4krát.
- 3) V dalším kroku se suspenze proplachuje, aby byl odstraněn přebytečný koncentrát, a následně je suspenze sušena ve vakuové peci pro odstranění rozpouštědla. [173]

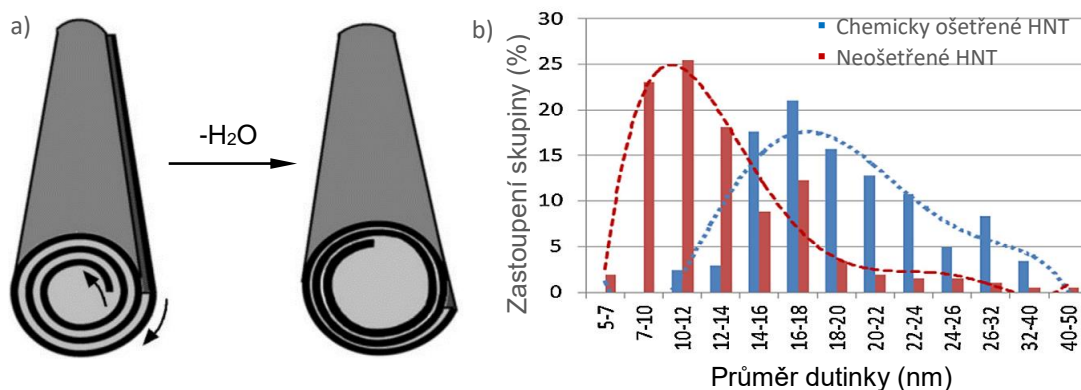


Obr. 4.2 Schéma plnění HNT aktivními látkami pomocí roztoku, převzato z [173].

Dle výsledků Dr. Lvova [173] se plnicí kapacita může pohybovat přibližně kolem 10 – 15 hm% HNT, což je podle jeho předpokladů velmi blízké teoretickým hodnotám plnění HNT o průměru dutinky 15 nm. Gradient koncentrace hraje též významnou roli v průběhu plnění HNT. Vysoká permitivita rozpouštědla napomáhá k ionizaci hydroxylových skupin, a tím zvyšuje úroveň plnění zejména u polárních molekul. I z toho důvodu jsou pro organické sloučeniny vhodnější rychle se odpařující rozpouštědla s nízkou viskozitou.

Další možností je přímé ukotvení chemických sloučenin na povrch dutinky, což může být využito jako bariéra zamezující či zpomalující únik uložené látky. Proto se modifikované HNT jeví jako velmi perspektivní materiál pro čištění vody, znehybnění aktivních látek nebo jejich řízené uvolňování v komplexních systémech. Příkladem pro polymerní nanokompozity mohou být HNT modifikované kyselinou oktadecylfosforovou a plněné hydrofóbním bisfenol-A bis(difenylo)-fosfátem. Kyselina oktadecylfosforová plní funkci zpomalovače uvolňování druhé sloučeniny, kterou je retardér hoření pracující na principu redukce plynné fáze. [231] Nicméně současné experimenty s plněním HNT aktivními látkami jsou převážně zaměřeny na oblast lékařského využití. [173]

Kapacitu dutinky lze zvýšit kompletním vysušením HNT, které způsobí odpaření volně vázané vody v mezivrstvách nanotrubky, rozbalení lumenu a stažení vrstev stěny více k sobě (viz obrázek 4.3 a)). [173] Další možností, jak docílit zvýšení kapacity dutinky, je vystavení HNT v koncertované kyselině sírové (0,5 – 2 mol/l). Mechanismus zvětšení spočívá zejména v reakcích kyseliny sírové a hliníku uvnitř dutinky za vzniku síranu hlinitého a vody. Tato úprava má za následek zvětšení průměru dutinky o 10 – 20 nm, což v důsledku způsobuje navýšení plnicí kapacity na dvojnásobek až trojnásobek původní hodnoty. Specifický povrch se u testovaných vzorků zvýšil z původních 40 na 250 m<sup>2</sup>/g. [231] Na obrázku 4.3 b) je k dispozici histogram, který porovnává rozdělení průměru dutinky před a po chemické úpravě HNT. Skupiny byly vytvořeny z měření průměrů HNT o četnosti 200 pomocí TEM. [252]



Obr. 4.3 a) Vliv dehydratace pomocí konvenčního sušení na morfologii dutinky; b) histogram změny průměru dutinky po chemické úpravě pomocí roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, převzato z [173], [252].

## 5 PERSPEKTIVNÍ SMĚRY VYUŽITÍ HNT V POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITECH

Halloysite nanotrubky mají v současné době velký aplikační (a z toho důvodu) i velký komerční potenciál užití napříč obory. Pokud by byla pozornost zaměřena konkrétně na oblast elektroizolačních materiálů, zejména na polymerní nanokompozity, tak se HNT jeví jako velmi slibné nanoplivo, které může v blízké budoucnosti hrát významnou roli v oblasti úprav vlastností směsí. Je to proto, že HNT se svým chováním v polymerních systémech přibližují CNT. Avšak mezi těmito dvěma materiály je možné identifikovat dva stěžejní rozdíly. Prvním rozdílem je, že HNT jsou přírodním materiálem, a z toho důvodu nevytvářejí potenciální nebezpečí pro životní prostředí, jako je tomu u CNT, u kterých byla potvrzena několika studiemi jejich výrazná toxicita (jak samotných CNT, tak i zplodin vzniklých při výrobě). [253]–[255] CNT jsou navíc schopné v přírodě setrvat po dlouhou dobu a hromadit se v potravním řetězci, což limituje jejich plošnější využití. [253]–[255] Druhým stěžejním rozdílem je cena, která se u HNT pohybuje ve zlomcích promile ceny CNT ( $\approx 3$  \$/kg vs. 10 000 \$/Kg) [173], což předurčuje HNT velmi slibnou budoucnost napříč všemi obory.

Jak bylo naznačeno v předchozích kapitolách, Halloysite nanotrubky je možné v některých případech relativně lehkým způsobem modifikovat a docílit tak zlepšení stávajících funkcí HNT v polymerních systémech. Aktuální úroveň poznání využití HNT je zaměřena na několik následujících oblastí s různou hloubkou získaných poznatků:

- Využití nemodifikovaných HNT v kompatibilních polymerních systémech pro zvýšení termomechanických vlastností a zlepšení schopnosti retardovat oheň. [162]–[169]
- Kompatibilizace povrchu HNT pro zlepšení mezifázového rozhraní, zejména u nepolárních polymerů. Touto úpravou může být dosaženo umocnění účinků HNT na změnu fyzikálních vlastností použitého polymerního systému. [112], [159]–[161], [178], [218], [222]
- Chemické uzavření dutinky buď formou zhoršení průchodnosti dutinky chemickým uzavřením, či pokrytím HNT polymerem plnicím komplexní bariérou. [173], [241], [251]
- Plnění dutinky HNT látkami a metody zvětšení plnicí kapacity. [179], [196], [210], [211]

Jak je patrné i z předešlých kapitol, pokročilými metodami úprav HNT je možné docílit zcela jedinečných vlastností a zajímavých kombinací funkcí. Jedna z perspektivních oblastí je právě poslední zmíněná, tedy využití dutinky. V současné době jsou popsány možnosti využití HNT v oblasti „samoopravy“ mikrotrhlin u epoxidových pryskyřic [232], antikorozi [162], [166], [169], [171] a antioxidační funkce, či antibiotická ochrana u nátěrových hmot. [173] Úroveň poznání je v této oblasti velice nízká. Více publikací [256], [257] je zaměřeno na

chemické uzavření dutinky pro účely transportu či kontrolovaného uvolňování chemických sloučenin, jako jsou léčiva či chemikálie užívané v kosmetickém průmyslu. [256] V závislosti na použité metodě uzavření dutinky se rychlost uvolňování aktivní látky čistě modifikovaných HNT pohybuje v řádech desítek až stovek hodin. Je nutné zde podotknout, že tyto publikace mají za cíl právě postupné uvolňování aktivní látky, a ne její pevné ukotvení. Publikace, které by popisovaly komerční využití uzavření dutinky s velmi pomalou rychlostí uvolňování, zatím nejsou k dispozici. Tyto metody je však možné využít u modifikovaných HNT/polymerních systémů, kdy rychlost uvolňování je prodloužena do řádu jednotek let. [173] Velkého pokroku v této oblasti dosáhl v posledních několika letech Dr. Lvov a jeho tým z *Institute of Micromanufacturing Louisiana Tech University*. [173], [180], [196], [210], [211], [258]

Mimo dostupných metod úprav a popisu mechanismů některých fyzikálních vlastností u HNT/polymerních systémů aktuálně neexistuje mnoho dostupných informací, které by mohly být využity pro vývoj elektroizolačních materiálů. Následující seznam shrnuje prakticky neprobádané oblasti využití HNT, které by pro tento obor mohly být velmi přínosné.

### **Studium vlivu HNT v polymerních nanokompozitech na změnu dielektrických vlastností**

Ačkoli jsou polymery velmi dobrými izolanty, přidáním aditiv se toto chování může dramaticky změnit. V tomto ohledu může dojít ke změnám, jako jsou nárůst relativní permitivity a ztrátového činitele. Též může dojít ke změnám absorpčních a resorpčních charakteristik, ztrátového činitele, či izolačních vlastností. V aplikacích, kde případné HNT polymerní nanokompozity budou napěťově namáhány, bude velmi potřebné provést studii popisující chování těchto směsí při tomto typu zatížení. Zvláště analýza výskytu částečných výbojů u nanokompozitů pro vysokonapěťové aplikace může být přínosná. Je to proto, že strukturální uspořádání HNT může zvýšit citlivost vůči tomuto jevu.

### **Popis chování HNT ve vícesložkových polymerních systémech**

U izolačních materiálů, které jsou používány v kabelových aplikacích, se čím dál častěji využívají vícesložkové systémy směsí, které mohou obsahovat jeden či dva základní polymery, různé druhy stabilizátorů a dále mohou obsahovat RH v různém poměru zastoupení. Právě takové ternární či kvartérní systémy, u kterých spíše převažuje složka RH nežli polymeru samotného, by mohly být vylepšeny pomocí HNT. Přidáním malého množství HNT v jednotkách váhových procent by mohlo být zajištěno zlepšení oheň retardačních vlastností za stále přijatelných mechanických vlastností. Díky tomu by bylo možné redukovat koncentraci RH a navýšit zastoupení polymerní matrice, což by vedlo ve zlepšení mechanických vlastností a také snížení hustoty takovéto směsi.

## **Dlouhodobá stabilita a popis stárnutí nanokompozitů plněných HNT**

Jak bylo naznačeno v podkapitole 2.7, přidáním některých aditiv dochází ke kontaminaci systému kationty kovů a jiných příměsí. Halloysite nanotrubky i po vyčištění obsahují určité stopy příměsí zahrnujících i některé kovy. Proto informace získané ze studia zrychleného tepelného, radiačního, chemického i foto-stárnutí HNT polymerních systémů budou zejména pro aplikace vyžadující dlouhodobou životnost velmi klíčové.

## **Úprava povrchu, který by zajišťoval antioxidační funkci v polymerních systémech**

Metody povrchové úpravy Halloysite nanotrubek jsou poměrně rozmanité (viz kapitola 4). Na takto upravené HNT se mohou dále aplikovat další metody úprav, které otevírají cestu k chemickému navázání sloučenin, které mohou zastávat funkce antioxidantů či scavengerů. Chemické ukotvení těchto sloučenin na stěnu HNT by mohlo významným způsobem prodloužit aktivitu těchto sloučenin, a zamezit tak jejich extrakci z polymerního systému, zejména při provozu materiálu za zvýšených teplot. Mezi perspektivní sloučeniny můžeme řadit již zmíněné: *aminové stabilizátory HALS, AZONORY, či různé radikálově polymerizované benzotriazolové typy UV absorbérů.*[139] Také zde vyvstává otázka, jak velkou měrou se bude odlišovat mechanismus stabilizace založený na difúzi částic (myšleno volné migraci jak radikálu, tak i aktivní látky) a mechanismu stabilizace, založený na migraci radikálu a stacionárně ukotvené aktivní látky.

## **Plnění Halloysite nanotrubek látkami zpomalujícími degradační procesy**

Pro obdobnou funkci by mohly být Halloysite nanotrubky použity jako kontejnery naplněné právě antioxidačními, či fotooxidačními látkami nebo látkami schopnými odchyťovat radikálové komponenty. V tomto případě by uložené látky nebyly trvale ukotveny v dutince polymeru, ale byly by postupně uvolňovány do systému směsi. Tento přístup by mohl být užitečný zejména pro nízkomolekulární AOX, které mají vyšší tendenci se před svým vyčerpáním vyextrahovat ze systému směsi. Toto použití HNT by také mohlo zajistit zvýšení nezávislosti výsledných fyzikálních vlastností směsi na velikosti plnění antioxidačními látkami u vysokoplňných HFFR systémů, u kterých po překročení kritické hodnoty plnění i malé zvýšení koncentrace dalšími aditivami negativně působí na výsledné mechanické vlastnosti. Takovýmto způsobem by bylo možné využít nejen oheň retardační vlastnosti nanoplňiva, ale i jeho volný objem. Další možnosti, které se v tomto směru naskýtají, jsou možnost postupného plnění dutinky různými látkami nebo tvorba směsi obsahující různě plněné frakce HNT k docílení optimální stabilizace směsi bez vedlejších účinků vzájemné interakce během zpracování polymerního nanokompozitu. Též se otevírá možnost inhibovat radiační degradační

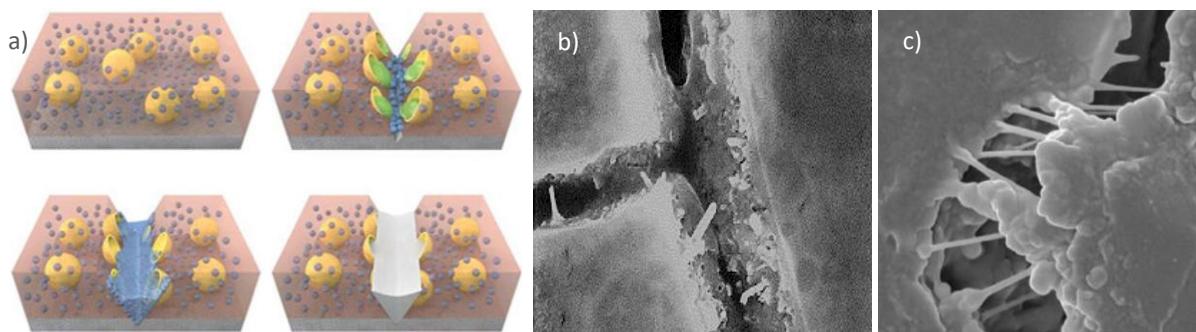
procesy pomocí postupného uvolňování aktivních látek (například polyfenolů).

### Využití HNT za účelem stabilizace mikrotrhlin v polymerním systému

V průběhu výroby, zpracování a manipulace s elektroizolačními materiály dochází v jejich struktuře k tvorbě většího či menšího množství mikrotrhlin. Proto další velmi zajímavou oblastí, avšak vědeckou obcí ne příliš popsanou, se jeví využití modifikovaných HNT jako nosičů tzv. „samoopravných“ látek. [173], [259] Tyto modifikace by mohly provádět v polymerních systémech následující funkce. Jedna z prvních možností, která se v této oblasti využití HNT naskýtá, je chemické vyztužení vzniklé mikrotrhliny pomocí látek uložených uvnitř dutinky HNT. Po prasknutí HNT by došlo k vylití aktivní látky, která by danou dutinku dodatečně vyztužila. Druhá možnost vychází z podobných úvah jako předcházející návrh využití. HNT by v tomto případě nebyly naplněné zpevňovací látkou, nýbrž látkami schopnými velmi efektivně stabilizovat dutinku a zpomalit tak degradační procesy. Předpoklad je takový, že oblasti mikrotrhlin mají obecně horší stabilitu a snadněji podléhají energetickému namáhání než samotný polymer. Lze tedy předpokládat, že v prasklinách nanokompozitu může být očekávána zvýšená koncentrace radikálů.

Obě varianty využití HNT by mohlo vést ke zpomalení degradačních procesů a zlepšení mechanických charakteristik, zvláště pak u dlouhodobě mechanicky zatěžovaných polymerů. Mechanismus stabilizace mikrotrhliny vylitím aktivní látky a reálný pohled na výsledek tohoto mechanismu je k nahlédnutí na následujícím obrázku 5.1

Z předešlého výčtu směrů využití HNT může být usuzováno, že se tento materiál jeví jako velice nadějný pro budoucí aplikace a v některých ohledech může být považován jako ideální aditivum s primární či sekundární funkcí pro přípravu a výrobu nanokompozitních materiálů. Avšak je nutné, i přes nízkou cenu HNT, zohlednit ekonomické pozadí a míru nákladnosti jednotlivých směrů využití HNT. Proto technologická i ekonomická náročnost jednotlivých směrů bude přímo určovat, který z těchto způsobů nalezne reálné aplikační využití.



Obr. 5.1 a) Mechanismus stabilizace mikrotrhliny vylitím aktivní látky z dutinky kapsule [260]; b) SEM snímek zachycující tento mechanismus na reálné mikrotrhlině v polymerní nátěrové hmotě; c) detailní záběr zpevnění mikrotrhliny po vytvrzení aktivní látky. [261]

## 6 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

I přes narůstající povědomí o možnostech využití HNT vědeckou komunitou je jejich průmyslové využití stále minimální. V případě polymerních systémů byly v předchozí kapitole nastíněny perspektivní směry využití tohoto nanoplňiva, které mají dle autora zajímavý vědecký i komerční potenciál. Avšak pokrytí všech těchto oblastí by svojí rozsáhlostí mohlo vydat na několik disertačních prací. Proto je v rámci této disertační práce pozornost zaměřena zejména na možnosti využití HNT při návrhu polymerního nanokompozitu, který by mohl být svými vlastnostmi vhodný pro užití v nízkonapěťových silových LFHC kabelech určených pro stavebnictví, na které jsou kladeny vysoké požadavky na požární bezpečnost, a to nejen díky novým regulacím. Na základě předložené rešerše je stanoven předpoklad pozitivního vlivu tohoto nanoplňiva na oheň retardační a do určité míry i na termomechanické vlastnosti zamýšleného polymerního nanokompozitu. Avšak neznámými faktory jsou: *vliv HNT na dielektrické a reologické vlastnosti, či optimální míra dávkování a náročnost zpracování*, které jsou odbornou komunitou málo zdokumentované.

Tyto vlastnosti jsou z pohledu zamýšlené aplikace klíčové. Proto, i s ohledem na instrumentální vybavení, které je autorovi k dispozici, reálné možnosti využití výsledků v praxi a postavení případného základního kamene pro další výzkum, jsou cíle stanoveny tak, aby zodpověděly fundamentální otázky týkající se nejen těchto neznámých faktorů vlivu HNT v konceptech kabelových polymerních směsí:

- 1. Provést výrobu modelových polymerních nanokompozitů na bázi LLDPE obsahujících HNT a realizovat komplexní popis vlivu nanoplňiva na změnu fyzikálních vlastností zkoumaných směsí se zaměřením na dielektrické vlastnosti.***
- 2. Na základě výsledků bodu 1 navrhnout matici formulací směsí vícesložkových polymerních systémů s vysokým obsahem ATH, které jsou vhodné pro plášťovou aplikaci, a provést jejich výrobu pomocí dvoušnekového hnětače.***
- 3. Interpretovat výsledky vícesložkových polymerních směsí a optimalizovat recepturu s nejlepšími výsledky fyzikálních vlastností pro hnětací ko-kneader technologii.***
- 4. Optimalizovanou recepturu porovnat s komerčně používaným řešením pro danou aplikaci.***

Spolu se stanovenými cíli práce byla také provedena definice oblastí, které se úzce týkají dané problematiky, ale jsou vyčleněny z oblasti zájmu této práce:

- a) In-situ funkcionalizace nanoplňiva v průběhu kompaundace polymerních nanokompozitů.*
- b) Výrobní zkoušky prototypu směsi v průmyslovém měřítku.*
- c) Zkušební výroba kabelů obsahujících prototyp směsi.*



## 7 POPIS EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI, METODIKA ŘEŠENÍ

K naplnění definovaných cílů disertační práce byla experimentální část rozdělena do tří etap experimentů. Celé praktické části však předcházela přípravná část, která byla zaměřena zejména na studium problematiky a vypracování rešerší pokrývajících oblasti patentových ochran v daném odvětví a oblasti oheň retardace polymerních nanokompozitů obsahujících různé typy nanoplňiv. Konkrétně se jednalo o následující oblasti:

- *Rešerše patentů, které jsou vlastněné společnostmi:  
Kabelwerk Eupen AG a Applied Minerals, Inc.*
- *Rešerše patentů, u kterých byl uveden autor Dr. Yuri Lvov z Institute of Micromanufacturing Louisiana Tech University.*
- *Publikační rešerše pokrývající oblast využití HNT a dalších perspektivních nanoplňiv, jako například modifikovaného montmorillonitu, CNT v oblasti oheň retardačních vlastností polymerních nanokompozitů.*
- *Tři publikační rešerše, kde klíčovými autory publikací byli tito vědečtí pracovníci:  
Dr. Günter Beyer, Dr. Mingliang Du, Dr. Yuri Lvov, Dr. Rudolf Pfändner.*
- *Rešerše problematiky CPR se zaměřením na kabelovou techniku.*

Výstupy těchto rešerší byly základem pro tvorbu teoretické části práce, pomohly postavit základní předpoklady využití HNT, a také byla definována cílová aplikace, u které by nedocházelo ke konfliktu s již existující ochranou duševního vlastnictví. Současně byly identifikovány oblasti vědeckého zájmu pro první etapu experimentu, které jsou vědeckou obcí málo popsáné, a týkají se oblasti zamýšlené aplikace využití HNT, tedy oheň retardační bezhalogenové polymerní materiály určené pro nízkonapěťové kabely. Z rešerší patentových ochran bylo zjištěno, že problematika oheň retardačních materiálů je chráněná zejména pro polymerní nanokompozity obsahující nanojíly či uhlíkové nanotrubky, nikoli však HNT. Příkladem mohou být patenty společnosti Kabelwerk Eupen AG [205]–[207], kde působí Dr. Beyer. Tyto patenty pokrývají oblast využití CNT a MMT v HFFR kabelových směsích. Tato nanoplňiva jsou široce popsána i ve vědecké literatuře. Toto tvrzení může být opřeno o celkový počet uveřejněných publikací mezi lety 2012 – 2018 čítající přes 68 700 publikací zabývajících se problematikou CNT a přes 8 900 publikací zaměřených na oblast využití MMT (dle databáze SCOPUS). Naopak množství uveřejněných publikací zabývajících se problematikou HNT je v porovnání s těmito počty poměrně malý, čítající celkem 1 316 článků. Během této přípravné části byl také vybrán dodavatel nanoplňiva, a to společnost Applied

Minerals, Inc. První analýzy<sup>9</sup> byly zaměřeny na samotné nanoplňivo, a to jak s povrchovou úpravou, tak i typu bez povrchové úpravy. Na základě prvních orientačních výsledků byl pro další etapy experimentu zvolen typ HNT s povrchovou úpravou, který byl dodavatelem tohoto nanoplňiva připraven. Tyto dílčí výsledky byly prezentovány v následujících článcích:

- *Dielectric analysis of Halloysite nanotubes LLDPE nanocomposite compounds [7]*
- *Polarization of LLDPE/HNT and LDPE/HNT Blends in AC Electric Field [9]*
- *Influence of Halloysite nanotubes in low-density polyethylene on electric polarization [13]*
- *Hodnocení vlivu HNT v LLDPE matrici na chování materiálu v teplotním a elektrickém poli [14]*
- *Porovnání dielektrických vlastností nanoplňiva HNT a nanokompozitu LLDPE/HNT [16]*

V první etapě experimentu byla provedena výroba modelových termoplastických receptur s různou mírou plnění zvoleného nanoplňiva. Volba polymerní matrice a aditiv ve formulacích byla stanovena tak, aby se svou kompozicí přibližovala běžně používaným termoplastickým izolačním směsím v kabelech. Tato část experimentu byla více zaměřena na vědecký přínos této práce a měla za cíl celkový popis vlivu změny koncentrace Halloysite nanotrubeček na výsledné fyzikální vlastnosti polymerního nanokompozitu a míru dosažené disperze. K tomu byly provedeny následující dílčí experimenty:

#### **Analýza disperze použitého nanoplňiva v navržených nanokompozitech**

Cílem tohoto dílčího experimentu bylo stanovit míru homogenity a disperze, a také kvantifikovat koncentraci aglomerátů ve vyrobených polymerních nanokompozitech. Pro tyto účely byly použity následující měřicí techniky: *rentgenová difraktometrie, optická, fluorescenční a elektronová mikroskopie.*

#### **Analýza termických a reologických vlastností směsí**

Tento experiment měl za cíl vyhodnotit vliv použitého nanoplňiva během tepelného namáhání, a také zhodnotit vliv nanoplňiva na tokové chování modelových receptur, a to pomocí: *diferenční skenovací kalorimetrie, simultánní termické analýzy TGA/DSC a rotačním reometrem.* Výstupem této části experimentu bylo stanovit koncentraci nanoplňiva, které vykazuje nejnižší míru uvolněného tepla během termooxidační reakce a současně příliš neovlivňuje ostatní zkoumané parametry, jako například: *indukční dobu oxidace či viskozitu taveniny.*

---

<sup>9</sup> V rámci měření samotných nanoplňiv byly použity následující metody: FTIR, BDS, TGA/DSC, DSC. Tyto výstupy jsou v práci použité pouze v případech nutnosti potvrdit závěry z naměřených výsledků modelových směsí.

### **Analýza dielektrických vlastností studovaných směsí**

Tato část experimentu měla za cíl zhodnotit vliv použitého nanoplňiva na změnu dielektrických vlastností v navržených recepturách a porovnat zjištěné výsledky s požadavky na elektroizolační vlastnosti kabelových směsí dle příslušných norem. Pro tyto účely byla navržena matice měření ke stanovení vnitřní rezistivity, polarizačních indexů ve stejnosměrném poli a elektrické pevnosti ve střídavém poli. Také bylo provedeno hodnocení dielektrických vlastností navržených směsí pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie.

### **Analýza mechanických vlastností experimentálních směsí**

Tento dílčí experiment měl za cíl zhodnotit vliv změny úrovně koncentrace nanoplňiva na výsledné mechanické charakteristiky navržených polymerních nanokompozitů.

V druhé etapě experimentu byly využity poznatky získané ze studie modelových polymerních nanokompozitů první etapy a navržena matice formulací směsí obsahujících zkoumané nanoplňivo a také vysoké procento zastoupení anorganického retardéru hoření. Tato část experimentu měla za cíl využít získané vědecké poznatky první etapy experimentu v návrhu prototypu směsi použitelného pro průmyslovou praxi. Pro tyto účely navržené koncepty formulací vycházely z komerčně prodávané plášt'ové směsi určené pro LFHC kabely. Tento referenční materiál je používán v bezhalogenových oheň retardacích kabelech určených pro přenos silové elektřiny do napětí 1 kV s konstrukcí: *I-CXKE-R a I-CXKE-V*. Navržené formulace směsí včetně referenčního materiálu byly hodnoceny pomocí matice fyzikálních parametrů, kterými jsou: *index toku, hustota, sypaná hmotnost, tvrdost pomocí metod Shore A/D, vlhkost pomocí Karl Fisherovy metody, procentuální zastoupení těkavých podílů, tažnost a pevnost při přetržení před a po krátkodobém stárnutí 168 h při teplotě 90 °C, teplota tání a krystalizace, procentuální zastoupení popele po spálení vzorku v oxidující atmosféře při teplotě 800 °C, teploty při 5-10-15% hmotnostním úbytku materiálu pomocí termogravimetrické analýzy, indukční doba oxidace, limitní kyslíkové číslo a hořlavost dle klasifikace UL – 94*. Na základě hodnocení výsledků chování směsí při kompaundaci a během zkušební extruze strun byla identifikována směs určená pro další, třetí etapu experimentu.

V závěrečné třetí etapě experimentu byla provedena optimalizace vybrané receptury pro ko-kneader kompaundační technologii. Modifikované verze vybrané formulace byly hodnoceny stejnou testovací maticí, která byla použita pro druhou etapu experimentu. Na základě výsledků byla vybrána receptura s nejlepšími parametry a provedena komparace s referenční, a rovněž s konkurenční směsí, která je užívána ve stejných typech kabelů splňujících třídu reakce na oheň B2<sub>ca</sub> pomocí základních fyzikálních veličin a testů hořlavosti.

První etapa experimentů byla provedena na Katedře technologií a měření a také ve společnosti KABELOVNA KABEX a. s., kde téma disertační práce původně vzniklo. Tato společnost, zejména v počátcích autorovy výzkumné činnosti zajišťovala finanční i instrumentální podporu pro provedení experimentů. Bohužel v roce 2015 byla ukončena ve společnosti KABELOVNA KABEX a. s. činnost divize kompaundů, a společnost tak ztratila zájem nadále pokračovat ve spolupráci v rámci tohoto výzkumu. Z toho důvodu bylo dokončení disertační práce provedeno až pod záštitou společnosti SILON s.r.o., ve které autor působí, a to formou kapitalizace interního projektu zabývajícího se problematikou vysokoplňných polymerních nanokompozitů ve výši 500 000 Kč, umožnění využití kapacit laboratorního vybavení, laboratorních i výrobních linek a také v zajištění nákupu potřebných surovin a chemického vybavení.

Kromě spolupráce s těmito třemi subjekty byla pro realizaci dílčích částí experimentu iniciována spolupráce i s následujícími subjekty:

- **Oddělení zpracování polymerů, Ústav makromolekulární chemie Akademie věd ČR**

Toto pracoviště, které je pod vedením Ing. Zdeňka Kruliše, CSc., bylo nápomocné zejména v první etapě experimentů, a to formou konzultací, a také v zajištění výroby modelových polymerních směsí.

- **Nové technologie – výzkumné centrum, Západočeská univerzita v Plzni**

Tento výzkumný ústav disponuje pestrou škálou přístrojového vybavení využívaného pro pokročilou analýzu materiálů. Na tomto pracovišti byly využity kapacity rentgenové difraktometrie a elektronové mikroskopie. Tyto činnosti byly prováděny pod vedením doc. RNDr. Pavola Šutty, Ph.D.

- **PRAKAB PRAŽSKÁ KABELOVNA, s.r.o.**

Pronájem laboratorní kompaundační linky Buss MX 30, na které autor práce prováděl výrobu a testy zpracovatelnosti prototypů směsí třetí etapy experimentu. Tento laboratorní hnětač je svou konfigurací totožný s výrobní linkou Buss MX 105, kterou má ve svém portfoliu společnost SILON s.r.o.

## 8 PRVNÍ ETAPA EXPERIMENTU

Jak bylo uvedeno v kapitole 7, cílem této první etapy je komplexně zhodnotit použitelnost Halloysite nanotrubeček v izolačních termoplastických recepturách, identifikovat trendy spojené se změnou koncentrace nanoplňiva a stanovit optimální míru plnění zajišťující dostatečnou disperzi nanoplňiva v navržených polymerních systémech. Volba formulace směsi vycházela z termoplastických kabelových izolačních směsí, které vyhovují požadavkům na typ směsi TI 6 a TI 7 dle ČSN EN 50363-7 [262]. Tento přístup byl zvolen proto, že TI 6 a TI 7 systémy směsí jsou velmi jednoduché a nevyžadují síťování. Toto zjednodušení systémů poskytuje ideální model pro tvorbu závěrů chování roubovaného typu HNT v použitém polymerním systému, jelikož je studován pouze vliv nanoplňiva na polymerní matici. Takto navržený koncept poskytuje nejen potřebná data pro druhou fázi experimentu, ale získané výsledky lze využít i pro případné komerční nasazení obdobné receptury použitelné jako termoplastický izolační systém v kabelové aplikaci.

Pro účely experimentu byly navrženy receptury obsahující různé zastoupení studovaného nanoplňiva o nízkých koncentracích a vyrobené polymerní nanokompozity byly podrobeny zkouškám zabývajícím se: *disperzí nanoplňiva, vlivem nanoplňiva na termické, reologické, dielektrické a mechanické vlastnosti studovaných polymerních nanokompozitů*<sup>10</sup>.

Na základě teoretické rešerše byly před samotným experimentem postaveny následující předpoklady, které bylo zapotřebí ověřit:

- 1) *V navržených polymerních nanokompozitech lze očekávat zhoršenou disperzi nanoplňiva, a to zejména při vyšších koncentracích.*
- 2) *V případě výskytu minimálního zastoupení aglomerátů ve studovaných polymerních nanokompozitech lze předpokládat pozitivní vliv nanoplňiva na výsledné mechanické vlastnosti.*
- 3) *Se zvyšující se koncentrací nanoplňiva lze očekávat zhoršené tokové vlastnosti díky velkému objemu imobilizovaného polymeru v mezifázovém rozhraní.*
- 4) *Přítomností nanoplňiva může být zvýšena schopnost oheň retardace systému směsi.*
- 5) *Vliv nanoplňiva na dielektrické vlastnosti v polymerních kompozitech není vědeckou obcí detailně prostudován. Pro účely aplikace je zapotřebí tuto oblast podrobněji popsat.*

---

<sup>10</sup> Zvolený diagnostický systém je natolik velký, že by jeho vyčlenění do samostatné podkapitoly vytvářelo určitou nekonzistentnost toku informací. Proto popis jednotlivých metod spolu s jejich teoretickým základem předchází diskuzi dílčích výsledků. Stejný postup je zvolen i v dalších částech experimentu.

## 8.1 Popis polymerních nanokompozitů a jejich příprava

Pro experiment byly použity povrchově modifikované Halloysite nanotrúbky pomocí (3-Aminopropyl)triethoxysilanu (HNT-g-APTES), které byly dodány společností Applied Minerals, Inc. Dle výrobce tento typ nanoplňiva obsahuje 0,3 hm% kovových nečistot se zastoupením FeO(OH) substituujících AlOH skupiny v mřížce HNT. Nanoplňivo bylo včleněno do modelových směsí s koncentrací 0, 1, 3 a 7 hm% s užitím polymerní matrice ExxonMobil™ LLDPE LL 1004 YB Wire & Cable (dále jen ExxonMobil 1004YB, výrobcem tepelně stabilizovaný typ polymeru). Důvod užití této matrice byl zejména v jejím častém užívání ve formulacích směsí používaných v kabelovém průmyslu, a to jak pro izolační, tak i plášťové systémy. K přiblížení formulací polymerních nanokompozitů k reálným kabelovým směsím byl do navržené matice vzorků také přidán stabilizační balíček, který byl nesen na nestabilizovaném LLDPE typ INEOS BPD 3669 s obsahem antioxidantů Naugard 445, Irganox 1010 a Irganox MD 1024. Příprava stabilizačního balíčku byla provedena na hnětacím zařízení Buss MX 105 v průmyslovém měřítku. Popis jednotlivých komponent a formulace modelových polymerních nanokompozitů je k nahlédnutí v následujících tabulkách 8.1 – 8.3.

Tabulka 8.1 Popis základních vlastností použitých polymerů [64]

Polymerní matrice	MFI (190 °C/2,16 kg)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_{(Fb)}$ (Mpa)	$\epsilon_{(Fb)}$ (%)	AOX typ (Cas)	AOX $M_w$ (-)	AOX koncentrace (ppm)
ExxonMobil 1004YB	2,8	0,918	14	690	2082-79-3	530	1 200 – 1 800
					26523-78-4	689	1 200 – 1 800
INEOS BPD 3669	3,3	0,926	28	500	-	-	-

Tabulka 8.2 Popis základních vlastností použitých stabilizátorů [64]

Stabilizátor	Cas	$M_w$	Popis
Naugard 445	10081-67-1	406	Tepelný stabilizátor na bázi aromatického aminu
Irganox 1010	6683-19-8	1178	Fenolový AOX používaný při dlouhodobém tepelném namáhání
Irganox MD 1024	32687-78-8	553	Fenolový antioxidant a deaktivátor kovů

Tabulka 8.3 Formulace modelových polymerních nanokompozitů

Formulace směsi		Směs 1%		Směs 3%		Směs 7%		Směs S		Reference	
		hm%	V%	hm%	V%	hm%	V%	hm%	V%	hm%	V%
ExxonMobil LLDPE 1004 YB		94	94,7	92	93,9	88	92,2	95	95,1	100	100
HNT-g-APTES		1,0	0,37	3,0	1,12	7,0	2,68	0	0	0	0
Stabilizační balíček	Ineos BPD 3669 96,0 hm%	5,0	4,96	5,0	5,02	5,0	5,15	5,0	4,92	0	0
	Naugard 445 1,0 hm%										
	Irganox 1010 1,0 hm%										
	Irganox MD 1024 2,0 hm%										

Směsi vzorků byly připraveny ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR pod záštitou Ing. Zdeňka Kruliše, CSc. Příprava vzorků probíhala mícháním taveniny v laboratorním hnětači Brabender W 50 EHT (obsah komory 50 cm<sup>3</sup>) a plastografu Brabender PLE 651. Směsi byly míchány při teplotě komory hnětače 190 °C a 60 ot./min po dobu 10 minut. Bezprostředně po zamíchání byla tavenina materiálu vyjmuta z hnětače, vložena do distančního rámečku a lisována v laboratorním lisu při teplotě 200 °C po dobu 2 minut (1 min předlisování při přítlaku 50 kN, 1 min lisování za plného tlaku 100 kN) do tvaru desky o rozměrech 100 × 100 × 2 mm. Po 2 minutách lisování byla forma vložena do studeného lisu a za stejného přítlaku chlazena na 40 °C. Z desek o tloušťce 2 mm byly následně lisováním připraveny folie o tloušťce 0,25 – 0,29 mm, kdy přířez desky byl vložen do distančního rámečku a rozlisován při 200 °C po dobu 2 minut (1 min předlisování při přítlaku 50 kN, 1 min lisování za plného tlaku 100 kN). Po 2 minutách lisování byla forma vložena do studeného lisu a za stejného přítlaku (50 kN) chlazena na 40 °C.

## 8.2 Hodnocení disperze HNT-g-APTES v testovaných nanokompozitech

Analýza disperze nanočástic v polymerních nanokompozitech je ve vědecké literatuře velmi opomíjené téma a často je hodnocení tohoto parametru opřeno o nepřímé důkazy, které nemusí vždy vést k věrohodným závěrům. Přitom úroveň kvality disperze ovlivňuje převážnou část fyzikálních vlastností polymerních nanokompozitů. Pro přesnou interpretaci celé matice experimentu je nutné tento parametr kvantifikovat. Pro tyto účely byla použita kombinace metod: *rentgenové difraktometrie (XDR) a analýzy snímků optické a elektronové mikroskopie.*

### 8.2.1 Teoretický základ a popis metody XDR

XDR umožňuje charakterizovat strukturu materiálu v rozlišení desetin až stovek nanometrů a je velmi často užívaným nástrojem pro stanovení délky vazeb, uspořádání atomů ve struktuře či určení rozměrů nadmolekulárních útvarů, jako jsou lamely nebo krystalinity. Pro tyto účely bylo provedeno měření experimentálních vzorků polymerních nanokompozitů ve formě filmu o velikosti 10 x 10 mm na automatickém práškovém rentgenovém difraktometru Panalytical X'Pert Pro. Přístroj využívá měděnou RTG lampu ( $K\alpha_1 = 0,1540598$  nm, 40 kV, 30 mA) a polovodičový, ultra-rychlý detektor *PIXcel* s vysokou rozlišovací schopností. Pro měření byla použita symetrická Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ) geometrie. Naměřené difrakční záznamy byly pro vyhodnocení vyrovnány křivkami typu Pearson VII, které nejlépe popisují profil reálně naměřených difrakčních linií. Na vzorcích byla provedena kvalitativní fázová

analýza (identifikace fází). Dále byl proveden výpočet velikosti krystalitů a mikrodeformací použitého plniva. Parametry získané proložení naměřeného záznamu křivkami Pearson VII pak byly dosazeny do předpisu pro Voigtovu funkci, která je konvolucí Gaussovy a Cauchyho křivky. Poté byla vypočítána integrální šířka měřené linie dle následujícího vztahu:

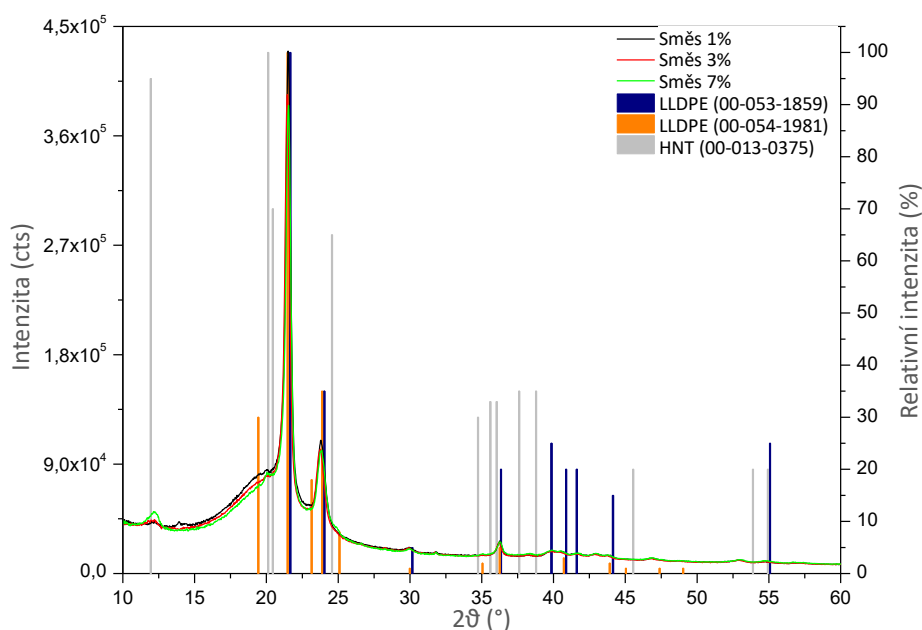
$$\beta = \frac{A}{I_0} \quad (27)$$

Kde:  $\beta$  je integrální šířka,  $A$  je plocha pod difrakční linií a  $I_0$  je intenzita této linie. Pak lze dekonvolucí získat jednotlivé integrální šířky Cauchyho a Gaussovy složky, které lze následně dosadit do předpisu fyzikálního rozšíření (28; 29). Plocha pod měřenou difrakční linií je extrémně důležitá, protože reprezentuje množství fáze, které ji generuje, a tím výrazně ovlivňuje přesnost výpočtu. Fyzikální rozšíření způsobené mikrodeformacemi je Gaussova typu, zatímco fyzikální rozšíření způsobené malými rozměry krystalitů je Cauchyho typu. Pro velikost krystalitů a mikrodeformace platí:

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_C^f \times \cos(\vartheta)} \quad \langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G^f}{4 \times \tan(\vartheta)} \quad (28; 29)$$

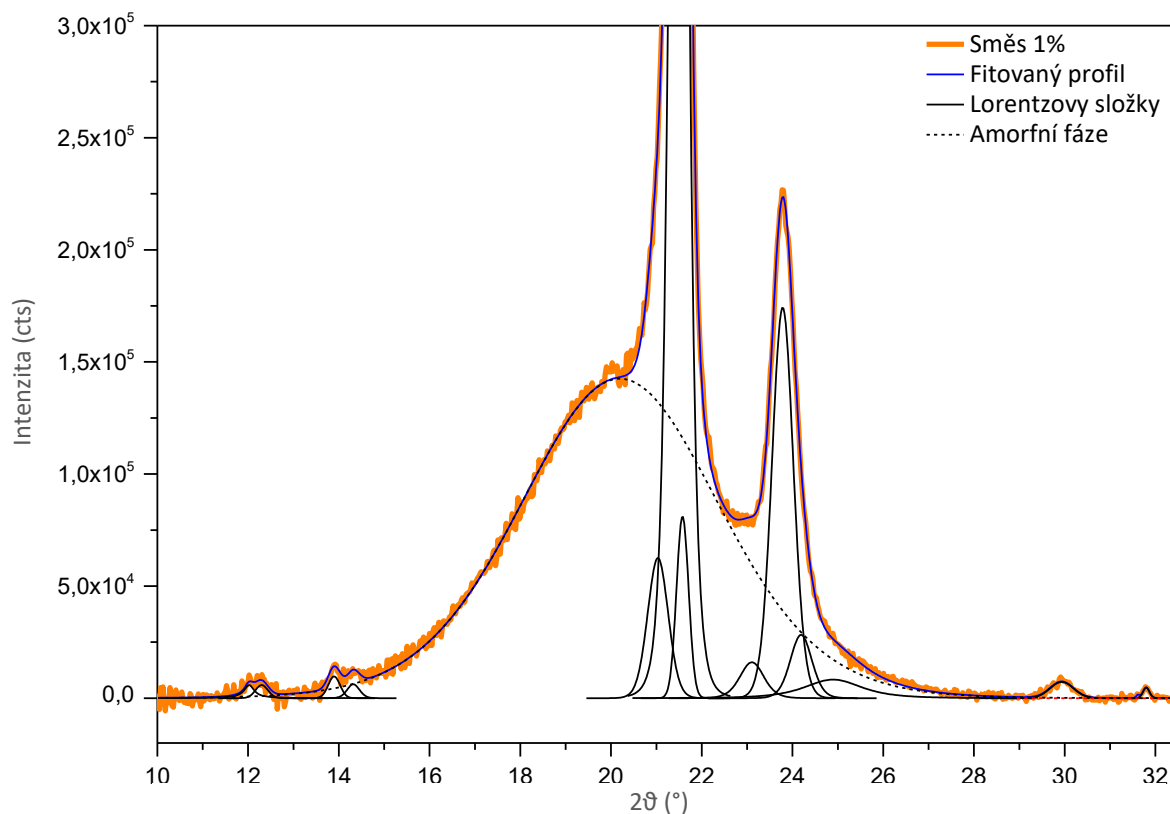
Kde:  $\langle \varepsilon \rangle$  je střední mikrodeformace,  $\beta_G^f$  je integrální šířka Gaussovy složky fyzikálního rozšíření profilu difrakční linie a  $\vartheta$  je Braggův úhel,  $\langle D \rangle$  je střední velikost krystalitů a  $\beta_C^f$  je integrální šířka Cauchyho složky fyzikálního rozšíření profilu difrakční linie.

Difraktogramy polymerních nanokompozitů včetně identifikovaných fází jsou k dispozici na následujícím obrázku 8.1. Vyrovnané naměřené difraktogramy s nafitovanými křivkami jsou k nahlédnutí na obrázcích 8.2, 8.3 a také v příloze na obrázcích P.1 – P.18.

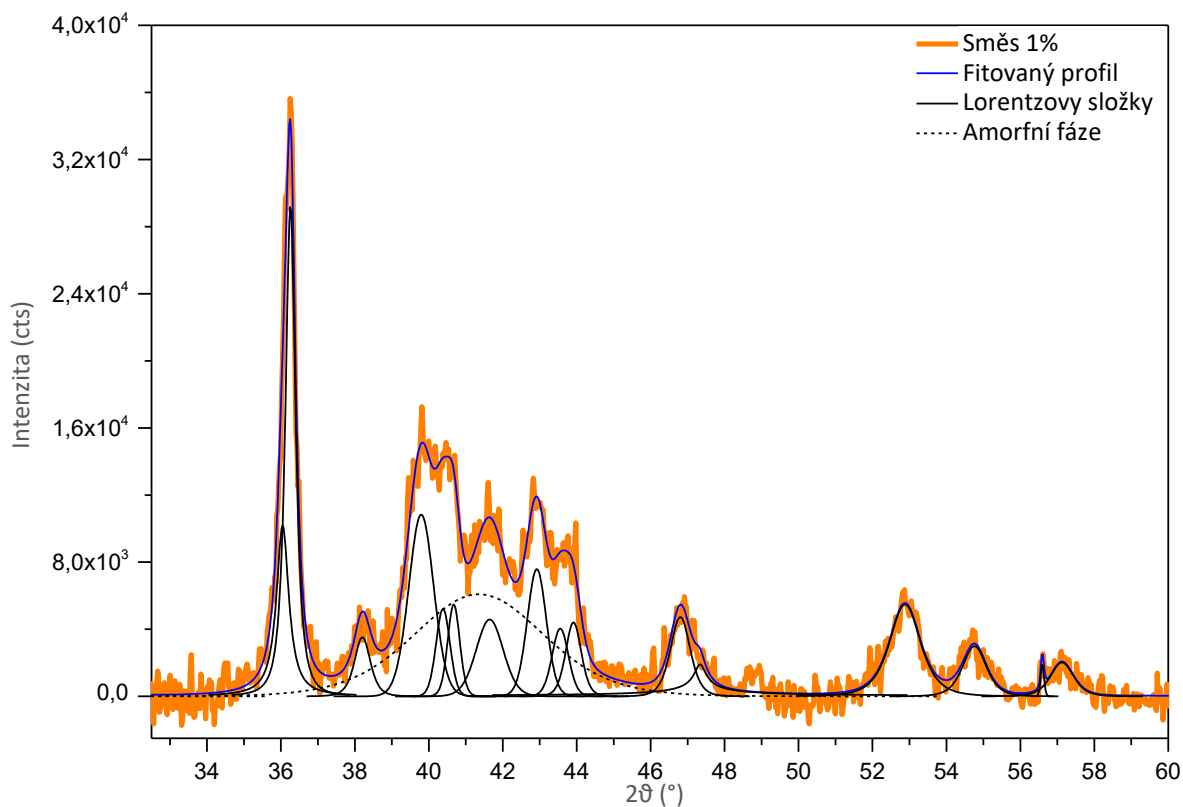


Obr. 8.1 Difraktogramy polymerních nanokompozitů, Směs 1% - 7% s identifikovanými fázemi.





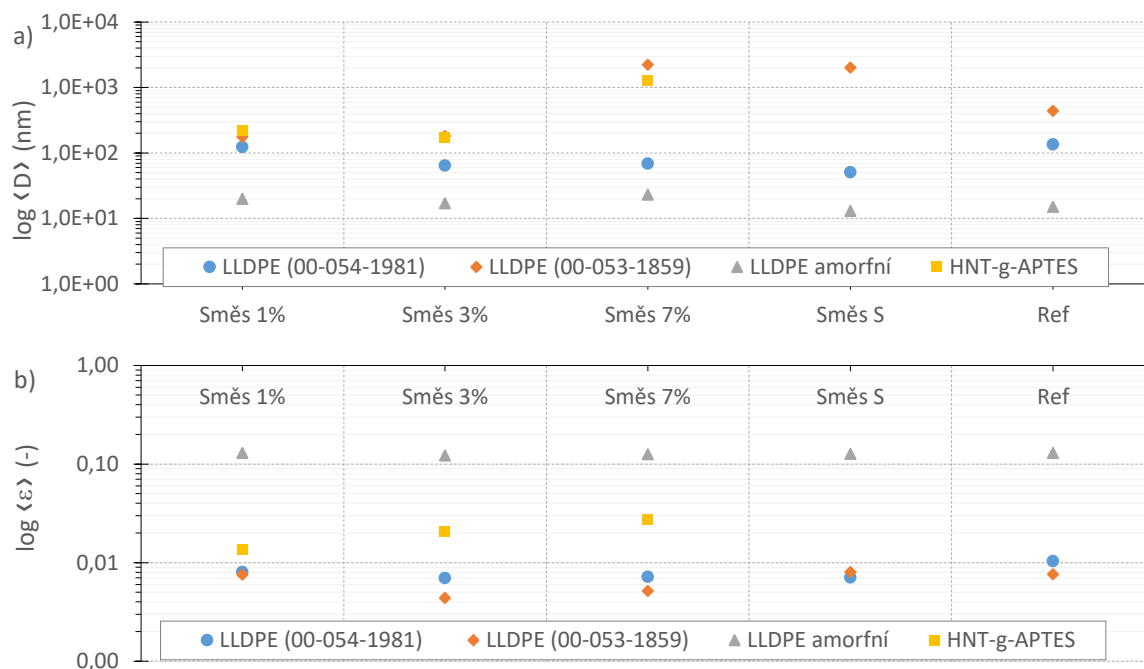
Obr. 8.2 Detail vyrovnaného naměřeného difraktogramu s naitovanými křivkami vzorku Směs 1% v intervalu 10,0 – 32,5 ° 2 $\theta$ . Fitování proběhlo pětkrát za sebou s rozdílnými počátečními podmínkami s velmi blízkými výsledky.



Obr. 8.3 Detail vyrovnaného naměřeného difraktogramu s naitovanými křivkami vzorku Směs 1% v intervalu 32,5 – 60 ° 2 $\theta$ . Fitování proběhlo pětkrát za sebou s rozdílnými počátečními podmínkami s velmi blízkými výsledky.

## 8.2.2 Diskuze výsledků XDR

Kvalitativní fázovou analýzou všech vzorků bylo zjištěno, že většina signálu pochází z materiálu matrice LLDPE. Struktura vzorků je tvořena převážně dvěma fázemi LLDPE (00-053-1859 – ortorombický a 00-054-1981 – monoklinický) a malým množstvím HNT-g-APTES (00-013-0375 – ortorombický) v případě vzorků obsahujících toto nanoplivo. Intenzita signálu HNT-g-APTES roste v souladu s jeho vyšším obsahem postupně přidávaným do vzorků (viz obr. 8.1). Kromě těchto krystalických fází, vyznačujících se ostrými difrakčními liniemi s menší šířkou, je ve struktuře všech vzorků přítomna minimálně jedna fáze amorfní, respektive fáze s uspořádáním na velmi krátkou vzdálenost – velikost krystalitů na úrovni nanometrů, která s největší pravděpodobností patří fázi LLDPE, což mohou dokládat difraktogramy v dostupné literatuře [263]. U všech experimentálních vzorků bylo provedeno stanovení průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací pro všechny identifikované strukturní fáze a také pro fázi amorfní. Výpočet byl proveden tzv. metodou jedné linie, kdy byla pro analýzu použita vždy nejintenzivnější naměřená difrakční linie dané fáze. Pro fázi LLDPE (00-053-1859) to byla linie (110) s polohou cca  $21,658^\circ 2\theta$ , pro fázi LLDPE (00-054-1981) linie (bez indexů h, k, l) s polohou  $21,483^\circ 2\theta$  a pro fázi HNT-g-APTES linie (001) s polohou  $11,950^\circ 2\theta$ . Pro amorfní fázi byla použita linie s polohou  $20,000^\circ 2\theta$ , která přibližně odpovídá linii (001) fáze LLDPE (00-054-1981). Výsledky jsou uvedeny na obrázku 8.4 a v tabulce 8.4.



Obr. 8.4 Kvantitativní analýza rentgenovou difraktometrií naměřených dat modelových polymerních nanokompozitů a) Průměrná velikost krystalitů  $\langle D \rangle$ ; b) Průměrná mikrodeformace  $\langle \epsilon \rangle$ . Pro měření byla použita symetrická Bragg-Brentano geometrie s rozsahem úhlu měření  $2\theta = (10 - 100)^\circ$ . Difrakční záznamy byly vyrovnány křivkami typu Pearson VII. Data byla očištěna o  $K\alpha_2$  komponentu vzniklou incidentním zářením pomocí Rachingerovy matematické procedury.

Tabulka 8.4 Výsledky výpočtu průměrné velikosti krystalitů a mikrodeformací

Vzorek	Fáze	Průměrná velikost krystalitů $\langle D \rangle$ (nm)	Průměrná mikrodeformace $\langle \epsilon \rangle$ (-)
Směs 1%	LLDPE (00-054-1981)	123	$8,0248 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE (00-053-1859)	177	$7,5475 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE amorfní fáze	20	0,1301
	HNT-g-APTES	219	$1,3670 \cdot 10^{-2}$
Směs 3%	LLDPE (00-054-1981)	64	$6,9643 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE (00-053-1859)	182	$4,3892 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE amorfní fáze	17	0,1223
	HNT-g-APTES	174	$2,0747 \cdot 10^{-2}$
Směs 7%	LLDPE (00-054-1981)	69	$7,2000 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE (00-053-1859)	2231	$5,1856 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE amorfní fáze	23	0,1256
	HNT-g-APTES	1293	$2,7604 \cdot 10^{-2}$
Směs S	LLDPE (00-054-1981)	51	$7,0687 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE (00-053-1859)	2021	$8,0190 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE amorfní fáze	13	0,1269
	HNT-g-APTES	-	-
Reference	LLDPE (00-054-1981)	135	$1,0344 \cdot 10^{-2}$
	LLDPE (00-053-1859)	442	$7,6309 \cdot 10^{-3}$
	LLDPE amorfní fáze	15	0,1295
	HNT-g-APTES	-	-

Kvalitativní XDR analýza a hodnocení  $\langle D \rangle$  a  $\langle \epsilon \rangle$  jednotlivých fází ukázaly obdobnou velikost krystalitů odpovídající HNT-g-APTES (00-013-0375) u vzorků Směs 1% a Směs 3% ( $\langle D \rangle$  Směs 1% = 219 nm,  $\langle D \rangle$  Směs 3% = 174 nm). Tyto hodnoty jsou relativně blízké velikosti samotných nanočástic. V případě vzorku Směs 7% byla střední velikost krystalitů fáze HNT-g-APTES o téměř jeden řád větší (1293 nm), což naopak naznačuje zvýšenou koncentraci aglomerátů v tomto zkoumaném vzorku. Jak přítomnost AOX balíčku, tak i použité nanoplivo potlačuje růst monocyklické fáze polymeru (00-054-1981). V případě ortorombické fáze polymeru (00-053-1859), jež je dle literatury pro tyto matrice nejstabilnější strukturní uspořádání [264], dochází k razantnímu růstu krystalitů této fáze, a to ze 442 nm (referenční vzorek) na 2021 nm. U vzorků Směs 1% a Směs 3% opět dochází k potlačení růstu této fáze ( $\langle D \rangle$  Směs 1% 177 nm,  $\langle D \rangle$  Směs 3% 182 nm). To může být vysvětleno právě dostatečnou disperzí HNT-g-APTES v těchto systémech, díky níž může nanoplivo zabraňovat svým rozptýlením v růstu těchto polymerních fází. Dalším zvýšením koncentrace HNT-g-APTES došlo k výraznému nárůstu této fáze k hodnotám 2 231 nm, kterými se přibližují velikosti ortorombické fáze u vzorku obsahujícího pouze stabilizační balíček. Jedno z možných

vysvětlení může být, že ortorombická fáze polymeru vzniká zejména mimo mezifázové rozhraní. Jak bylo ukázáno v teoretické části této práce (podkapitola 2.5), velikost mezifázového rozhraní je silně závislá na velikosti nanočástic samotných. Proto zvýšená koncentrace aglomerátů příliš neovlivňuje systém jako celek a umožňuje tak růst této ortorombické fáze. Nepatrné zvýšení této fáze oproti vzorku Směs S může být přičítána zvýšené koncentraci komponent AOX balíčku v samotném polymeru, které mohou v tomto případě fungovat jako nukleační činidla (V% fáze antioxidačního balíčku v jednotlivých vzorcích lze nalézt v tabulce 8.3). Dle výsledků je také patrný minoritní nárůst amorfni fáze v závislosti na zvýšené koncentraci HNT-g-APTES. V případě mikrodeformací polymerních fází došlo pouze k nepatrným změnám, kdy nejnižší hodnoty byly zaznamenány u vzorku Směs 3%. Tento výsledek je s největší pravděpodobností zapříčiněn strukturním uspořádáním na krátkou vzdálenost, jež limituje vznik pnutí na rozhraní větších zrn. V případě mikrodeformací krystalické fáze HNT-g-APTES byl zaznamenán lineární nárůst tohoto parametru v závislosti na hmotnostní koncentraci HNT-g-APTES, a to se směrnici 0,22. Proto lze uvažovat, že toto mikronapětí vychází převážně z vnitřní struktury HNT-g-APTES.

### 8.3 Teoretický základ a popis metod optické a elektronové mikroskopie

K ověření prezentovaných výsledků XDR byla použita optická i skenovací elektronová mikroskopie (SEM). V případě optické mikroskopie bylo provedeno snímkování povrchu vzorků filmů pomocí fluorescenčního mikroskopu Olympus MX 51, a to při zvětšení 180x a 720x. Pro analýzu vzorků v oblasti lomu byl použit SEM Oxford Instruments JEOL JSM-7600F v rozsahu přiblížení 2 000x – 90 000x. Příprava vzorků pro tuto analýzu spočívala v provedení lomu vzorku v kapalném dusíku a poté napaření tenké vrstvy uhlíku na povrch vzorku ke zvýšení vodivosti povrchu. Pro zjištění distribuce velikosti nanočástic byly snímky obou metod dále podrobeny digitálnímu zpracování pomocí softwaru ImageJ, kdy postupným zvyšováním kontrastu a extrakcí pozadí snímku bylo možné separovat a identifikovat jednotlivé nanočástice a automaticky změřit jejich plochu (viz obr. 8.5). Poté byl proveden přepočet plochy nanočástic na jejich délku a provedena statistická analýza tohoto parametru.

Metodologie analýzy distribuce velikosti nanočástic a sběr dat proběhl pro každý vzorek na následujícím souboru snímků: 6 snímků pro každé přiblížení 180x, 720x (pomocí optického mikroskopu), 2 500x a 8 500x (pomocí SEM). Z nasbíraných dat byla vypočtena distribuce velikosti částic, střední velikost ( $d_x$ ) a medián velikosti částic ( $d_{50\%}$ ), velikost částic percentilu 95 % a 99 % ( $d_{95\%}$ ,  $d_{99\%}$ ) a procentuální zastoupení plochy částic, jejichž  $d \geq 10 \mu\text{m}$  ( $S_{d10\mu\text{m}}$ ).

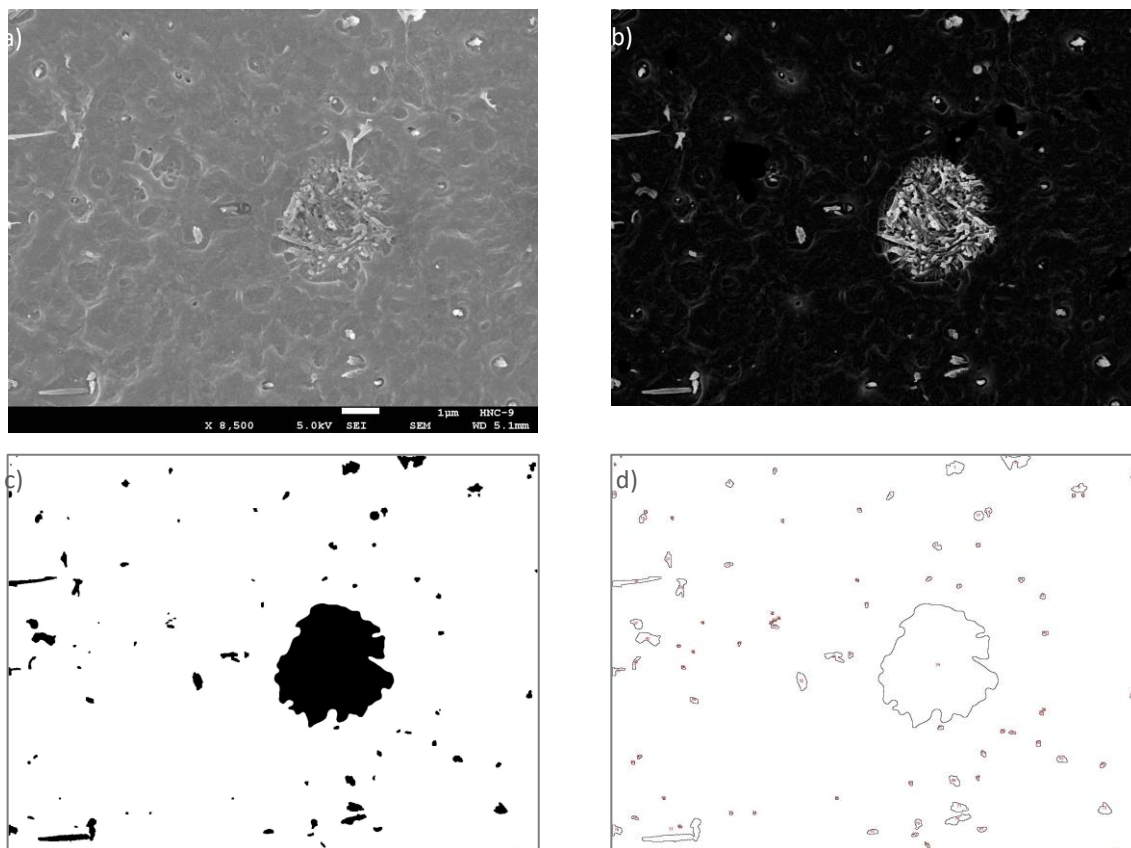
Na zkoumaných snímcích byla také provedena analýza uniformity disperze nanočástic pomocí texturní analýzy využívající metody *ASM* (Angular Second Moment), jež je popsána následujícím vztahem:

$$ASM = \sum_{i,j=1} p(i, j, d, \theta)^2 \quad (30)$$

Kde:  $p$  je GLCM matice snímku (Gray Level Co-occurrence Matrix),  $i, j$  pozice zkoumaného pixelu snímku,  $d$  reprezentuje krok délky při výpočtu,  $\theta$  je úhel kroku výpočtu. [265] Tento parametr nabývá hodnot v intervalu  $\langle 0, 1 \rangle$ . Pokud se *ASM* blíží 1, tak je sledovaná struktura homogenní s minimem dominantních přechodů změny kontrastu. V opačném případě, kdy hodnota *ASM* se blíží k nule, převládá ve sledované oblasti jeden dominantní přechod kontrastu ukazující na separaci a nehomogenitu sledovaného systému. Skript pro provedení této analýzy byl napsán v prostředí MATLAB.

### 8.3.1 Diskuze výsledků optické a elektronové mikroskopie

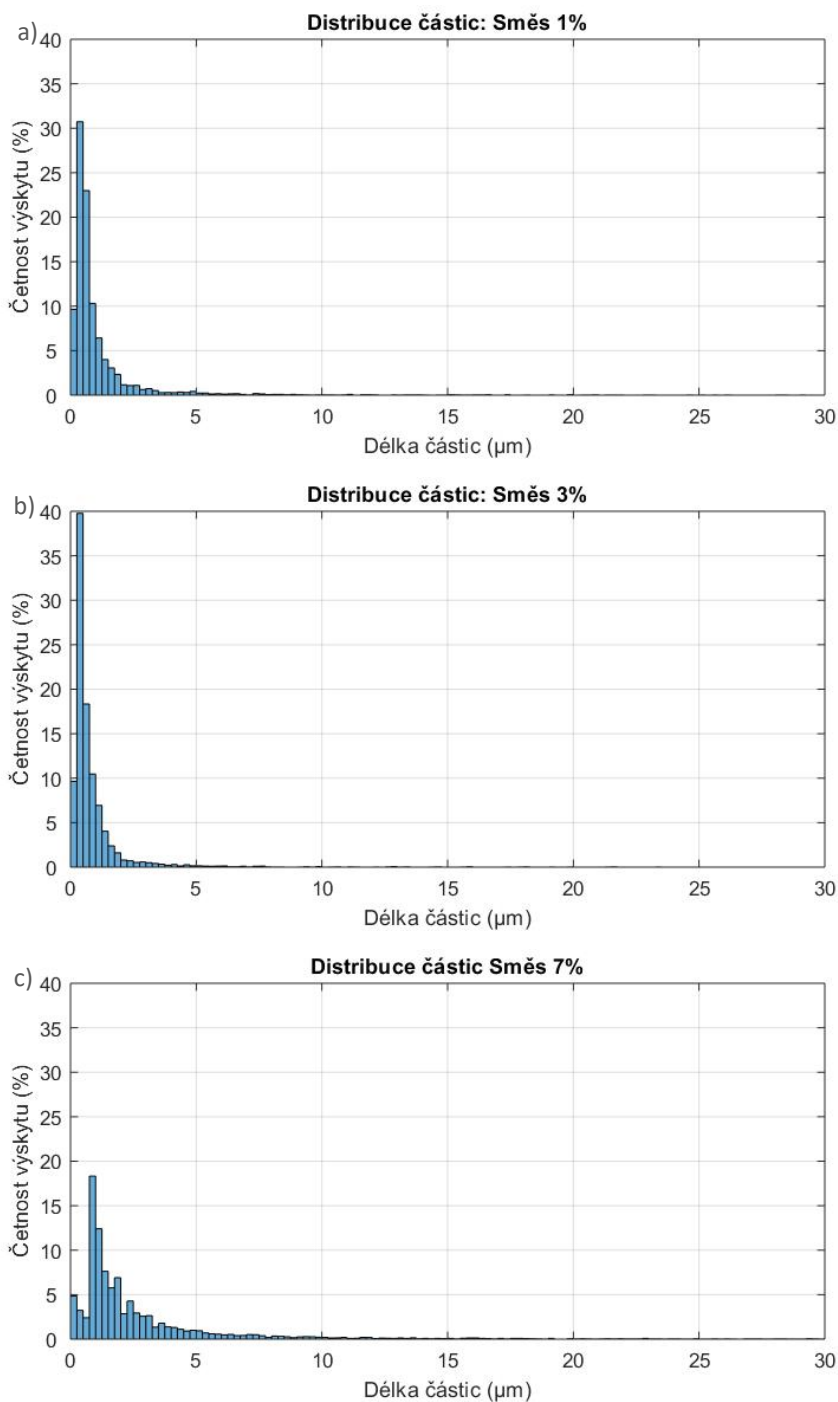
Výstupy těchto analýz a také reprezentativní snímky mikroskopie jsou k dispozici v následující tabulce 8.5 a na obrázcích 8.6 – 8.9.

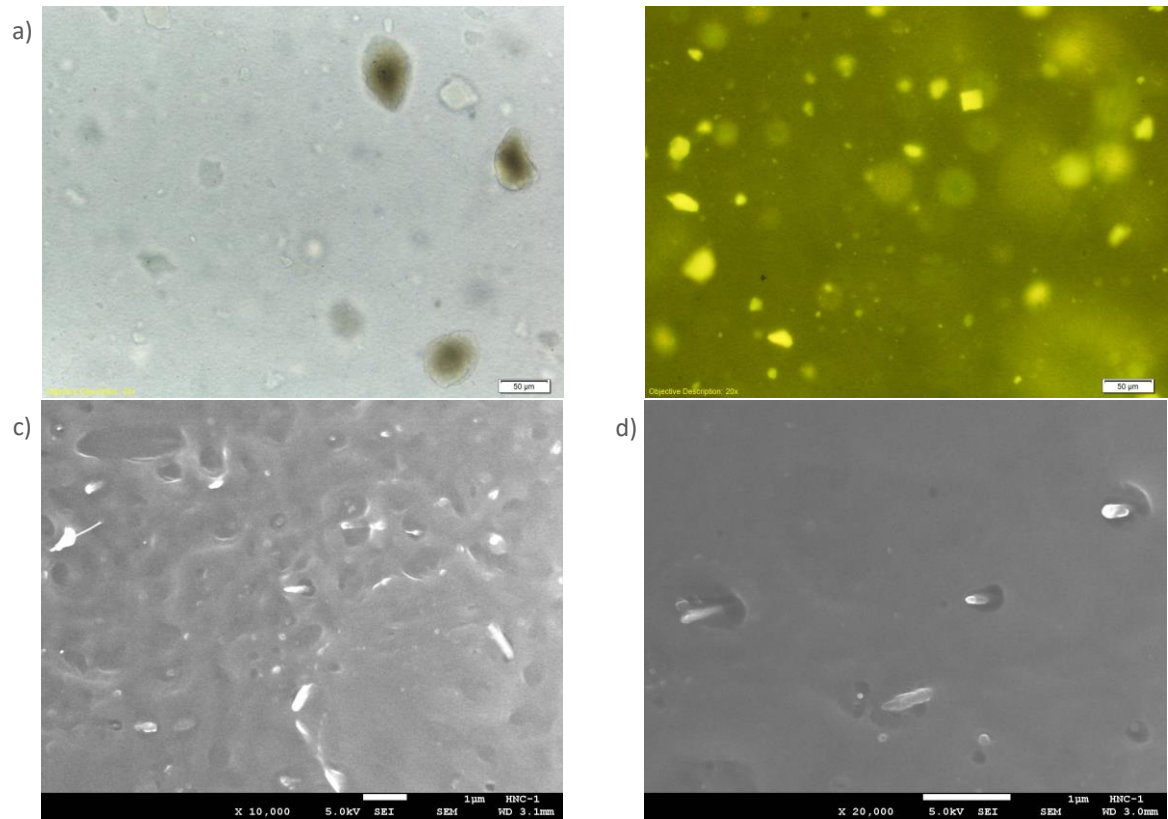


Obr. 8.5 Ukázka procedury zpracování snímku v ImageJ; a) originální SEM - SEI/5kV snímek Směs 7% zvětšení 8 500x, b) zvýšení kontrastu částic a odstranění pozadí, c) převedení snímku do binárního formátu pomocí prahové separace intenzity jasu; d) automatická detekce částic.

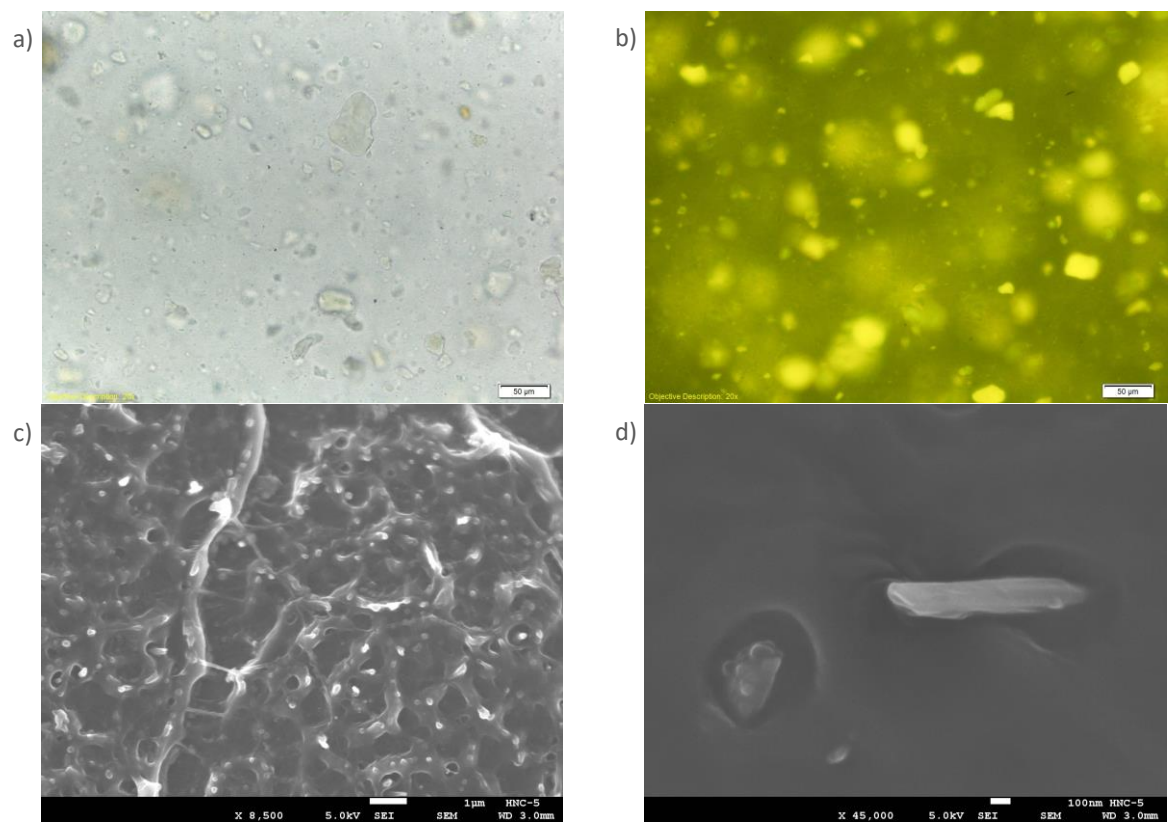
Tabulka 8.5 Výsledky analýzy distribuce nanočástic pomocí optické a elektronové mikroskopie

Vzorek	$d_x$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{95\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{99\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_{d10\mu\text{m}}$ (%)	ASM (-)
Směs 1%	0,554	1,173	3,676	11,215	6,580	$0,837 \pm 0,067$
Směs 3%	0,501	0,898	2,603	7,350	1,350	$0,876 \pm 0,076$
Směs 7%	1,613	3,408	11,600	32,945	11,420	$0,584 \pm 0,152$

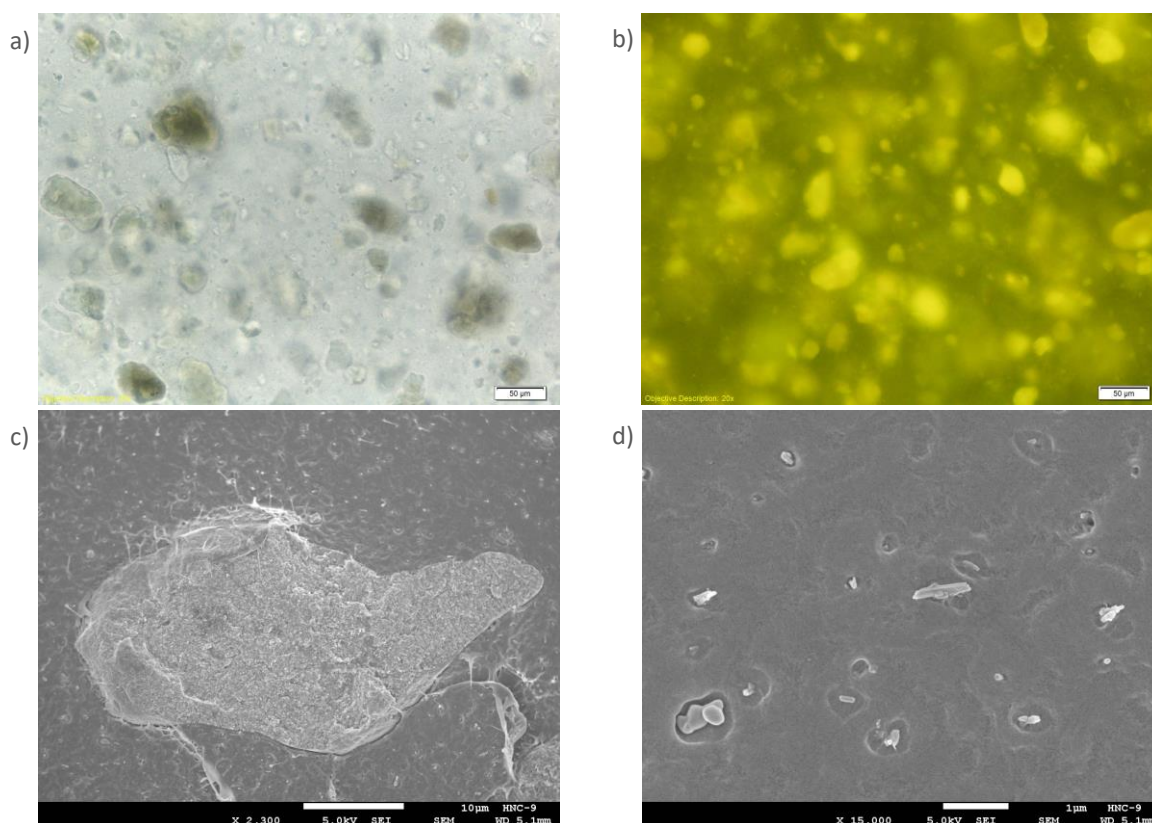
Obr. 8.6 Distribuce velikosti částic modelových polymerních nanokompozitů a) Směs 1%; b) Směs 3%; c) Směs 7%. Analýza byla provedena pro každý testovaný vzorek na celkové ploše  $\approx 2,39 \text{ mm}^2$ .



Obr. 8.7 Vybrané snímky optické a elektronové mikroskopie Směs 1% přiblížení a) 720x (průsvit); b) 720x (fluorescence); c) 10 000x (SEM - SEI/5kV); d) 20 000x (SEM - SEI/5kV).



Obr. 8.8 Vybrané snímky optické a elektronové mikroskopie Směs 3% při přiblížení a) 720x (průsvit); b) 720x (fluorescence); c) 8 500x (SEM - SEI/5kV); d) 45 000x (SEM - SEI/5kV).



Obr. 8.9 Vybrané snímky optické a elektronové mikroskopie Směs 7% přiblížení a) 720x (průsvit); b) 720x (fluorescence); c) 2 300x (SEM - SEI/5kV); d) 15 000x (SEM - SEI/5kV).

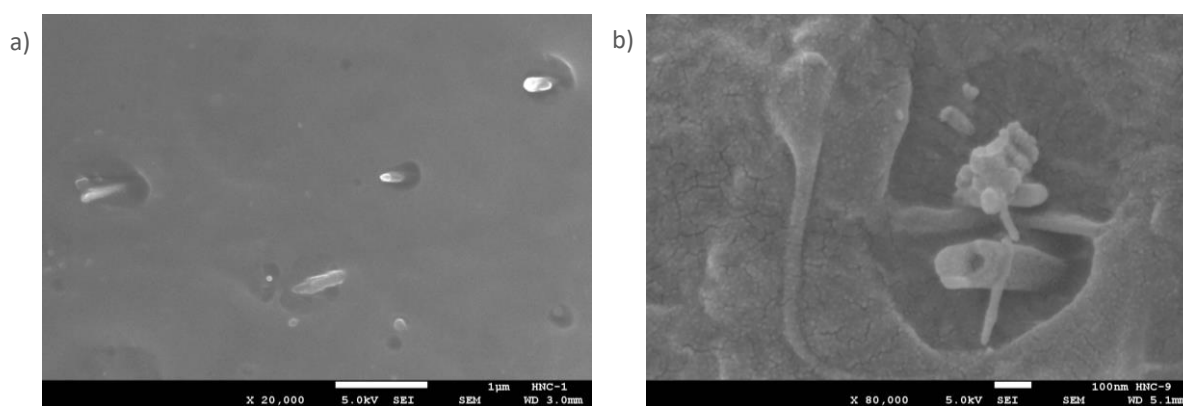
Výsledky ukazují (obr. 8.6 a)) na velmi úzkou distribuci velikosti nanočástic u směsi obsahující 3 hm% HNT-g-APTES, kdy  $d_x \approx 0,554 \mu\text{m}$ . Současně také analýzy ukazují, že tento vzorek vykazoval nejvyšší míru uniformity rozložení HNT-g-APTES dosahující hodnoty  $ASM\ 0,876 \pm 0,076$ . Je zajímavé, že vzorek Směs 1% vykazoval nepatrně horší parametry, a to zejména ve vyšší koncentraci aglomerátů dle  $S_{d10\mu\text{m}}$ , jejíž hodnota byla přibližně 4,9krát větší než u vzorku Směs 3%. Vzorek Směs obsahující 7 hm% HNT-g-APTES již vykazoval výrazně negativní posun distribuce velikosti nanočástic (obr. 8.6 c)), jež se projevil i nárůstem všech ostatních parametrů ve sledované skupině snímků tohoto vzorku. K nejvýraznějším změnám oproti vzorku Směs 3% došlo zejména v parametrech ukazujících na uniformitu rozložení nanočástic a na vyšší koncentraci aglomerátů jako jsou:  $d_{99\%}$ , jež se posunul z  $7,35 \mu\text{m}$  na  $32,945 \mu\text{m}$ , a  $S_{d10\mu\text{m}}$ , u kterého byl zaznamenán 8,45násobný nárůst oproti Směsi 3%.

Celkově jsou výsledky analýzy disperze HNT-g-APTES pomocí mikroskopických metod v souladu s měřením pomocí XDR. Jak z výsledků vyplývá, hodnoty  $d_x$  korelují se střední velikostí krystalitů HNT-g-APTES, a to s velmi úzkým offsetem v rozmezí  $0,300 - 0,335 \mu\text{m}$ . Posun hodnot  $d_x$  vůči výsledkům pomocí XDR mohl být zapříčiněn následujícími faktory:



- Sledování vzorku pouze ve dvourozměrném prostoru.
- Analýza snímků proběhla na relativně malé ploše a to  $\approx 2,39 \text{ mm}^2$ . Oproti tomu pro analýzu pomocí XDR se standardně používá vzorek o ploše  $1 \text{ cm}^2$  s odhadovanou mírou průniku RTG záření v rozmezí  $10 - 20 \text{ }\mu\text{m}$  pod povrch vzorku.
- Metoda analýzy disperze nanočástic pomocí mikroskopických metod je silně zatížena lidským faktorem jak během snímkování, tak i při zpracování digitálního obrazu. Při použití odlišné rutiny zpracování stejného snímku může být dosaženo odlišných výsledků. Pro zachování stejné chyby mezi jednotlivými měřeními je proto nutné zachovat stejný postup jak během snímkování vzorků, tak i během postprocesu snímků.

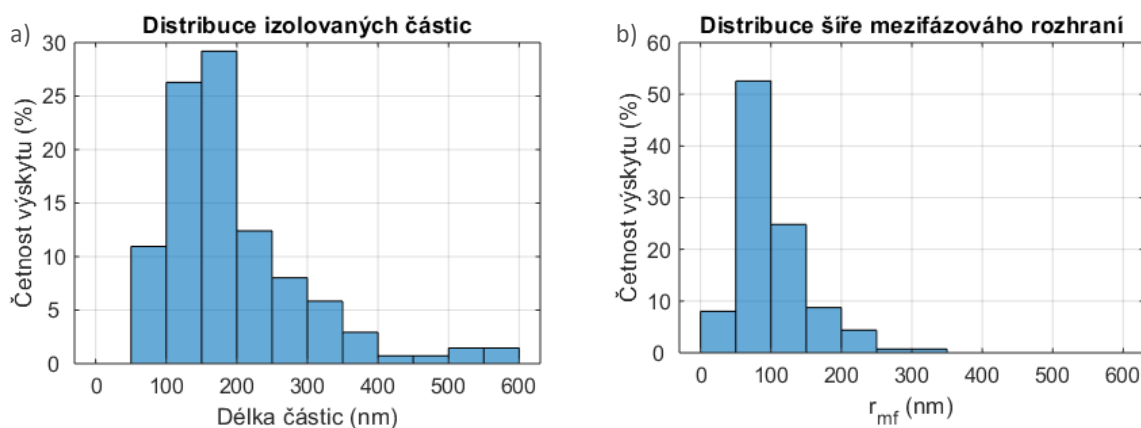
Z těchto důvodů byla provedena dodatečná analýza velikosti izolovaných nanočástic ze snímků SEM, kdy byla manuálně změřena plocha jak mezifázového rozhraní, tak i samotné částice, a poté byl proveden přepočít na parametr délky nanočástice ( $d$ ) a šíře mezifázového rozhraní ( $r_{mf}$ ). Na následujícím obr. 8.10 je dobře patrné mezifázové rozhraní a velmi dobře jsou rozeznatelné i samotné nanočástice od pozadí snímku. Nicméně některé nanočástice se vyskytovaly v malých agregátech, případně více nanočástic vytvářelo jedno mezifázové rozhraní (obr. 8.10 b)). V takových případech, pokud počet nanočástic jednoho mezifázového rozhraní nepřekročil tři nanočástice, byla vypočtena celková plocha nanočástic a vztažena k příslušnému mezifázovému rozhraní. Data byla získána napříč testovanými směsmi, jelikož se nepotvrdila odlišná velikost těchto nanočástic pro různá plnění HNT-g-APTES. Výsledky této analýzy jsou k dispozici v následující tabulce 8.6 a na obrázcích 8.11 a 8.12.



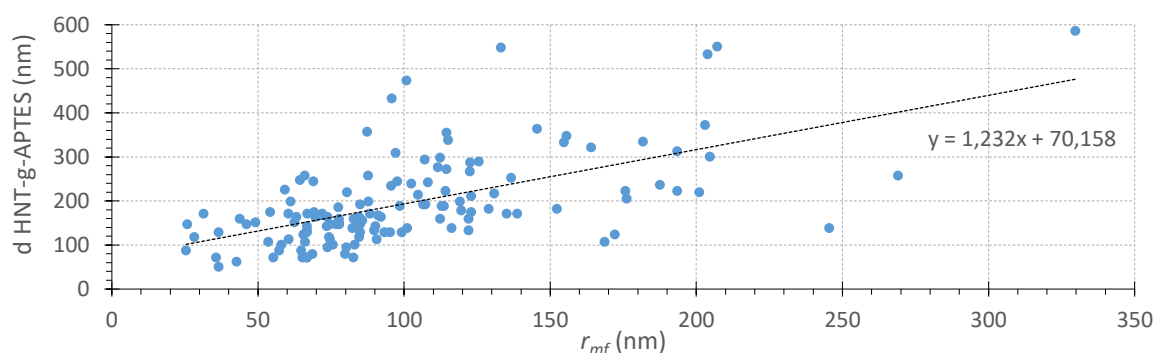
Obr. 8.10 Detailní snímky HNT-g-APTES pomocí SEM - SEI/5kV; a) Směs 1% zvětšení 20 000x, b) Směs 7% zvětšení 80 000x (tato oblast byla vyloučena z analýzy).

Tabulka 8.6 Výsledky distribuce velikosti izolovaných nanočástic a šíře mezifázového rozhraní pomocí manuální separace nanočástic SEM snímků

Zkoumaný parametr	$d_x$ (nm)	$d_{50\%}$ (nm)	$d_{95\%}$ (nm)	$d_{99\%}$ (nm)	n
Velikost izolovaných HTN-g-APTES ( $d$ )	171,1	194,9	369,5	555,1	150
Šíře mezifázového rozhraní ( $r_{mf}$ )	101,3	87,8	202,3	276,9	150



Obr. 8.11 a) distribuce izolovaných nanočástic; b) distribuce šíře mezifázového rozhraní na vzorku 150 manuálně separovaných nanočástic.

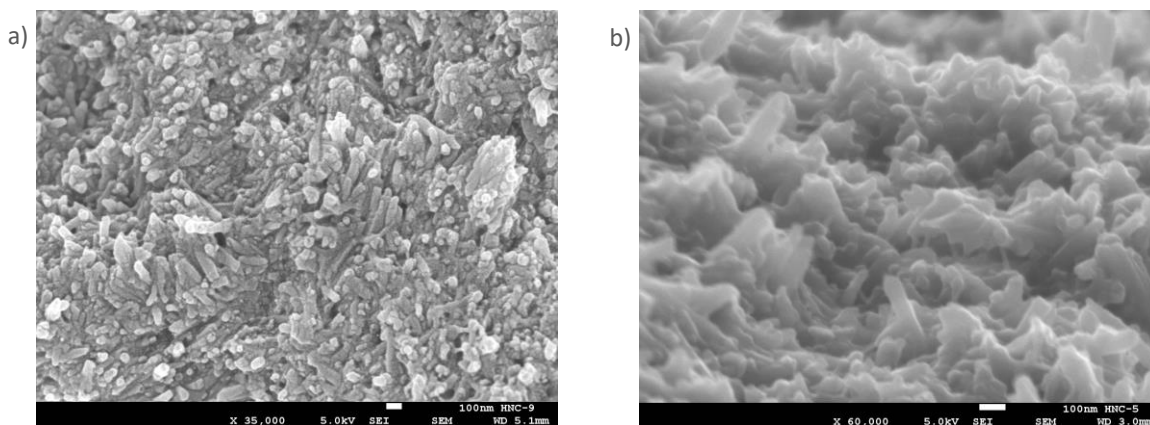


Obr. 8.12 Korelační analýza velikostí nanočástic a velikostí mezifázového rozhraní s lineární regresní přímkou. Plochy nanočástic i mezifázového rozhraní byly manuálně separovány v softwaru ImageJ a následně výsledky přepočítány na parametry  $d$  a  $r_{mf}$ .

Výsledky této dodatečné analýzy významně korespondují s výsledky rentgenové difraktometrie pro Směs 3%, kdy  $d_x$  izolovaných nanočástic odpovídala 171 nm (XDR pro Směs 3%:  $\langle D \rangle = 174$  nm). Avšak mikroskopická analýza u tohoto vzorku prokázala malý výskyt aglomerátů, jež by měly výstupy XDR zkreslit. Vysvětlení může být, že během míchání směsi dochází k mírné separaci nanočástic vně aglomerátu či k nepatrnému prostupu polymerní fáze do aglomerátu, což pak XDR mohlo identifikovat jako nanočástice izolované. Analýza také ukazuje na poměrně velkou šíři mezifázového rozhraní, kdy její střední hodnota odpovídá 101 nm. Po provedení korelační analýzy se ukázalo, že existuje mírně lineární vztah mezi velikostí nanočástice a  $r_{mf}$ , jež byl v rozporu s původními předpoklady. Toto chování mohlo být zapříčiněno naroubovaným (3-Aminopropyl)triethoxysilanem na povrchu nanočástice, který umožňuje lepší interakci plniva s polymerní matricí. Tyto závěry se však nepodařilo potvrdit dohledáním podobných experimentů a závěrů s HNT-g-APTES v PAO systémech v odborné literatuře.

Detailní snímky velkých aglomerátů ( $d > 10 \mu\text{m}$ ; obr. 8.13) ukazují, že jejich struktura je tvořena převážně z defektních nanočástic, které jsou v mnoha případech prokládány

destičkami jiného materiálu. S největší pravděpodobností se jedná o vrstvený organojíl kaolinit, jež je základní stavební sloučeninou ke vzniku HNT. Na základě XDR analýz použitého nanomateriálu, které souhlasí s výsledky v Pasbakhshově publikaci [177], se kaolinit vyskytuje v použitém nanoplňivu přibližně v 8hm% zastoupení. Taková morfologie aglomerátů zapříčiňuje potřebu větších smykových sil k rozbití mezimolekulových interakcí. Tyto interakce mohou být indukovány silně polárním povrchem kaolinitu.



Obr. 8.13 Detailní snímky aglomerátů pomocí SEM - SEI/5kV Směs 7% zvětšení a) 35 000x, b) 60 000x.

## 8.4 Analýza termických a reologických vlastností směsí

Jak bylo uvedeno v teoretické části (podkapitoly 2.5, 2.6.3, 3.3), nanoaditiva ovlivňují termické i reologické vlastnosti polymerních nanokompozitů. Proto bylo chování navržených polymerních nanokompozitů podrobena analýzám v teplotním poli pomocí následujících instrumentálních metod: *Diferenční skenovací kalorimetrií, Simultánní termickou analýzou TGA/DSC, Rotačním reometrem.*

## 8.5 Teoretický základ a popis metod používající DSC

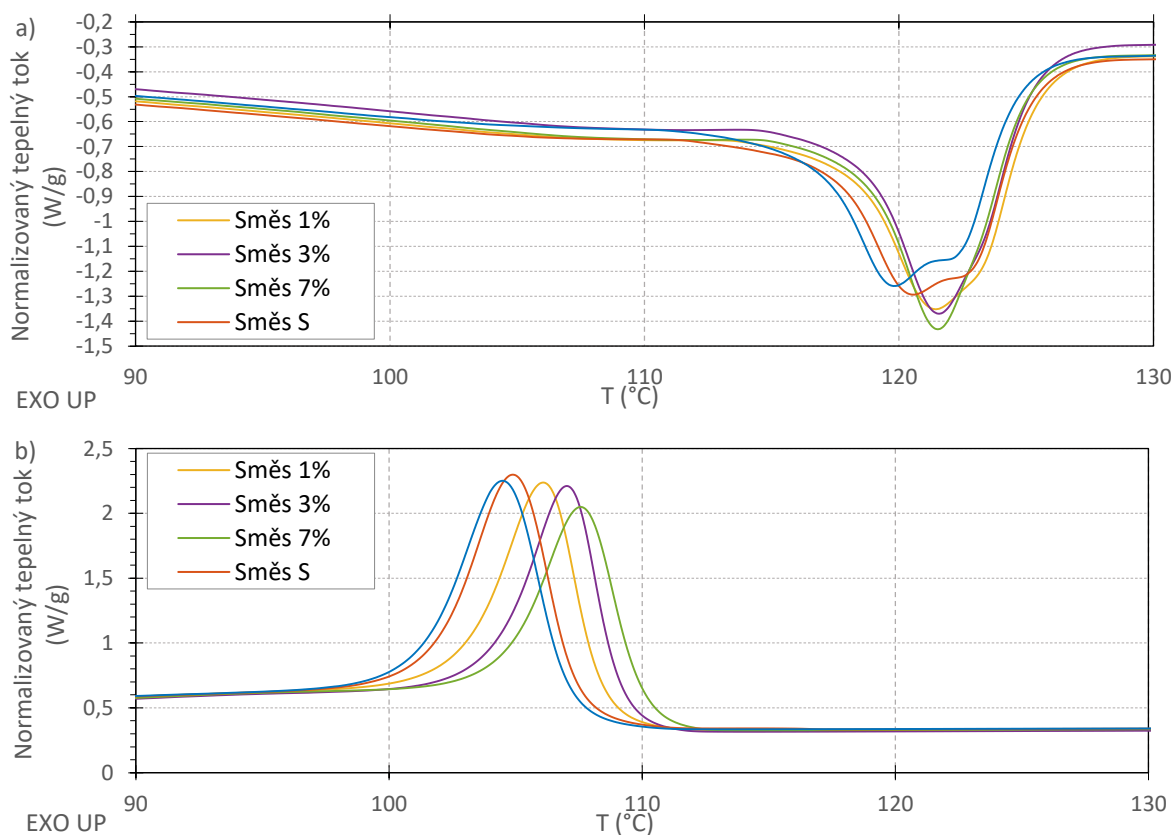
V rámci tohoto měření byla zaměřena pozornost u testovaných polymerních nanokompozitů na změnu teploty tavení a krystalizace, na entalpickou odezvu v rámci těchto přechodů a také byl proveden test indukční doby oxidace (OIT). Měření tepelných přechodů testovaných vzorků bylo provedeno v inertní N<sub>2</sub> atmosféře s průtokem 100 ml/min v režimu ohřev-chlazení-ohřev s rychlostí ohřevu/chlazení 10 K/min v teplotním intervalu 20 – 200 °C. Měření indukční doby oxidace bylo provedeno za izotermních podmínek 200 °C v O<sub>2</sub> atmosféře s průtokem 100 ml/min. V rámci obou testů bylo pro každý vzorek provedeno 5 měření, kdy váha vzorků činila  $5 \pm 0,15$  mg. Všechna měření byla provedena na DSC TA 25 (TA Instruments), a to v souladu ČSN EN ISO 11357 [266] a příslušných oddílů.

### 8.5.1 Diskuze výsledků měřených pomocí DSC

Jak je patrné na následujícím obrázku 8.14 a v tabulce 8.7, přidáním HNT-g-APTES došlo k nárůstu entalpie tavení z  $86,9 \pm 2,43$  J/kg (referenční polymer) na  $126,2 \pm 6,95$  J/kg (Směs 7%) a proces tohoto přechodu probíhal oproti referenční směsi a Směsi S pouze v jednom kroku. Též došlo k mírnému posunu teploty tavení do vyšších teplot, a to z teploty  $120,1 \pm 0,18$  °C (referenční polymer) na  $121,9 \pm 0,18$  °C (Směs 7%). Průběh krystalizace zkoumaných vzorků byl přidáním nanoplňiva také ovlivněn, rovněž posunem do vyšších teplot ze  $104,4 \pm 0,11$  °C (referenční polymer) na  $107,5 \pm 0,21$  °C (Směs 7%). Co nebylo prokázáno, byl vliv HNT-g-APTES na změnu entalpie krystalizace. Tento parametr se v celém souboru pohyboval v relativně úzkém rozmezí 70 – 79 J/kg. Z těchto výsledků byl následně vypočítán stupeň krystalinity vztahem zohledňujícím hmotnostní zastoupení nanoplňiva v systému směsi:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{W_p \times \Delta H_{f,100\%}} \times 100 \quad (31)$$

Kde:  $\Delta H_f$  je entalpie tání,  $W_p$  hmotnostní frakce polymeru,  $\Delta H_{f,100\%}$  je hypotetická entalpie tání zcela krystalizovaného polymeru odpovídající hodnotě 277,1 J/kg [73]. Tento vztah byl přejet z následujících publikací [267], [268].



Obr. 8.14 DSC termogramy oblasti teploty a) tání a b) krystalizace vybraných vzorků polymerních nanokompozitů po odstranění jejich teplotní historie. Testy byly provedeny na DSC 25 za přístupu dusíku 100 ml/min v teplotním rozmezí 20 – 200 °C při rychlosti ohřevu/chlazení 10 K/min. Hmotnost vzorků činila 5 mg.

Tabulka 8.7 Výsledky analýzy DSC zaměřené na tepelné přechody, stupeň krystalinity a parametr indukční doby oxidace (OIT)

Vzorek	$T_m$ (°C)	$H_f$ (J/kg)	$T_c$ (°C)	$H_c$ (J/kg)	$X_c$ (%)	OIT O <sub>2</sub> @ 200°C (min)
Směs 1%	121,1 ± 0,27	90,5 ± 0,98	106,3 ± 0,12	78,7 ± 0,95	33,1 ± 0,36	343,1 ± 5,51
Směs 3%	121,6 ± 0,02	114,1 ± 6,54	107,1 ± 0,02	75,9 ± 0,14	41,7 ± 2,39	154,9 ± 5,97
Směs 7%	121,9 ± 0,35	126,2 ± 6,95	107,5 ± 0,21	73,3 ± 2,34	46,1 ± 2,54	52,8 ± 8,61
Směs S	120,5 ± 0,02	89,5 ± 1,04	104,9 ± 0,08	77,5 ± 0,55	32,3 ± 0,38	214,4 ± 13,72
Reference	120,1 ± 0,18	86,9 ± 2,43	104,4 ± 0,11	75,0 ± 2,65	31,4 ± 0,88	14,80 ± 4,3

Jak je z výsledků v tabulce 8.7 patrné, parametr  $X_c$  byl přítomností HNT-g-APTES navýšen z  $31,4 \pm 0,88$  % (referenční polymer) na  $46,1 \pm 2,54$  % (Směs 7%). Všechny tyto výsledky ukazují, že přítomností HNT-g-APTES dochází ke zvýšení krystalické fáze polymeru vedoucí k rychlejšímu procesu tavení i krystalizace. Tyto závěry mohou být potvrzeny i záznamy rentgenové difraktometrie (obr. 8.1), které vykazovaly snížení základní linie spekter díky nižšímu zastoupení normální složky dekonvulovaného signálu v závislosti na rostoucí koncentraci HNT-g-APTES. Tyto nukleační schopnosti APTEs-g-HNT jsou v porovnání s dostupnými výsledky nemodifikované verze HNT v odborné literatuře relativně malé [170], [269], [270]. Důvodem může být, že tyto studie byly zaměřeny na vliv HNT v PP nanokompozitech vykazujících vyšší míru uspořádanosti.

Analýza OIT odhalila, že směs obsahující pouze stabilizační komponentu nevykazovala nejdelsí časy OIT. Důvodem může být nedostatečná disperze antioxidantů v systému směsi, která mohla být podpořena přítomností HNT-g-APTES z důvodu zvýšeného tření během míchání směsi. Tato hypotéza je opřena o zvýšení tohoto parametru u vzorku obsahujícího HNT-g-APTES, a to o 128 minut. Analýza OIT také ukázala negativní vliv HNT-g-APTES, kdy došlo k výraznému snížení tepelné stability u směsí obsahujících toto nanoplňivo (viz tabulka 8.7), a to postupným snížením tepelné stability z  $343,1 \pm 5,51$  min u směsi obsahující 1 hm% HNT-g-APTES na pouhých  $52,8 \pm 8,61$  min u směsi obsahující 7 hm% tohoto nanoplňiva. Podobné výsledky byly sledovány u obdobných systémů směsí obsahujících modifikovaný montmorillonit. [103] Jak Pfändner uvádí ve svých publikacích [103], [134], chemická aktivita plniv a nanoplňiv společně s jejich velikostí měrného povrchu a možností zanesení stopových nečistot může velmi negativně ovlivnit dlouhodobou stabilitu systému směsi. Zhoršení těchto charakteristik je způsobeno zejména deaktivací antioxidantů absorpčními/desorpčními mechanismy na povrchu nanoplňiva, či jejich rychlejším spotřebováním například z důvodu: *zvýšení fotosenzitivity, tepelné stability, či hydrofobity*

*použitého nanoplňiva*. Tyto závěry mohou vysvětlovat i chování testovaných směsí, jelikož chemická struktura HNT není příliš vzdálená od tohoto typu nanojílu, a také byl pro tento experiment použit obdobný AOX systém založený na Irganox 1010 a Irganox MD 1024. [103]

## 8.6 Teoretický základ a popis metody TGA/DSC

Účinky HNT na oheň retardační vlastnosti polymerních nanokompozitů jsou již delší dobu známé. Avšak studie [169], [213], které se touto problematikou zabývaly, se zaměřovaly na přínos HNT v podstatně větších hmotnostních zastoupeních v řádu desítek procent. Z toho důvodu byla zaměřena pozornost na tepelnou stabilitu a entalpické změny v průběhu hoření testovaných polymerních nanokompozitů, jež obsahují oproti publikovaným výsledkům relativně malé zastoupení nanoplňiva. Pro tyto účely byla provedena simultánní TGA a DSC analýza pomocí SDT Q600 (TA Instruments). Měření bylo provedeno za přístupu vzduchu s průtokem 100 ml/min při rychlosti ohřevu 10 K/min<sup>11</sup> v teplotním intervalu 30 – 800 °C s hmotností vzorku 9 mg.

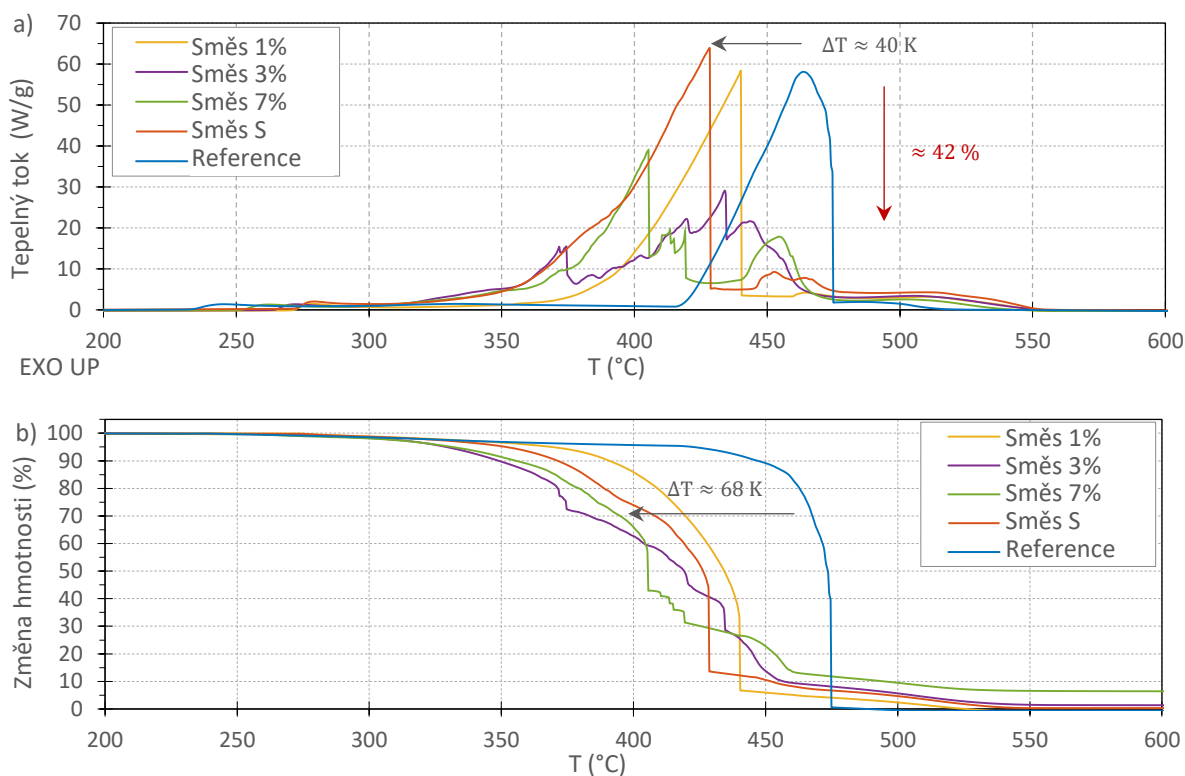
### 8.6.1 Diskuze výsledků metody TGA/DSC

Přidáním i malé koncentrace HNT-g-APTES došlo k výraznému potlačení intenzity tepelného toku v oblasti hoření polymerního systému, jak je patrné na následujícím obrázku 8.15 a), a to zejména u nejlépe dispergované směsi obsahující 3 hm% nanoplňiva. Při tomto dávkování bylo zaznamenáno v teplotním rozpětí 350 – 475 °C výrazné snížení termooxidačního vrcholu z oblasti 64 - 68,5 W/g (Směs S) do oblasti 22 – 28,8 W/g (Směs 3%). Současně také došlo k posunu píku tepelného toku do vyšších teplot o více než 40 K. Změny byly také patrné po integraci tepelného toku, jež reprezentuje celkové množství uvolněného tepla. V případě vzorku Směs 3% odpovídalo množství uvolněného tepla 12,86 kJ/g. Tato hodnota byla nejnižší ze všech sledovaných směsí. Množství uvolněného tepla u zbylých směsí bylo následovné: Směs 1% 14,23 kJ/g, Směs 7% 13,24 kJ/g, Směs S 18,01 kJ/g a reference 19,23 kJ/g. Z výsledků je patrné, že vzorky obsahující HNT-g-APTES vykazovaly o 26 – 33 % nižší míru uvolněného tepla během tohoto testu v porovnání s referenční směsí. Výsledky termogravimetrie, jež jsou k dispozici na obrázku 8.15 b), ukazují na silně negativní vliv stabilizační komponenty na tepelnou stabilitu polymerního nanokompozitu. Tento vliv je nejvíce patrný mezi čistým LLDPE a LLDPE obsahujícím stabilizační balíček, kdy k dosažení 25 hm% úbytku došlo téměř o 68 K dříve, a to při 397,5 °C, oproti předchozím 465,6 °C. Také

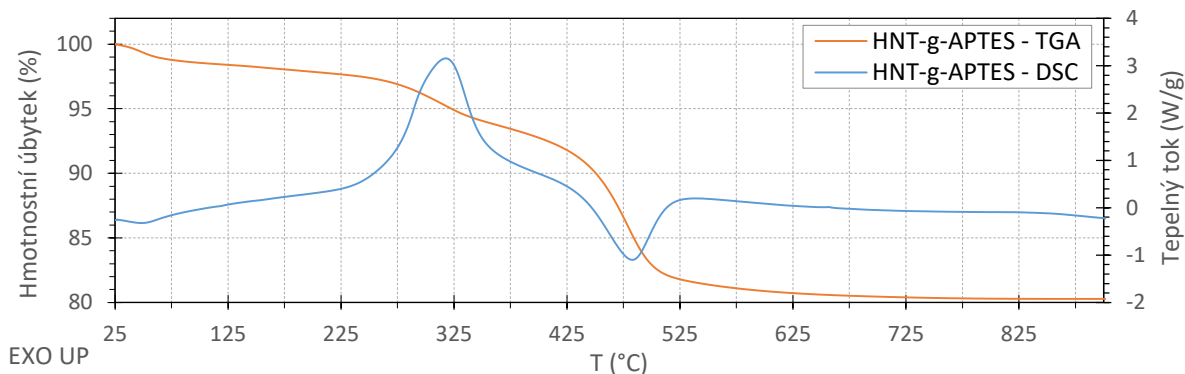
<sup>11</sup> V rámci těchto zkoušek byla provedena analýza vlivu rychlosti ohřevu a velikosti navážky. Tyto optimalizace příliš nevedly ke zvýšení citlivosti měření v oblasti teplot 350 – 475 °C, a to zejména pro směs S a Směs 1%.

dekompozice směsí obsahujících HNT-g-APTES proběhly za nižších teplot, než je tomu u směsí obsahující AOX balíček. Avšak tento výsledek je s největší pravděpodobností způsoben částečnou degradací HNT-g-APTES, jež je k nahlédnutí na obrázku 8.16. Během této degradace dochází k odštěpení povrchové úpravy, což je doprovázeno exotermním píkem v oblasti 318 °C a postupnou dehydratací lumenu s maximem endotermického píku v oblasti 484 °C pokračujícím až do teploty 750 °C (celkový hmotnostní úbytek 19,8 hm%).

Tyto výsledky jsou velmi slibné pro případné využití HNT-g-APTES v kabelových směsích, jelikož nízká entalpie hoření směsi silně omezuje rychlost propagace hoření. Tento parametr z velké části určuje výsledné oheň retardační charakteristiky kabelu v makroskopickém měřítku a je v mnoha ohledech označován za pomyslné hrdlo láhve HFFR kabelových směsí, jež jsou určeny pro kabely s požární odolností B2<sub>ca</sub> dle CPR.



Obr. 8.15 Termogramy experimentálních směsí a) DSC, b) TGA prostřednictvím simultánní TGA/DSC.



Obr. 8.16 Termogram DSC a TGA HNT-g-APTES změřený prostřednictvím simultánní TGA/DSC.

## 8.7 Teoretický základ a popis metody reologické analýzy

V rámci studie reologických vlastností polymerních nanokompozitů byla provedena analýza vzorků jak v teplotním poli v rozsahu 30 – 250 °C s rychlostí ohřevu 5 K/min a konstantní frekvencí oscilací 1 Hz, tak i ve frekvenčním poli v rozsahu 0,2 – 100 Hz s konstantní teplotou 180 °C. Důvodem tohoto přístupu bylo zejména vyloučení faktoru degradace testovaného vzorku, která se může projevit při poměrně časově náročných reologických zkouškách podrobujících materiál současně frekvenční i teplotní oblasti. Volba konstantní frekvence oscilací 1 Hz byla definována na základě potřeby provedení interní komparace těchto experimentálních dat s existujícími kabelovými kompaundy společnosti SILON s.r.o, kde je tento přístup používán pro základní studium polymerních materiálů. V případě analýzy vzorků ve frekvenční oblasti byla stanovena konstantní teplota 180 °C z důvodu získání reologických dat z očekávaného maximálního teplotního zatížení HFFR kabelových směsí obsahujících HNT-g-APTES, jež jsou součástí druhé etapy experimentu. Pro obě zkoušky byly použity kruhové výřezy filmů polymerních nanokompozitů s průměrem 25 mm a tloušťkou 0,25 – 0,29 mm, které byly vloženy do geometricky uspořádaných paralelních kruhových desek o průměru 25 mm s mírou konstantní deformace 0,1%. Veškerá měření byla provedena na rotačním reometru Discovery HR-3 (TA Instruments).

### 8.7.1 Diskuze výsledků reologické analýzy

V případě výsledků reologického měření v teplotním poli s konstantní oscilací byla zaměřena pozornost na změnu komplexní viskozity  $\eta^*$  a ztrátového činitele  $\tan(\delta)$  na elastický modul  $G'$  a ztrátový modul  $G''$  v závislosti na míře plnění polymerních nanokompozitů HNT-g-APTES. Frekvenční analýza testovaných vzorků za konstantní teploty byla zaměřena zejména na heterogenitu polymerních nanokompozitů, jež může být sledována ve změně hodnoty směrnice reálné  $G'_{(\omega)}$  a imaginární složky  $G''_{(\omega)}$  modulu ve smyku promítnutých v logaritmických osách. V případě taveniny zcela homogenního či izotropního polymeru, u kterého se vyskytuje pouze jedna fáze, odpovídá tato směrnice hodnotě 2, jelikož je eliminována teplotní závislost  $G'$ . Tato hodnota vychází z teorie viskoelastického chování lineárních homopolymerů [271] a odpovídá následujícímu vztahu:

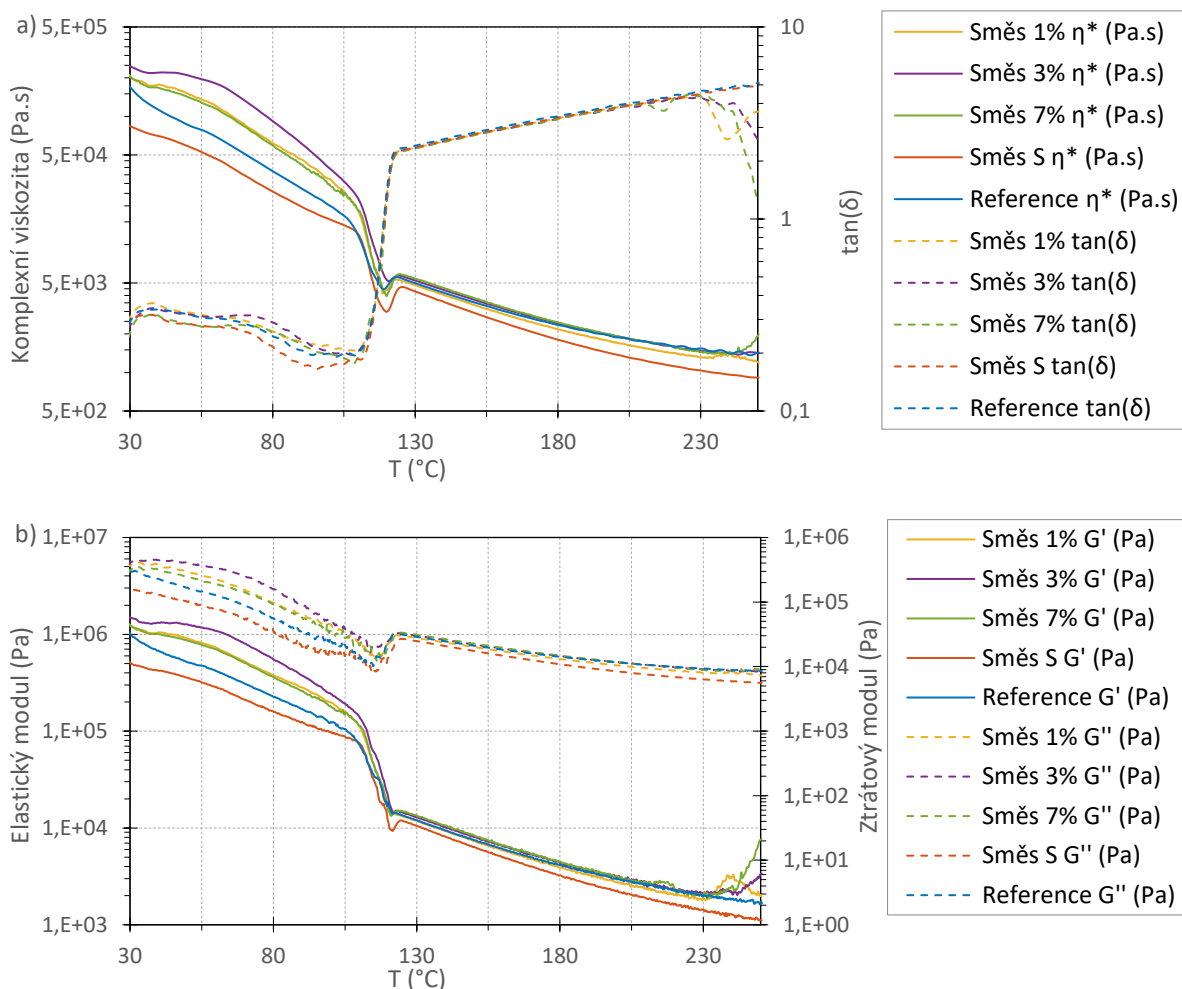
$$\log G'_{(\omega)} = 2 \times \log G''_{(\omega)} + \log \left( \frac{\rho \times R \times T}{M_e} \right) \quad (32)$$

Kde:  $\rho, R, T, M_e$  jsou hustota polymeru, plynová konstanta, teplota a molární hmotnosti zapletení řetězců.



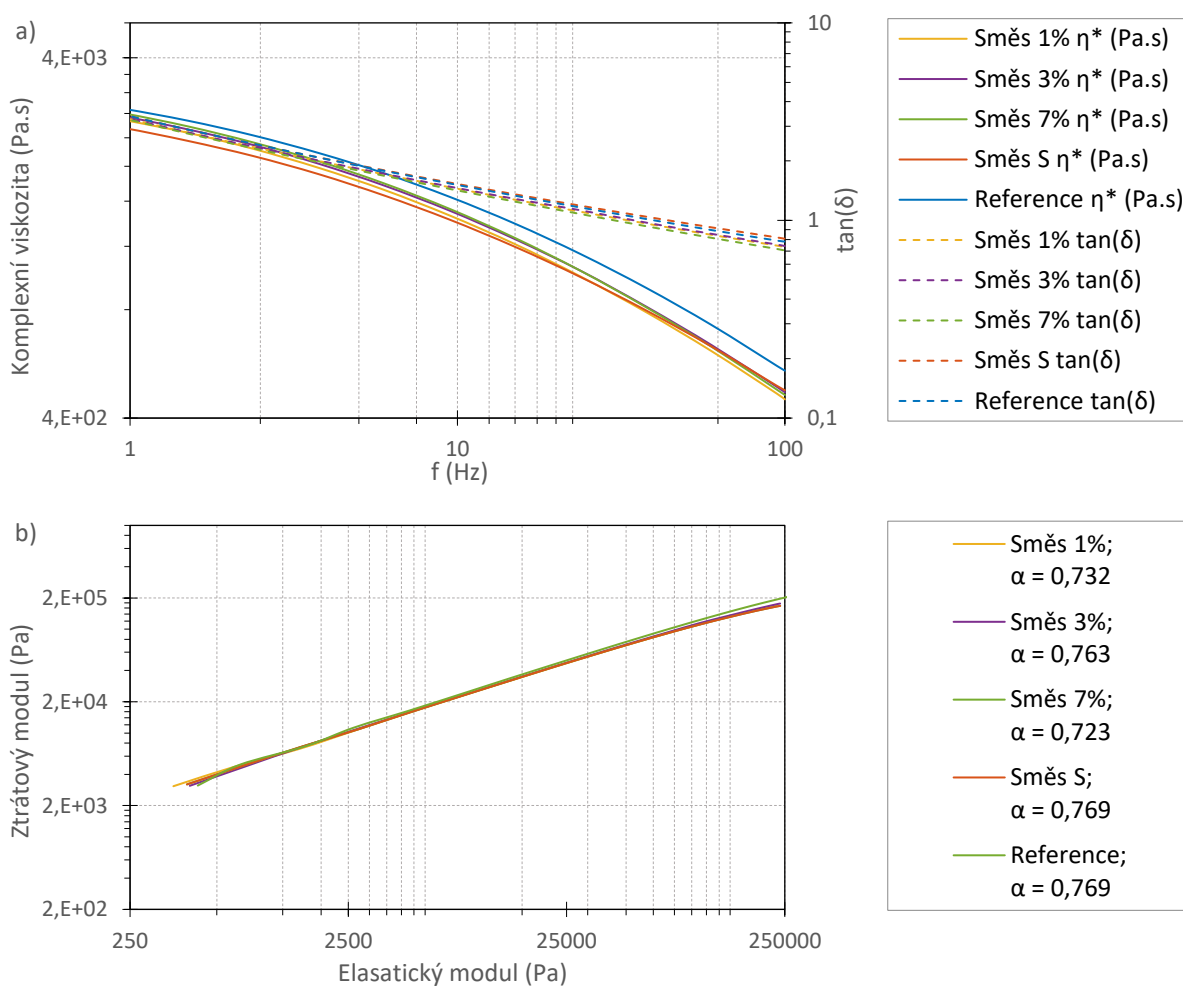
V případě vícefázových polymerních systémů lze předpokládat snížení hodnoty této směrnice. Tyto fáze vytvářejí samostatné pseudostruktury mikrodomén s různou mírou fyzické agregace, které mohou být snadno orientovány i při nízkém smykovém tření. [271]

Jak je patrné na následujícím obrázku 8.17, reologická analýza vzorků v teplotním poli za konstantní frekvence oscilace potvrdila mírně negativní vliv přítomnosti HNT-g-APTES na změnu komplexní viskozity, kdy směs s nejlépe dispergovaným nanoplňivem vykazovala nejvyšší hodnoty v celém měřeném rozsahu, s největším rozdílem v oblasti  $T < T_m$ . Tyto hodnoty lze považovat za přijatelné ve smyslu tokového chování testovaných směsí, jelikož se pohybovaly v rámci jednoho řádu. Výsledky také potvrzují závěry analýzy disperze měřené pomocí XDR a mikroskopie, kdy Směs 7% nevykazovala vyšší hodnoty komplexní viskozity než Směs 3%. Je zajímavé, že přidáním antioxidantního balíčku (Směs S) došlo k určitému snížení komplexní viskozity. Jak deArmitt [71] uvádí, přítomnost nízkomolekulárních aditiv včetně antioxidantů může vykazovat v polymerních systémech lubrikační účinky, a to i za nízkých koncentrací.



Obr. 8.17 Závislost a) komplexní viskozity a  $\tan(\delta)$ , b) elastického a ztrátového modulu na změnu teploty při frekvenci oscilace 1 Hz.

Obdobné trendy jako u sledování charakteristik  $\mu_{(T)}^*$  v závislosti na úrovni plnění HNT-g-APTES byly také sledovány u ztrátového činitele  $\tan(\delta)$ . Zde byl však patrný výrazný pokles tohoto parametru u směsí obsahujících nanoaditivum, a to v oblasti teplot 230 – 250 °C. Autor předpokládá, že toto chování bylo způsobené rychlejší spotřebou AOX balíčku díky přítomnosti nanoaditiva a následnou degradací testovaného materiálu během analýz. V případě měření ve frekvenčním rozsahu a v izotermní teplotě, jež je k nahlédnutí na obr. 8.18 a), nebyly zaznamenány výrazné projevy vlivu plnění HNT-g-APTES na změnu komplexní viskozity, či ztrátového modulu. Závislosti elastického modulu na ztrátový modul testovaných směsí, které jsou uvedeny na obr. 8.18 b), také nevykazovaly příliš odlišné výsledky. Avšak výpočty směrnic, i přes velmi malou odchylku, potvrzují změnu homogenity jednotlivých vzorků, kdy nejvyšší hodnota směrnice byla sledována u směsi obsahující 3 hm% HNT-g-APTES. Tyto výsledky jsou v souladu s analýzou disperze, a také je lze považovat za velmi pozitivní, protože se neprojevil negativní vliv HNT-g-APTES na tokové chování směsí, který by v negativním případě napovídal na omezení použitelnosti HNT-g-APTES v těchto polymerních systémech.



Obr. 8.18 a) Závislost  $\mu^*$  a  $\tan(\delta)$  b)  $\log G' - \log G''$  závislost na změnu frekvence v při izotermní teplotě 180 °C s vypočítanými směrnicemi. Měření bylo provedeno ve frekvenčním rozsahu 0,15 – 100 Hz.

## 8.8 Analýza dielektrických vlastností polymerních nanokompozitů

Chování polymerních nanokompozitů obsahujících HNT není příliš vědeckou komunitou dobře popsáno a existuje pouze malé množství publikací zabývajících se tímto tématem (dle databáze SCOPUS celkem 25, z toho 3 příspěvky jsou uvedeny pod autorovým jménem). Popis těchto vlastností je pro kabelovou aplikaci nesmírně důležitý, a to zejména pro polymerní směsi užívané jako izolační systémy. Avšak ČSN EN 50363 a její oddíly, ve kterých jsou uvedeny požadavky na kabelové směsi pro nízkonapěťové LFHC kabely, příliš nezohledňuje dielektrické vlastnosti jako je například vnitřní rezistivita směsi. Z toho důvodu většina českých i slovenských výrobců definuje své vlastní požadavky na dielektrické vlastnosti směsi pro tyto kabely dle německých norem DIN VDE 0207, DIN VDE 0250, DIN VDE 0276 a jejich příslušných oddílů [272]–[274]. V rámci těchto norem je výše zmíněná vnitřní rezistivita vyžadována min.  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  při teplotě  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a min.  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  při maximální provozní teplotě kabelu. Tato část experimentu je zaměřena na studium vlivu HNT-g-APTES a jeho koncentrace na změnu nejen vnitřní rezistivity směsi ale i na další dielektrické vlastnosti ve stejnosměrném i střídavém poli, a to za pomoci sledování: *Polarizačních charakteristik, elektrické pevnosti, reálné a imaginární složky permitivity, ztrátového činitele, konduktivity a reálných složek kapacity a impedance v teplotní i frekvenční oblasti.*

### 8.8.1 Teoretický základ a popis měření polarizačních charakteristik

Pro stanovení izolačního stavu polymerních nanokompozitů byly provedeny absorpční a resorpční charakteristiky. Měření bylo provedeno dle ČSN IEC 93 [275], a to pomocí tříelektrodového měřicího systému Keithley 8009 Resistivity Test Fixture s napěťovým zdrojem a zároveň elektrometrem Keithley 6517A při stejnosměrném napětí  $1\,000 \text{ V}$  se vzorkovací frekvencí  $1 \text{ Hz}$  při teplotě  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pro každou testovanou fólii byl proveden cyklus měření  $600 \text{ s}$  vybíjení,  $6\,000 \text{ s}$  měření absorpčního proudu,  $300 \text{ s}$  měření resorpčního proudu s četností měření  $5$  vzorků od každého materiálu. Pro tato měření byly použity fólie studovaných polymerních nanokompozitů o tloušťce  $0,25 - 0,29 \text{ mm}$  a rozměrech  $100 \times 100 \text{ mm}$ , kdy tloušťky vzorků byly změřeny pomocí mikrometru v  $6$  různých bodech každé zkoumané fólie. Testované vzorky byly před samotným měřením kondicionovány a uvedeny do elektrostaticky stabilního stavu pomocí uložení vzorků mezi uzemněné elektricky vodivé fólie po dobu  $24 \text{ h}$ . Z naměřených charakteristik byly posléze vyhodnoceny parametry:

- Jednominutový polarizační index  $p_{i1}$  (-), který byl vypočítán dle následujícího vztahu (33)
- Desetiminutový polarizační index  $p_{i10}$  (-), který byl vypočítán dle vztahu (34)

- Vnitřní rezistivita  $\rho_v$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ), jež byla vyhodnocena z ustálené hodnoty průměrného absorpčního v čase 6000 s dle vztahu (35)

$$p_{i1} = \frac{R_{60}}{R_{15}} = \frac{i_{15} + i_{\infty}}{i_{60} + i_{\infty}} \quad (33)$$

$$p_{i10} = \frac{R_{600}}{R_{60}} = \frac{i_{60} + i_{\infty}}{i_{600} + i_{\infty}} \quad (34)$$

$$\rho_v = \frac{S_{ef} \times U}{\bar{h} \times i_{6000}} \quad (35)$$

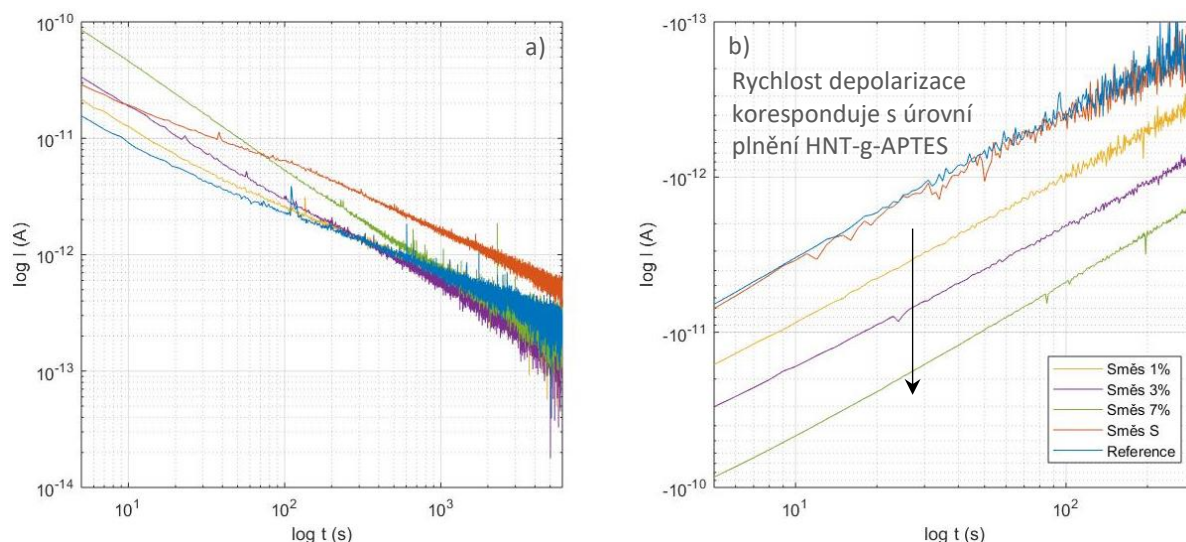
Kde:  $R_x$  odpovídá odporu měřeném v čase  $x$  (s),  $i_x$  jsou absorpční proudy měřené v čase  $x$  (s),  $\bar{h}$  je průměrná tloušťka vzorku,  $S_{ef}$  je efektivní plocha elektrody odpovídající  $2,29 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ .

### 8.8.2 Diskuze výsledků polarizačních charakteristik

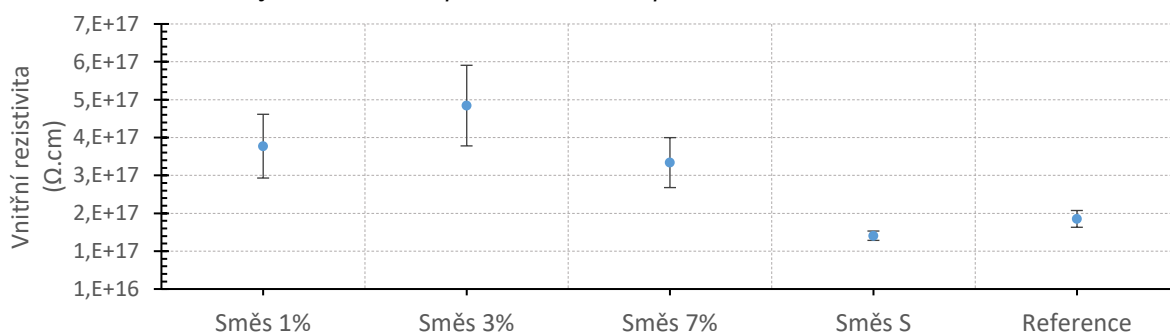
Jak je patrné z následující tabulky 8.8 a obrázku 8.19, jsou rozdíly mezi zkoumanými vzorky v rámci absorpčních a resorpčních charakteristik velmi malé, pohybující se v rámci jednoho řádu. Určité posuny během nabíjení dielektrika byly zaznamenány u Směsi S, která vykazovala nejvyšší prosakující proudy ze všech zkoumaných vzorků. Naopak směsi s velmi dobře dispergovaným nanoplňivem vykazovaly v závěru absorpčních charakteristik parametry srovnatelné s čistým polymerem. Stále však tyto změny měly jen nepatrný vliv na výslednou vnitřní rezistivitu, která se pohybovala v rozmezí  $1,5 \cdot 10^{17} - 5,0 \cdot 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  (viz obr. 8.20). Z výsledků resorpčních charakteristik byl sledován očekávaný vliv přítomnosti HNT-g-APTES, který se projevil v nárůstu depolarizačního proudu během vybíjení dielektrika, a to nezávisle na kvalitě disperze daného vzorku. Výraznější změny byly pozorovány u hodnocení polarizačních indexů (tabulka 8.8), kdy zejména u indexu  $p_{i10}$  byl sledován nárůst v závislosti na zastoupení HNT-g-APTES ve vzorcích. V případě reference či polymeru obsahujícího antioxidační balíček se index  $p_{i10}$  pohyboval na úrovni 3,3 – 3,6, zatímco u vzorků obsahujících HNT-g-APTES se tento parametr zvýšil na 3,8 – 7,5 v závislosti na koncentraci nanoplňiva. Minutové polarizační indexy vykazovaly též postupný nárůst v závislosti na míře plnění HNT-g-APTES, kdy u Směsi 1% byly sledovány hodnoty v rozsahu 2,12 – 2,8 a u Směsi 7% v rozsahu 3,1 – 3,6 (min. – max.).

Tabulka 8.8 Výsledky analýzy absorpčních a resorpčních charakteristik

Parametr	Směs 1%	Směs 3%	Směs 7%	Směs S	Reference
$p_{i1}$ (-)	$2,514 \pm 0,23$	$3,172 \pm 0,18$	$3,429 \pm 0,20$	$1,933 \pm 0,15$	$2,050 \pm 0,12$
$p_{i10}$ (-)	$3,826 \pm 0,34$	$5,509 \pm 0,29$	$7,641 \pm 0,24$	$3,567 \pm 0,20$	$3,279 \pm 0,08$
$\rho_v$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$3,9 \cdot 10^{17} \pm 8,4 \cdot 10^{16}$	$4,9 \cdot 10^{17} \pm 1,1 \cdot 10^{17}$	$3,4 \cdot 10^{17} \pm 6,6 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{17} \pm 1,2 \cdot 10^{16}$	$1,9 \cdot 10^{17} \pm 2,2 \cdot 10^{16}$



Obr. 8.19 a) absorpční, b) resorpční charakteristiky zkoumaných polymerních nanokompozitů při stejnosměrném napětí 1 kV. Měření proběhlo dle ČSN IEC 93.



Obr. 8.20 Změna vnitřní rezistivity v závislosti na plnění HNT-g-APTES.

Na základě těchto výsledků je možné konstatovat, že HNT-g-APTES neovlivňuje izolační stav studovaných polymerních systémů ve smyslu zhoršení vnitřní rezistivity. Navýšení polarizačních indexů se může jevit na první pohled jako pozitivní, jelikož jsou vysoké hodnoty polarizačních indexů u izolačních materiálů vyhledávané. Tyto projevy zkoumaných polymerních nanokompozitů jsou s největší pravděpodobností spojené s disipací naakumulovaného náboje na povrchu HNT-g-APTES, a také díky vratným relaxacím probíhajícím v nanoplňivu či jeho blízkém okolí. Díky tomu toto chování může spíše přispět k navýšení vybíjecích proudů v případě aplikace obdobného polymerního nanokompozitu v izolačních systémech dlouhých kabelových tras.

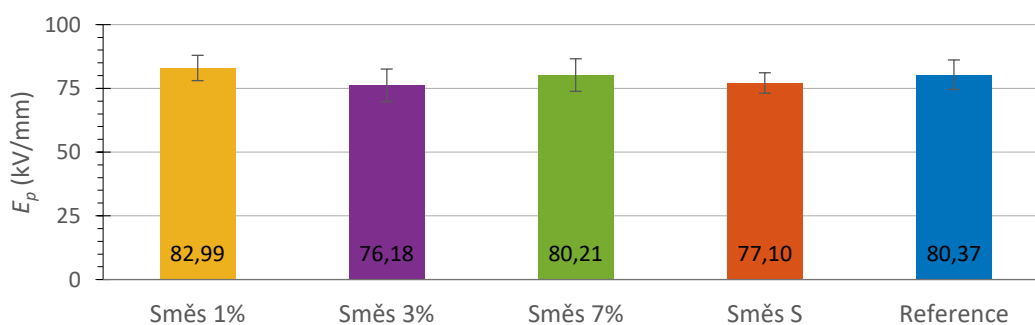
### 8.8.3 Teoretický základ a popis metody měření elektrické pevnosti

Elektrická pevnost  $E_p$  (kV/mm) je z pohledu dielektrických vlastností kabelových směsí považována za jednu z nejdůležitějších vlastností při stanovení vhodnosti testovaného materiálu pro danou aplikaci. Tento parametr definuje velikost elektrického napětí vztaženého ke tloušťce vzorku, při kterém dochází k elektrickému průrazu materiálu. Definice a postup

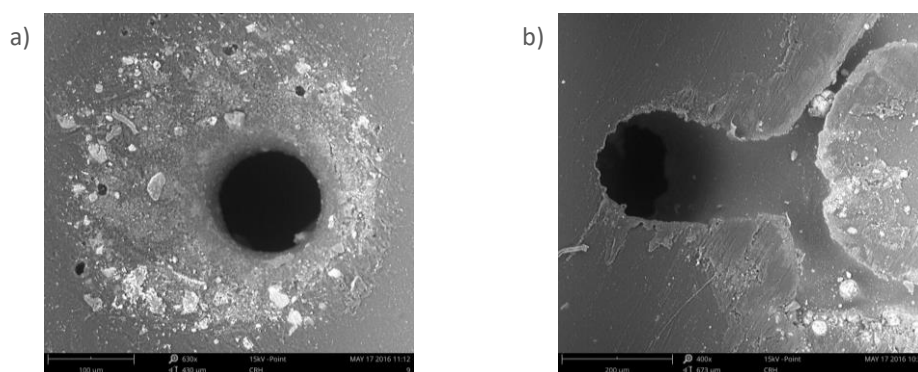
zkoušky je součástí ČSN EN 60243-1 ed. 2 [276]. Pro účely tohoto experimentu byly použity fólie polymerních nanokompozitů o rozměrech  $100 \times 100 \times 0,25 - 0,29$  mm. Měření  $E_p$  proběhlo mezi válcovými elektrodami se zaoblenými okraji o průměru 15 mm v olejové lázni pomocí regulovaného vysokonapěťového zdroje Siemens LM 30 Power Module a Siemens SM 4 Control Module při teplotě 25 °C a frekvenci 50 Hz s lineárním nárůstem napětí 1 kV/s, kdy pro každý vzorek bylo provedeno 15 měření. Následně byl studován vliv HNT-g-APTES na morfologii oblastí průřazů pomocí elektronové mikroskopie se sondou EDX (Phenom ProX).

#### 8.8.4 Diskuze výsledků měření elektrické pevnosti

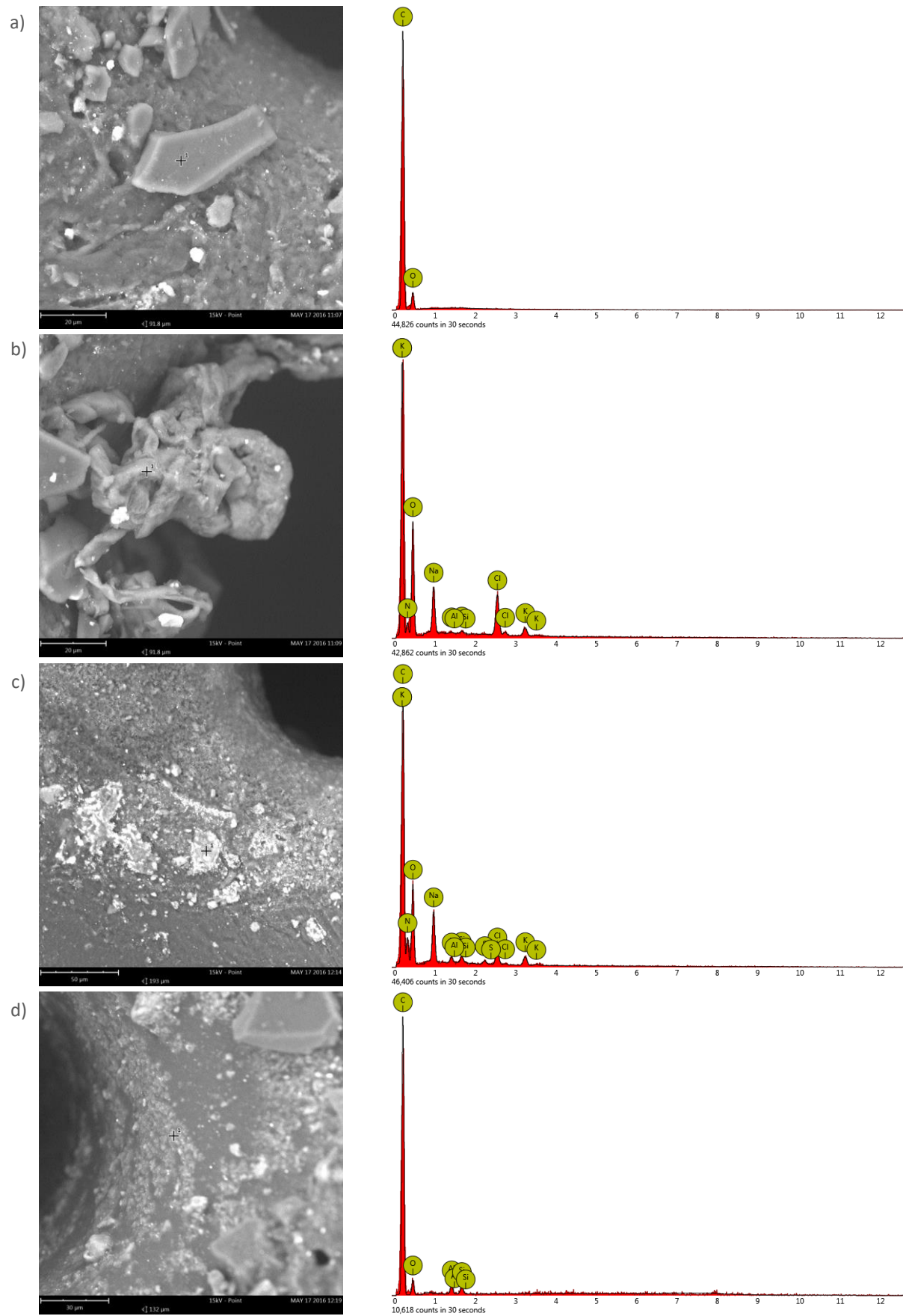
Jak je na následujícím obrázku 8.21 patrné, přítomnost HNT-g-APTES ve studovaných polymerních nanokompozitech nemělo příliš významný vliv na změnu tohoto parametru. Je zde však patrný mírný vzestup elektrické pevnosti u vzorku Směs 1% o přibližně 5,89 kV/mm oproti směsi obsahující stabilizační balíček. Avšak vzorek s nejlépe dispergováním nanoplňivem vykazoval hodnoty prakticky stejné jako Směs S. Celkově se hodnoty elektrické pevnosti pohybovaly v úzkém rozmezí 76 – 82 kV/mm s překrývajícími se směrodatnými odchylkami. Proto nelze tyto rozdíly zcela věrohodně přisuzovat úrovni plnění HNT-g-APTES, ale spíše chybě měření. Následující obrázky 8.22 – 8.24 ukazují typickou morfologii oblasti průřazu včetně prvkového složení v jejich okolí.



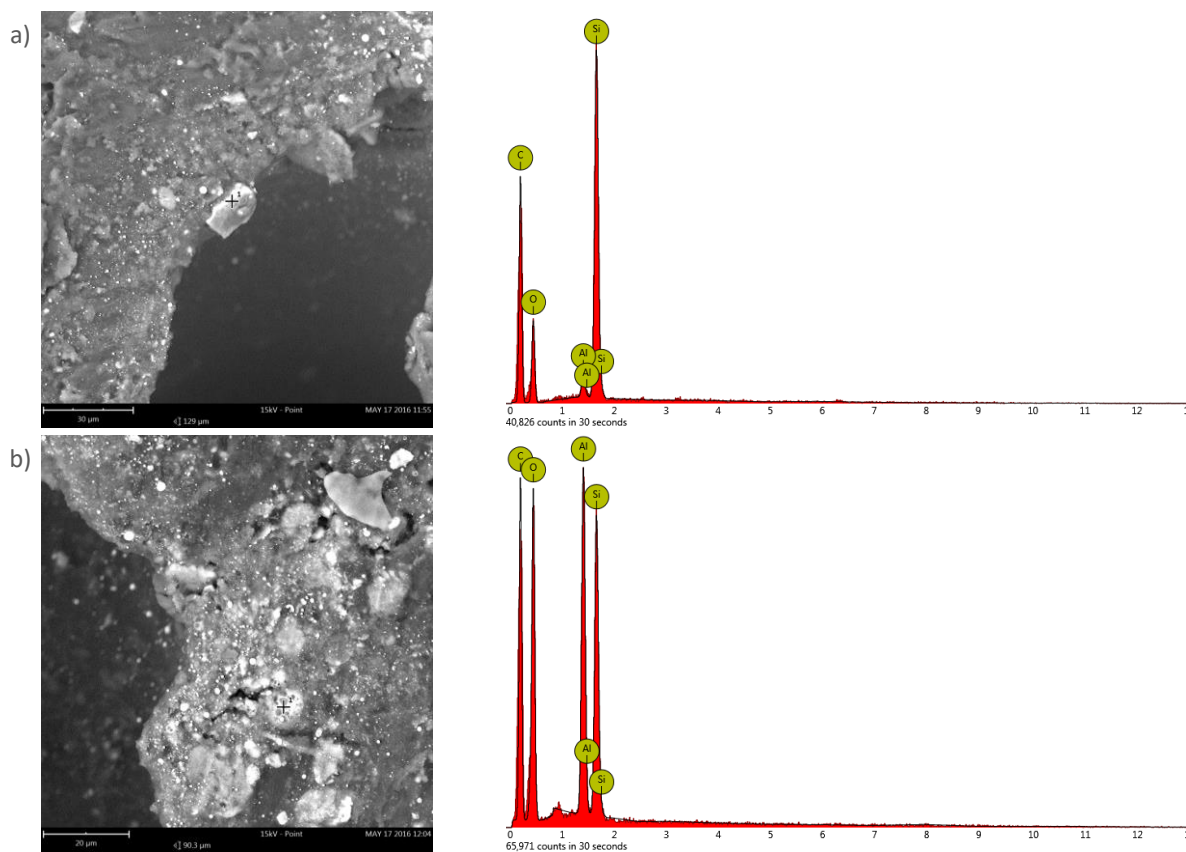
Obr. 8.21 Elektrická pevnost experimentálních polymerních nanokompozitů.



Obr. 8.22 SEM snímky oblasti a) vstupu b) výstupu výboje testovaného polymerního nanokompozitu (Směs 7%). Snímkování bylo provedeno na SEM Phenom ProX při 15 kV.



Obr. 8.23 SEM/EDX analýza oblastí průřezu a), b) směs 1%; c), d) Směs 3% s příslušnou prvkovou analýzou vyznačených bodů. Měření bylo provedeno SEM Phenom ProX při 15 kV.



Obr. 8.24 SEM/EDX analýza oblastí průrazu a), b) směs 7% s příslušnou prvkovou analýzou vyznačených bodů. Měření bylo provedeno SEM Phenom ProX při 15 kV.

Při sledování morfologie oblastí průrazů pomocí elektronové mikroskopie (obr. 8.22 – 8.24) bylo zjištěno, že směsi obsahující 1 a 3 hm% HNT-g-APTES vykazovaly obdobné chování ve smyslu tvaru a prvkového složení. Jak je patrné na obrázku 8.23 a) – d) oblasti průrazu těchto vzorků byly velmi pravidelné s výskytem relativně velkých karbonizovaných částic v okolí průrazu. Po provedení prvkového složení bylo zjištěno, že tyto částice neobsahují prvky, které by ukázaly na výskyt HNT-g-APTES. I přesto tento vzorek Směs 3% vykazoval spolu se směsí obsahující 7hm% HNT-g-APTES nejvyšší směrodatnou odchylku sledovaného souboru odpovídající hodnotě přibližně 6,4 kV/mm. V případě vzorku Směs 7% byla morfologie odlišná. Jak je patrné na obrázku 8.24, tvar i okraje oblasti průrazu vykazovaly vyšší nepravidelnost a v jejich okolí se vyskytovalo velké množství různě velkých částic. Po provedení prvkové analýzy bylo zjištěno, že převážná část karbonizovaných částic obsahuje prvky shodné se složením HNT-g-APTES.

Celkově je možné konstatovat, že sledované projevy a změny elektrické pevnosti v závislosti na plnění HNT-g-APTES jsou stále velmi malé na to, aby byl z tohoto dílčího výsledku vyvozen závěr omezení použitelnosti zvoleného HNT-g-APTES v materiálech určených pro kabelové směsi.

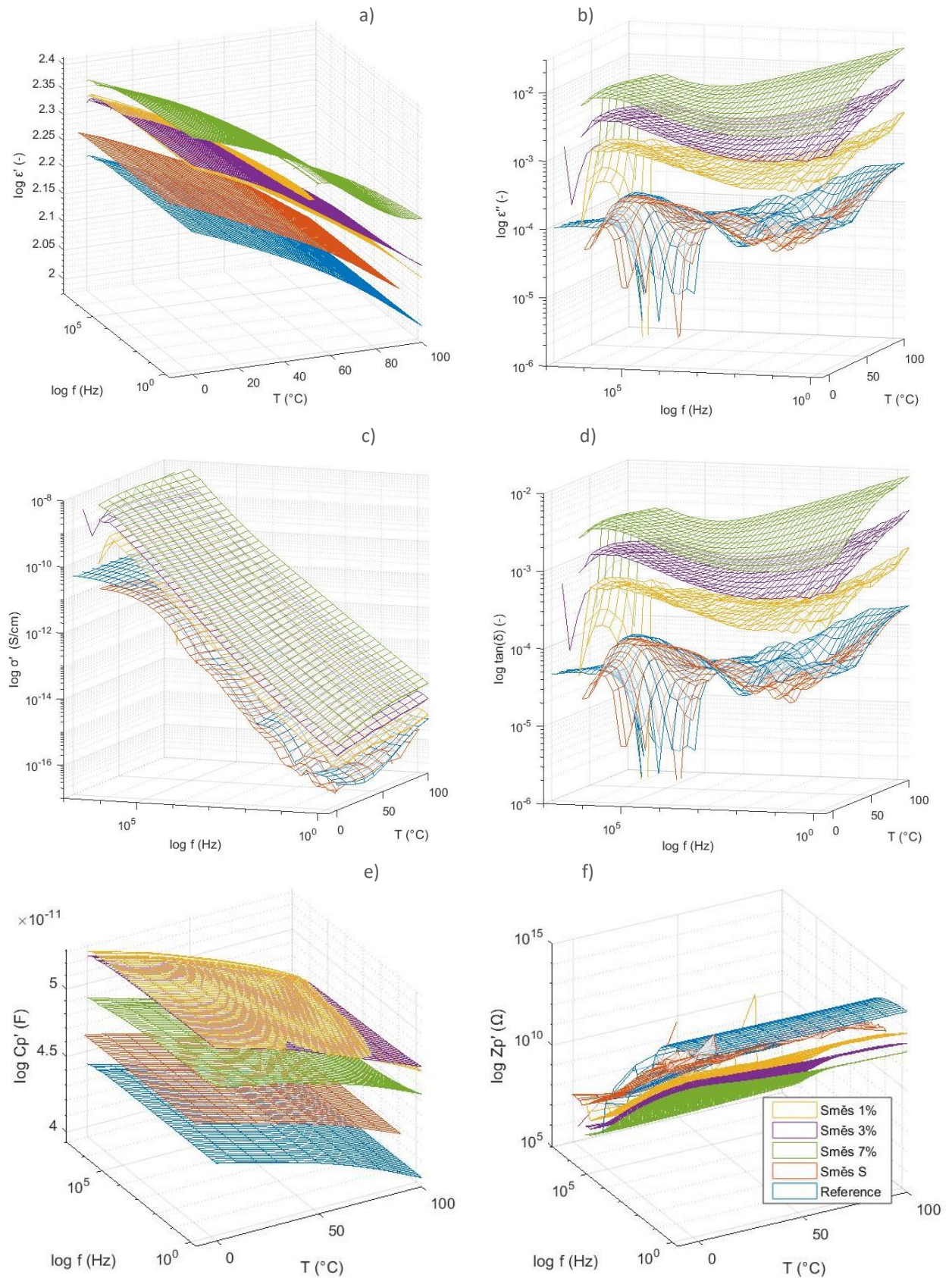


### 8.8.5 Teoretický základ a popis měření dielektrické spektroskopie

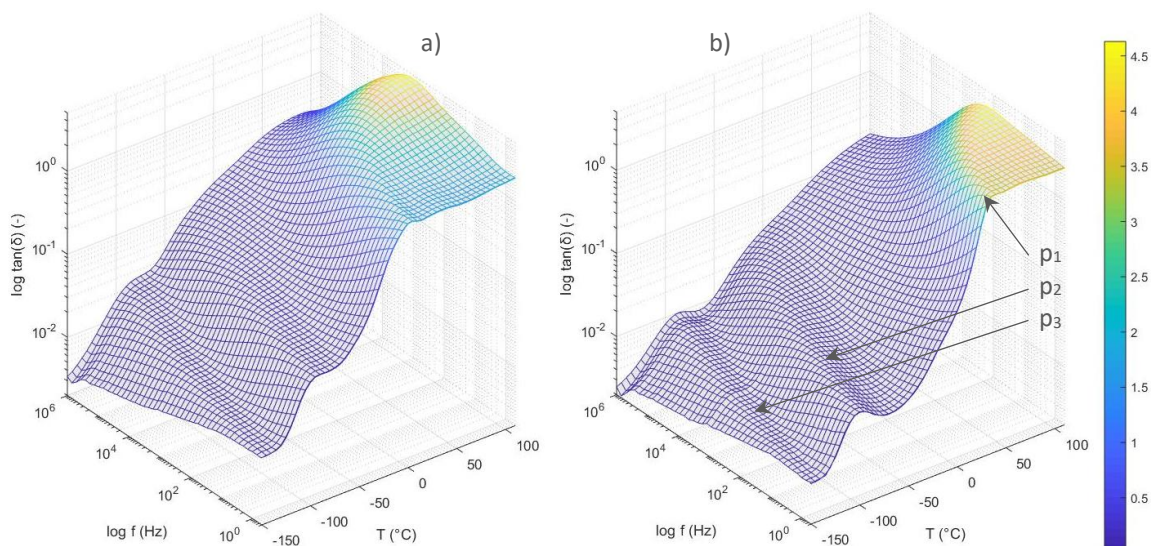
Pro zjištění dielektrických vlastností, které jsou primárně závislé na polarizačních a vodivostních charakteristikách zkoumaného vzorku, byla provedena analýza polymerních nanokompozitů pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie (BDS). K tomuto účelu byla použita aparatura Novocontrol Alpha-A (Novocontrol Technologies) s elektrodovým systémem Novocontrol ZGS, jež byl složen ze dvou paralelně orientovaných kruhových elektrod o průměru 30 mm. Pro tuto analýzu byly připraveny kruhové výřezy zkoumaných vzorků o průměru 30 mm a tloušťce 0,25 – 0,29 mm, které byly před samotným měřením kondicionovány stejným postupem jako u měření absorpčních a resorpčních charakteristik. Vzorky byly podrobeny frekvenčnímu a teplotnímu namáhání v rozsahu  $f \in \langle 5 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^6 \rangle$  Hz a  $T \in \langle 0 - 100 \rangle$  °C při měřicím napětí  $U_{ef} = 1$  V. V rámci této metody byla sledována změna reálných a imaginárních složek permitivity  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ , ztrátového činitele  $\tan(\delta)$ , konduktivity  $\sigma'$  a reálných složek kapacity a impedance  $C_p'$ ,  $Z_p'$ .

### 8.8.6 Diskuze výsledků měření dielektrické spektroskopie

Jak je vidět na následujícím obr. 8.22, výsledky BDS ukázaly, že použitá koncentrace HNT-g-APTES ve zkoumaných směsích má slabý vliv na  $\tan(\delta)$  v oblasti průmyslových frekvencí a pracovních teplot 40 – 100 °C pohybující se v rozmezí  $0,1 - 0,8 \cdot 10^{-3}$ . Po podrobnější analýze průběhu  $\tan(\delta)$  je patrné, že ve zkoumané teplotní a relaxační oblasti se vyskytují dva relaxační děje, a to v oblasti nízkých frekvencí a vysokých teplot a v oblasti vysokých frekvencí napříč teplotním spektrem. Výsledky také ukazují, že  $\varepsilon'$  a  $C_p'$  je ovlivněna mírou disperze HNT-g-APTES. U polymerních směsí s dobře dispergovaným HNT-g-APTES se  $\varepsilon'$  pohybovala na stejné úrovni, nárůst tohoto parametru byl zaznamenán u směsí s převládajícími aglomeráty nanoplňiva. Tento výsledek naznačuje, že míra vratných relaxací převládá na povrchu HNT-g-APTES.  $C_p'$  měla toto chování opačné, což souvisí s tvorbou povrchového náboje na povrchu nanoplňiva, protože velikost kapacity je úzce spjatá s plochou dielektrika. Z toho důvodu celkový povrch HNT-g-APTES u směsí s velkým zastoupením aglomerátů je podstatně menší, a tím dochází k menší velikosti naindukovaného náboje, který je na této ploše závislý. V případě reálné složky impedance je viditelný pokles se stejným průběhem ve  $f - T$  spektru. To naznačuje, že přítomnost HNT-g-APTES zanáší do systému směsi určité množství volných nosičů náboje. Tento pokles je však stále v rámci jednoho řádu. Pro podrobnější analýzu byla také provedena BDS analýza samotného nanoplňiva (viz obr. 8.26) v rozsahu teplot -150 až 100 °C a frekvencí  $5 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^6$  Hz. Pro tuto analýzu bylo také provedeno zkoumání vlivu teplotního kondicionování HNT-g-APTES na BDS charakteristiky.



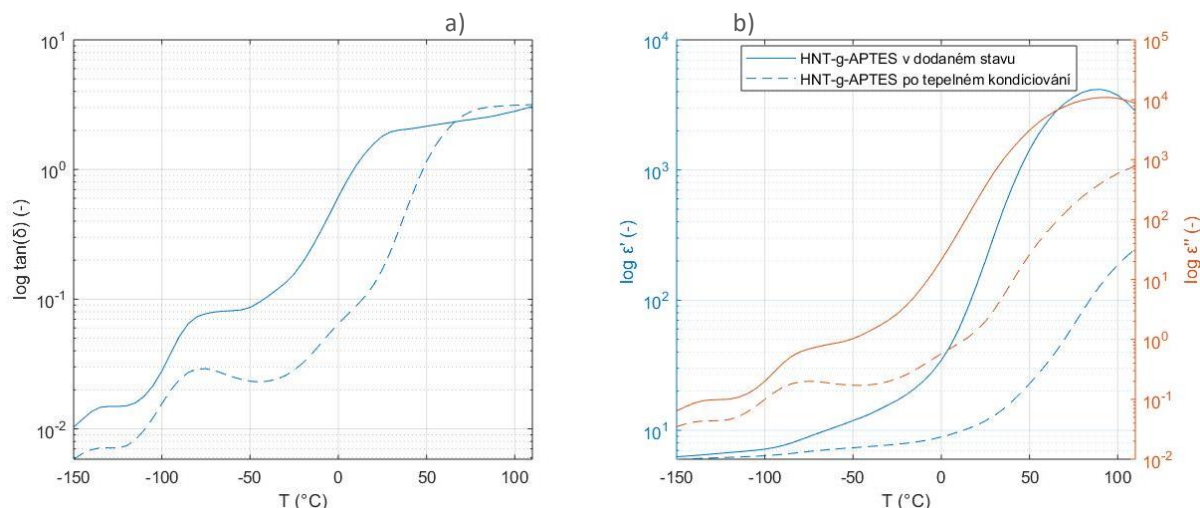
Obr. 8.25 Výsledky BDS experimentálních směsí; a), b) reálná a imaginární část permitivity; c) konduktivita; d) ztrátový činitel; e), f) reálná a imaginární část kapacity. Zpracování signálu a očištění signálu od šumu bylo provedeno pomocí metody DCT-PLS v prostředí MATLAB [277], [278].



Obr. 8.26 Výsledky BDS zaměřené na frekvenční a teplotní závislost  $\tan(\delta)$  u vzorků a) HNT-g-APTES v dodaném stavu, b) HNT-g-APTES po tepelném kondicionování při 110 °C po dobu 10 min.

Jak je na obrázku 8.26 patrné, vliv tepelného kondicionování na odezvu samotného HNT-g-APTES je nejvíce viditelný v oblasti teplot 40 – 100 °C a frekvencí 15 – 9 000 Hz, kdy pík  $\tan(\delta)$  v této oblasti doznal největší změny. V případě nekondicionovaného vzorku nanoplňiva byla hodnota  $\tan(\delta)$  na hodnotě 4,05 (105 °C, 1 200 Hz). Po tepelném kondicionování došlo k poklesu tohoto píku na 2,20 – 3,27 a také byl posunut do nižších frekvencí. Kromě změny prvního relaxačního píku nebyl charakter zbylých relaxací příliš ovlivněn ve smyslu posunu do jiných teplot či frekvencí. Avšak tato tepelná úprava způsobila výraznější projev relaxací  $p_2$  a  $p_3$ . Pokud je zaměřena pozornost na ztrátový činitel v oblasti průmyslové frekvence 50 Hz (viz obr. 8.27 a)), tak v případě tepelně kondicionovaného HNT-g-APTES došlo k navýšení  $\tan(\delta)$  v oblasti teplot 65 – 110 °C z 2,51 na 3,03. Poté jsou však ztráty výrazně nižší než u vzorku v dodaném stavu. Důvodem této změny, jak je patrné na obrázku 8.27 b), je velmi dramatická změna absolutních hodnot reálné a imaginární složky permitivity. V oblasti teploty 25 °C a frekvence 50 Hz došlo v případě  $\epsilon''$  k poklesu hodnoty tohoto parametru z 362,4 na 1,9. Obdobná změna byla také zaznamenána u  $\epsilon'$ , kdy po tepelném kondicionování HNT-g-APTES došlo také k výraznému poklesu tohoto parametru, a to z hodnot 200,2 na 11,8.

Tyto změny spekter lze přisuzovat rekrystalizaci struktury HNT-g-APTES či částečnému odpaření vázané vody ze struktury nanoplňiva. Na těchto záznamech je také patrné, že se u HNT-g-APTES v průběhu tepelného a frekvenčního namáhání projevují tři relaxační děje. Při porovnání ztrátového činitele nanoplňiva a polymerních nanokompozitů je vidět patrný přínos HNT-g-APTES na zvýšení ztrátového činitele zejména v oblasti vysokých teplot a nízkých frekvencí.



Obr. 8.27 a) Porovnání průběhu dielektrických ztrát, b) změna reálné a imaginární složky permitivity před a po tepelném kondicionování HNT-g-APTES při průmyslové frekvenci 50 Hz.

## 8.9 Analýza mechanických vlastností experimentálních směsí

Jak bylo v teoretické části zmíněno (podkapitola 2.3.1), přidáním tvrdého plniva do systému směsi obvykle bývá sledován pokles poměrného prodloužení při přetržení. Vzhledem k morfologii HNT-g-APTES jeho funkcionalizaci lze kromě snížení poměrného prodloužení při přetržení také očekávat navýšení modulu pružnosti a pevnosti na mezi kluzu. Z pohledu hodnocení kabelových izolačních materiálů jsou kritéria splnění těchto mechanických parametrů předmětem ČSN EN 50363-7. Z toho důvodu není možné tyto parametry opomenout a je zapotřebí ověřit vliv koncentrace HNT-g-APTES v navržených polymerních nanokompozitech.

### 8.9.1 Popis metody měření mechanických vlastností

Měření mechanických vlastností bylo provedeno dle ČSN EN ISO 527-1, -2 [279], [280] za pomoci zkušebního zařízení LabTest 3.030 (LaborTech) při rychlosti posuvu čelistí 20 mm/min a předpětí 2 N. Z vyrobených filmů polymerních nanokompozitů bylo pro každý vzorek připraveno 5 testovacích tělísek pomocí raznice ve tvaru odpovídajícím typu 5A dle ČSN EN ISO 527-2. Z výsledných tahových charakteristik byly stanoveny následující parametry: *modul pružnosti v tahu  $E$ , pevnost a tažnost na mezi kluzu  $\sigma_{(Re)}$ ,  $\epsilon_{(Re)}$ , mez pevnosti v tahu  $\sigma_{(Rm)}$ , pevnost při přetržení  $\sigma_{(Fb)}$  a jmenovité prodloužení při přetržení  $\epsilon_{(Fb)}$ .*

### 8.9.2 Diskuze měření mechanických vlastností

Jak je patrné z výsledků v tabulce 8.9, analýza mechanických vlastností potvrdila předpoklad mírně negativního vlivu HNT-g-APTES na jmenovité prodloužení při přetržení v porovnání s referenčním polymerem či směsí obsahující AOX. I přesto výsledky ukazují

mírný nárůst  $\varepsilon_{(Fb)}$  v závislosti na míře koncentrace HNT-g-APTES. Také se nepotvrdil předpoklad zvýšení pevnosti na mezi kluzu v závislosti na plnění polymerního nanokompozitu HNT-g-APTES. Spíše byl sledován opačný trend. Například pevnost v tahu poklesla z původních 23,2 MPa na hodnotu pohybující se kolem 17 MPa s mírnou závislostí směrodatných odchylek na velikosti plnění. Též u jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení došlo ke snížení parametrů, a to ze 720 % na hodnoty pod 600 %. Kde naopak došlo k očekávanému nárůstu charakteristik, bylo u vyhodnocení modulu pružnosti v tahu. Nárůst však nebyl nikterak výrazný, pohyboval se spíše v rozmezí směrodatných odchylek. U čistého LLDPE hodnoty modulu pružnosti odpovídaly 111 MPa, u stabilizovaného LLDPE + 3 hm% HNT-g-APTES se hodnoty pohybovaly přibližně na 116 MPa. S největší pravděpodobností se zde přímo projevil vliv nesourodé organicko-anorganické mezifáze.

Tyto mírně negativní výsledky jsou pro danou aplikaci stále přijatelné. Pro kompenzaci tohoto negativního vlivu je možné využít některý z následujících přístupů: *použití vhodného dispergantu, který bude ochotně interagovat s povrchem nanoplňiva, použití polymerní matrice s vyšší molekulovou hustotou, či použití kompatibilizátoru systému směsi.*

Tabulka 8.9 Mechanické vlastnosti experimentálních směsí.

Vzorky	$\sigma_{(Re)}$ (MPa)	$\varepsilon_{(Re)}$ (%)	$\sigma_{(Rm)}$ (MPa)	$\sigma_{(Fb)}$ (MPa)	$\varepsilon_{(Fb)}$ (%)	$E$ (MPa)
Směs 1%	9,13 ± 0,93	131,53 ± 2,27	16,76 ± 3,82	15,19 ± 4,63	555,9 ± 101,4	99,6 ± 7,26
Směs 3%	9,71 ± 0,42	114,99 ± 7,84	17,24 ± 1,32	16,12 ± 1,75	572,5 ± 44,9	116,8 ± 8,68
Směs 7%	9,26 ± 0,99	109,95 ± 0,36	17,04 ± 0,92	16,15 ± 0,93	586,9 ± 21,2	121,4 ± 14,44
Směs S	9,71 ± 0,24	112,23 ± 0,25	22,47 ± 1,35	21,99 ± 1,22	697,6 ± 32,2	108,9 ± 2,42
Reference	10,19 ± 0,26	123,09 ± 8,85	23,17 ± 0,81	22,80 ± 1,00	720,4 ± 33,5	110,8 ± 5,21

## 8.10 Zhodnocení výstupů první etapy experimentu

Jednotlivé experimenty ukázaly, že přidáním HNT-g-APTES do LLDPE systému nedochází k razantním změnám výsledných dielektrických či reologických vlastností takového polymerního nanokompozitu. Právě tyto dvě oblasti jsou pro další kroky experimentu klíčové. Na základě analýzy XDR a optické a elektronové mikroskopie byla identifikována směs s nejlepší disperzí ve sledovaném souboru vzorků, a to směs, jež obsahovala 3 hm% HNT-g-APTES. Pomocí výstupů analýzy disperze HNT-g-APTES bylo možné přesně interpretovat jednotlivé experimenty, které s úrovní disperze silně korelovaly. Na základě postavených hypotéz a prezentovaných výsledků lze první etapu shrnout do následujících závěrů:

- Bylo potvrzeno, že se zvyšující se koncentrací HNT-g-APTES došlo k nárůstu aglomerátů v systému směsi, kdy nejlepší disperzní parametry byly sledovány u směsi obsahující 3 hm% HNT-g-APTES.
- Nebyl potvrzen negativní vliv HNT-g-APTES na reologické chování polymerního nanokompozitu. V rámci měření byly viditelné rozdíly, které souhlasily s předpoklady vlivu změny koncentrace HNT-g-APTES na tyto charakteristiky. Změna těchto parametrů se však pohybovala v rámci jednoho řádu.
- Termické analýzy potvrdily, že přítomností 3 hm% HNT-g-APTES v polymerním nanokompozitu lze významně snížit maximální intenzitu a celkové množství uvolněného tepla během hoření, a to o 42 %, respektive 33% v porovnání se směsí obsahující pouze stabilizační balíček či referenční polymer. HNT-g-APTES mělo také vliv na zvýšení teplot tavení a krystalizace a na stupeň krystalinity systému. Termogravimetrická analýza experimentálních směsí také ukázala změnu hmotnostních úbytků v závislosti na úrovni plnění, a to zejména v oblasti teplot 300 – 480 °C. Tato změna je přičítána odpaření APTEs ze struktury HNT a také dehydrataci lumenů nanoplňiva.
- Na základě dielektrických analýz lze konstatovat, že byl u všech těchto výsledků sledován negativní vliv stabilizační komponenty systému. Výsledky také potvrzují, že formulované polymerní nanokompozity obsahující HNT-g-APTES nevykazují zhoršení dielektrických vlastností jako je vnitřní rezistivita a vyhovují požadavkům norem DIN VDE 0207, DIN VDE 0250 a DIN VDE 0276. Naopak HNT-g-APTES redukuje negativní vliv stabilizace, avšak pouze v malém měřítku. Dle výsledků polarizačních charakteristik HNT-g-APTES s největší pravděpodobností přispívá k odchyťování volných nosičů náboje, čímž v malé míře snižuje velikost prosakujících proudů a zvyšuje tím do určité míry polarizační indexy. Na vyrobených vzorcích byla též provedena zkouška elektrické pevnosti. Výsledky nenaznačují závislost změny tohoto parametru na velikosti plnění použitým nanoplňivem. Analýza dielektrické spektroskopie potvrdila, že parametry závislé na velikosti povrchového náboje silně korelují s úrovní disperze HNT-g-APTES.
- Výsledky mechanických zkoušek ukazují na mírně negativní vliv přítomnosti HNT-g-APTES na tažnost a pevnost zkoumaných polymerních nanokompozitů. V rámci sledovaných parametrů došlo ke zvýšení modulu pružnosti v tahu, který byl očekáván. Tyto změny jsou stále přijatelné ve smyslu splnění požadavků ČSN EN 50363-7.

Mimo ověření těchto hypotéz bylo také identifikováno, že vyšší koncentrace HNT-g-APTES má nepříznivý vliv na termooxidační stabilitu systému směsi hodnocenou pomocí parametru OIT, a to při časech míchání směsi 10 min. Volba této délky míchání byla zvolena nejen z důvodu dosažení co nejvyšší disperze, ale také v odhalení, jakým způsobem použité nanoplnivo spotřebovává zvolený stabilizační balíček během tohoto procesu.

Navržené formulace, které byly testovány v rámci tohoto experimentu, poskytly ideální podmínky pro odvození vlivu HNT-g-APTES v nanokompozitech polyolefinového typu. I přesto, že testované formulace dle výsledků vyhovují požadavkům ČSN EN 50363-7 pro termoplastické izolační směsi typu TI 6, TI 7, tak pro jejich praktické nasazení v oblasti LFHC kabelů by bylo zapotřebí formulace optimalizovat pro jiný typ kompaundační technologie. Tyto výsledky mohou být využity i při návrzích síťovatelných bezhalogenových izolačních směsí. V takovém případě je ale nutné modifikovat systém směsi komponentami zajišťujícími, že během finální extruze materiálu dojde k sesíťování polymerní matrice. Tato oblast je však mimo rozsah práce, jelikož je tato problematika z komerčního hlediska velmi aktuální téma a sdílení těchto informací by mohlo poškodit zájmy společnosti, pro kterou autor pracuje. Proto je v další části práce zaměřena pozornost na využití získaných poznatků této etapy v návrhu matice termoplastických HFFR směsí použitelných jako plášťový kompaund.

## 9 DRUHÁ ETAPA EXPERIMENTU

Jak bylo uvedeno v závěru předchozí kapitoly 8, tato etapa experimentu je zaměřena na využití vědeckých poznatků z první etapy experimentu při návrhu na polyolefinu založeného termoplastického HFFR plášt'ového kompaundu. Důvody k tomu vedoucí spočívají zejména: *v ověření použitelnosti HNT-g-APTES i v tomto typu systému, ve zjištění možného synergismu nanoplniva s klasickým retardérem hoření a v ověření vyrobitelnosti vysokoplněného systému obsahujícího zkoumané nanoplnivo*. Pro tyto účely jsou dílčí cíle této experimentální části následující:

- a) *Navrhnout matici plášt'ových HFFR receptur obsahující HNT-g-APTES.*
- b) *Uskutečnit výrobu navržených směsí na malé kompaundační lince.*
- c) *Pomocí testovací matice provést komparativní analýzu formulací s referenčním materiálem.*
- d) *Identifikovat recepturu s nejlepšími parametry.*

V porovnání s předchozím experimentem je tato část náročnější na provedení i interpretaci výsledků, jelikož formulace směsí pro tyto účely navržené obsahují 9 – 10 komponent, z toho přes 65 hm% systému směsi zaujímá retardér hoření. Právě vysoké plnění retardérem hoření dodává těmto plášt'ovým systémům jejich funkční schopnost, avšak za cenu zhoršených mechanických vlastností a obtížného procesu zpracování a kompaundace. Nanoplniva tyto zpracovatelské procesy ještě více znesnadňují, protože mají obecně negativní vliv na tokové chování taveniny směsi. Jak bylo uvedeno v podkapitole 2.5, vysoký měrný povrch nanoplniv způsobuje imobilizaci velké části polymerní matrice vedoucí k dramatickému zvýšení viskozity taveniny. Tyto předpoklady je nutné zohlednit v rámci formulace receptur, které vycházejí z komerčně používaného HFFR řešení pro tuto aplikaci, splňujících normy ČSN EN 50363-7, -8 typ směsi TI 6, TI 7, MT 7 [262], [281]. Tento referenční materiál se komerčně používá pro LFHC silové nízkonapěťové kabely typu 1-CXKE-R a 1-CXKE-V s třídou reakce na oheň C<sub>ca</sub>. Požadavky na vlastnosti směsi kabelu jsou uvedeny v příloze v tabulce P.3. Na základě extrapolace výsledků první etapy experimentu a iterační modifikace referenční receptury HNT-g-APTES, u které je garantována vnitřní rezistivita přesahující  $6,5 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  a  $2,4 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  při 20 a 70 °C, lze předpokládat minimální vliv HNT-g-APTES na změnu dielektrických parametrů. Z důvodu volby odlišné sekundární polymerní matrice mezi jednotlivými navrženými formulacemi lze předpokládat, že největší změny mohou být očekávány u výsledných mechanických parametrů dané směsi.



## 9.1 Popis polymerních nanokompozitů, jejich výroba a příprava vzorků

Na základě výsledků první etapy experimentu bylo identifikováno, že docílení dobré disperze HNT-g-APTES v systému směsi obsahující majoritní fázi LLDPE je možné dosáhnout až do výše 3 hm% (odpovídá 1,12 V% daného nanokompozitu Směs 3%), a to bez použití kompatibilizátoru. Na základě výsledků je toto množství ideální pro získání nejlepší odezvy systému směsi na oheň retardační charakteristiky, které jsou pro plášťové HFFR kompaundy určené pro LFHC kabely klíčové. Proto je i tato koncentrace HNT-g-APTES zvolena do navržených formulací plášťových HFFR směsí. K možnosti komparace jednotlivých směsí byla zachována stejná koncentrace plniv přispívající oheň retardačním charakteristikám. Proto v případě směsí obsahujících HNT-g-APTES byla koncentrace retardéru hoření pokrácena o odpovídající množství hm% nanoplňiva. V následující tabulce 9.1 je k dispozici základní popis jednotlivých formulací směsí druhé etapy experimentu. Bohužel s ohledem na ochranu duševního vlastnictví společnosti SILON s.r.o. nemohou být jednotlivé použité komponenty v navržených formulacích prezentované v této práci zcela odkryty.

Tabulka 9.1 Matice směsí druhé etapy experimentu

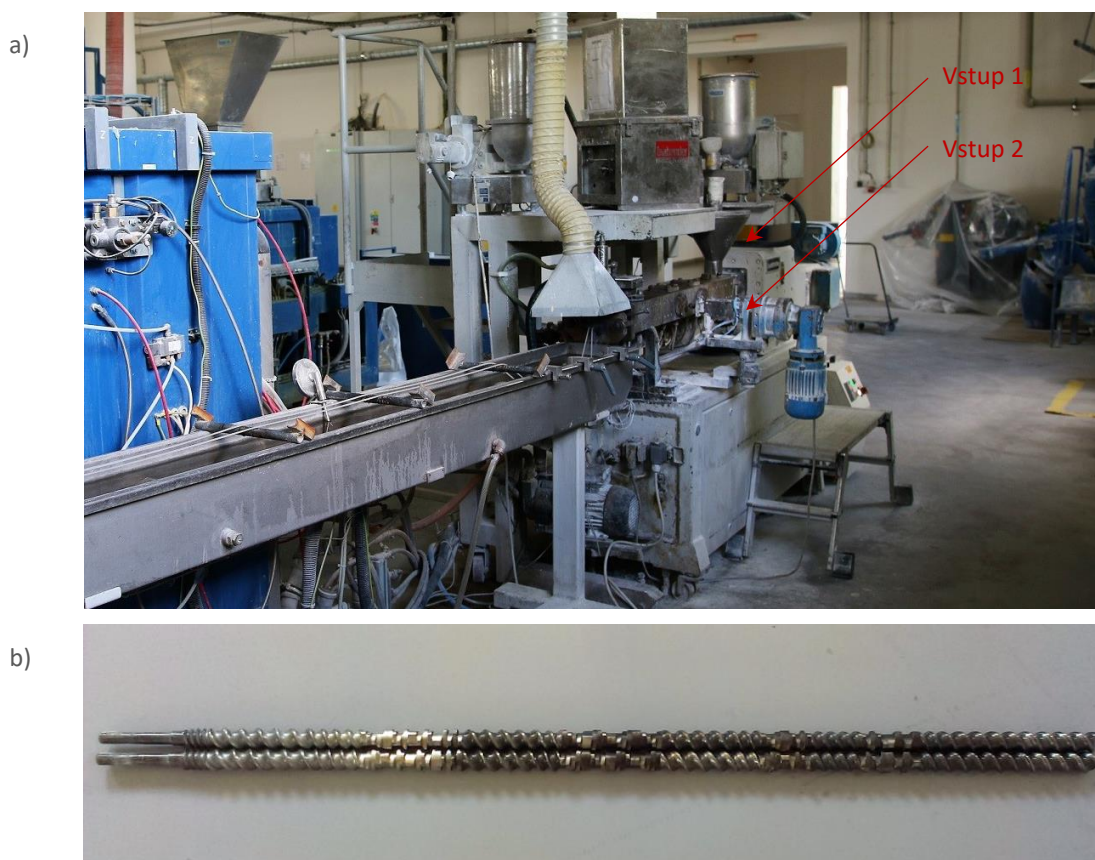
Komponenta / formulace	HFFR ref (hm%)	HFFR 1 (hm%)	HFFR 2 (hm%)	HFFR 3 (hm%)	HFFR 4 (hm%)	HFFR 5 (hm%)	HFFR 6 (hm%)
ATH (německý zdroj)	65,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
EVA 1 (typ s 25-28% VA)	21,0	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1
LLDPE 1 (nízké MFI, ZN typ)	8,2	8,2	-	-	-	-	-
LLDPE 2- funkcionalizované <sup>12</sup>	-	-	8,2	-	-	-	-
LLDPE 3 (vysoké MFI, ZN typ)	-	-	-	8,2	-	-	-
LLDPE 4 (vysoké MFI, ME typ)	-	-	-	-	8,2	-	-
OBC (vysoké MFI)	-	-	-	-	-	8,2	-
POE (vysoké MFI)	-	-	-	-	-	-	8,2
PAO-g-MAH (2 komponenty)	4	4	4	4	4	4	4
PPA (2 komponenty)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
AOX (2 komponenty)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HNT-g-APTES	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Výroba jednotlivých směsí proběhla na laboratorním dvoušnekovém ko-rotáčném hnětači Leistritz ZSE27 HP se strunovou granulací (průměr šneků 27 mm,  $L/D$  40, obr. 9.1). Důvod použití této technologie byl zejména v otestování chování systémů směsí obsahujících HNT-g-APTES na hranici zpracovatelnosti touto technologií a sledování výstupů fyzikálních parametrů. V následující tabulce 9.2 je k nahlédnutí výchozí nastavení laboratorní linky, které

<sup>12</sup> Jedná se o prototyp funkcionalizovaného LLDPE vyvinutého ve společnosti SILON s.r.o., který vykazuje zvýšenou pevnost taveniny než původní polymerní matrice a používá se pro zvýšení produktivity výroby PAO směsí.

bylo použito pro začátek každé výroby navržených HFFR směsí. Výroba navržených směsí byla započata referenčním vzorkem, a poté byly provedeny zkušební výroby experimentálních směsí v pořadí, jak jsou znázorněny v tabulce 9.1. V průběhu výroby jednotlivých vzorků byly parametry nastavení linky mírně upraveny, aby korespondovaly s chováním testovaných systémů během jejich míchání, a byly tak eliminovány vlivy degradace materiálu indukované odlišnou viskozitou taveniny směsi. Toto chování se například projevovalo zejména v přehřívání posledních teplotních zón, v hrubém povrchu strun, či jejich napětí. Přesné nastavení parametrů laboratorní linky pro jednotlivé vzorky nemůže být bohužel prezentováno v rámci této práce. Lze však konstatovat, že optimalizace parametrů vedla k minimalizování těchto projevů degradace a také, že směsi obsahující HNT-g-APTES byly velmi citlivé na rychlost otáček hnětače. Pro každou formulaci bylo vyrobeno přibližně 15 kg materiálu.

Na vyrobených směsích byla následně provedena extruze materiálu odpovídající stresovému namáhání během výroby kabelu, a to pomocí extruze jednošnekovým extruderem McNeil Akron Compact typ 2148 (průměr šneku 30 mm,  $L/D$  30, obr. 9.2). Pro tento experiment bylo zvoleno nastavení linky, které je uvedeno v následující tabulce 9.3.



Obr. 9.1 a) Kompaundační linka Leistriz ZSE27 HP, která byla použita pro výrobu navržených směsí v rámci této etapy experimentu; b) použitá šneková sestava.

Tabulka 9.2 Výchozí nastavení linky Leistritz ZSE27 HP pro výrobu navržených směsí

Dávkování	Jednotka	HFFR ref - 6	Povolené rozmezí
Vstup 1 – Váha 1: mix polymerů + aditiv	%	34,3	-
Vstup 1 – Váha 2: mix ATH + AOX + HNT-g-APTES	%	10,0	-
Vstup 2 – Boční dávkovač; Váha 3: mix ATH + AOX + HNT-g-APTES	%	55,7	-
<b>Teplotní profil</b>			
1. Zóna	°C	130	± 30
2. Zóna	°C	145	± 10
3. Zóna	°C	160	± 10
4. Zóna	°C	170	± 10
5. Zóna	°C	175	± 10
6. Zóna	°C	180	± 10
7. Zóna	°C	180	± 10
8. Zóna	°C	185	± 10
9. Zóna	°C	185	± 10
Teplota filtru taveniny	°C	185	± 10
Teplota trysky	°C	185	± 10
<b>Podmínky hnětení a granulace</b>			
Otáčky hnětače	ot./min	60 - 150	-
Výkon linky	kg/hod	6 - 15	-
Vodookružná vývěva	mbar	-800	± 100
Otáčky granulátoru	m/min	20	± 5
Teplota chladicí vody	°C	25	± 5



Obr. 9.2 Extruzní linka McNail Akron Compact typ 2148.

Tabulka 9.3 Nastavení extruzní linky McNeil Akron Compact typ 2148

Teplotní profil	(°C)	130 – 135 – 140 – 145 – 150 – 155 – 160 (vstup → tryska)
Otáčky extruderu	(ot./min)	40
Lamač taveniny	(-)	Průměr otvorů 1 mm
Typ trysky	(-)	Kruhová extruzní tryska se dvěma otvory o průměru 3 mm

Jak je patrné z nastavení linky (viz tabulka 9.3), materiál byl extrudován ve formě strun, na kterých byly sledovány projevy degradace, jako například: *napěnění materiálu, sharkskin, pevnost taveniny v tahu a disperze plniv*. Také byla v průběhu výroby strun odečítána hodnota zatížení této extruzní linky. Extrudovaný materiál rovněž posloužil pro přípravu desek o velikosti  $100 \times 100 \times 2$  mm. Příprava desek byla provedena dle interního postupu společnosti SILON s.r.o., který sestával z následujících kroků:

- 1) *Extruze potřebného množství testovaného materiálu na ocelovou desku s PET folií a distančním rámečkem o velikosti  $100 \times 100 \times 2$  mm.*
- 2) *Přikrytí extrudovaného materiálu PET folií a druhou ocelovou deskou a okamžitého vložení desek s materiálem do lisu předehřátého na teplotu  $180$  °C. Provedení předehřevu desek s materiálem s nulovým přtlakem po dobu 1 minuty.*
- 3) *Lisování při teplotě  $180$  °C a přtlaku  $50$  kPa po dobu 30 s.*
- 4) *Lisování při teplotě  $180$  °C a přtlaku  $100$  kPa po dobu 30 s.*
- 5) *Vyjmutí desek s testovaným materiálem z nahřátého lisu a jejich následného vložení do chladicího lisu při teplotě  $25$  °C a tlaku  $100$  kPa po dobu 7 minut.*
- 6) *Vyjmutí desek z chladicího lisu a provedení výřezu materiálu z distančního rámečku.*

Tyto desky posloužily pro následné analýzy jako například stanovení tvrdosti metodou Shore A/D a stanovení mechanických vlastností. Pro tuto zkoušku byla z desek připravena zkušební tělíska typu 5A dle ČSN EN ISO 527-2 [280] pomocí pákového lisu a raznice (testování tedy proběhlo na neorientovaných vzorcích).

## 9.2 Diagnostický systém druhé etapy experimentu

Na základě uvedených předpokladů v úvodu této kapitoly je možné provést zrychlenou komparativní analýzu zaměřenou pouze na klíčové parametry<sup>13</sup> dané směsi a také na hodnocení chování zkoumaných směsí během kompaundace a následné extruze simulující výrobu kabelu. Tento přístup produktového vývoje je standardizovaný a vychází z interní směrnice SJ 05 *Vývoj výroby a procesu revize 10* společnosti SILON s.r.o. [282] Použitá testovací matice klíčových parametrů je k dispozici v následující tabulce 9.1. Zvolené metody a četnost měření byly provedeny v souladu s příslušnými směrnicemi interních postupů společnosti SILON s.r.o., případně dle platných ČSN norem na laboratorní vybavení této společnosti.

---

<sup>13</sup> Receptury i referenční HFFR plášťová směs obsahuje obdobnou LLDPE matici jako byla použita v první etapě experimentu. S ohledem na cílovou aplikaci, a také fakt, že HNT-g-APTES příliš neovlivňuje dielektrické parametry, bylo studium těchto vlastností z testovací matice vyloučeno. V těchto systémech jsou dielektrické vlastnosti ovlivněny zejména retardérem hoření. Ten je ve všech případech stejný, jako u referenčního materiálu, který splňuje požadavky na tyto parametry.

Kromě stanovené testovací matice byl pro určení procesní stability navržených směsí a vlivu HNT-g-APTES na tyto charakteristiky také proveden pětikrokový extruzní test každého vyrobeného vzorku, který nevykazoval degradaci během výroby či během prvního extruzního testu. Tento test je hojně užíván pro hodnocení použitého antioxidačního balíčku. [103] V rámci tohoto testu byl sledován index toku při teplotě 150 °C a zatížení 21,6 kg. Během tohoto experimentu byl vyrobený granulát pětkrát za sebou extrudován na lince McNeil Akron Compact typ 2148 a opět granulován pomocí strunové granulace, kdy teplota procesní vody byla udržována přibližně kolem 20 °C. Mezi jednotlivými extruzemi bylo provedeno sušení granulátu při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin. Z každé extruze byl odebrán 100 g vzorek pro stanovení indexu toku při teplotě 150 °C a zatížení 21,6 kg. Toto měření bylo provedeno s četností 3.

Tabulka 9.4 Testovací matice klíčových parametrů pro druhou etapu experimentu

Parametr	Zkratka metody	Jednotka	Interní směrnice zkušební postupu firmy Silon, s.r.o.	Reference řídicí normy zkušební postupu
Index toku 150 °C/21,6 kg	$MFI_{150/21,6}$	g/10 min	ZP 300 CH 3-5-3	ČSN EN ISO 1133-1
Index toku 190 °C/5kg	$MFI_{190/5}$	g/10 min	ZP 300 CH 3-5-3	ČSN EN ISO 1133-1
Hustota	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	ZP 300 CH 3-5-4	ČSN EN ISO 1183-1
Sypná hmotnost	$\rho_b$	g/ml	ZP 300 CH 3-5-9	ČSN EN ISO 60
Tvrdość Shore A/D, 1/15 s	ShA/D 1/15	-	ZP 300 CH 3-5-15	ČSN EN ISO 868
Těkavé podíly	VOL	%	ZP 300 CH 3-5-5	ČSN 64 0311
Vlhkost	KF	%	ZP 300 CH 3-5-33	ČSN EN ISO 15512
Pevnost při přetržení	$\sigma_{(Fb)}$	MPa	ZP 300 CH 3-5-11	ČSN EN ISO 527
Pevnost při přetržení po stárnutí 168 h @ 90 °C	$\sigma_{(Fb)168@90}$	MPa	ZP 300 CH 3-5-11	ČSN EN ISO 527
Tažnost při přetržení	$\epsilon_{(Fb)}$	%	ZP 300 CH 3-5-11	ČSN EN ISO 527
Tažnost při přetržení po stárnutí 168 h @ 90 °C	$\epsilon_{(Fb)168@90}$	%	ZP 300 CH 3-5-33	ČSN EN ISO 527
Entalpické změny během tavení a krystalizace pomocí DSC (10-10-10 K/min)	$T_m$ $T_c$	°C	ZP 300 CH 3-5-34	ČSN EN ISO 11357
Obsah popelových reziduí	Ash	%	ZP 300 CH 3-5-1	ČSN EN ISO 3451
Teploty při 5 – 10 – 15 hm% úbytku měř. pomocí TGA (10 K/min)	$TGA_{5\%}$ $TGA_{10\%}$ $TGA_{15\%}$	°C	ZP 300 CH 3-5-1	ČSN EN ISO 11358
Indukční doba oxidace při 200 °C v O <sub>2</sub>	OIT <sub>200</sub>	min	ZP 300 CH 3-5-7	ČSN EN ISO 728
Limitní kyslíkové číslo	LOI	%	-	ČSN EN 4589-2
Hořlavost dle UL-94	UL-94	-	-	ČSN EN 60695-11-10

### 9.3 Popis jednotlivých výrob plášt'ových nanokompozitů

Výroba referenčního vzorku, který neobsahoval HNT-g-APTES, se obešla bez nutnosti zásahu do nastavení parametrů linky. Chování výroby i samotný extrudovaný materiál odpovídal předchozím zkušenostem s tímto průmyslově vyráběným materiálem, tedy během procesu kompaundace byl zaznamenán stabilní tlak pohybující se kolem hodnoty 15 bar, nedocházelo k výraznému zahřívání sledovaných teplotních zón a povrch extrudovaných strun byl velmi hladký. Po této výrobě bylo provedeno vytlačení zbytků směsi ve šneku polymerní matricí, která byla určena pro následující vzorek, formulaci HFFR 1. Tento postup byl proveden i mezi přechody u zbylých výrobních zkoušek.

Kompaundace vzorku HFFR 1 již vykazovala odlišné chování, a to ve smyslu horší akceptace plniva do bočního vstupu kompaundační linky vedoucí ke snížení výrobního výkonu o 40 % oproti referenční výrobě s tlaky na extruzní hlavě přibližně 25 bar. Po upravení procesních parametrů kompaundační linky probíhala tato zkušební výroba již stabilně. Po optimalizaci výrobních podmínek byl vyrobený materiál velmi kompaktní s hladkým povrchem, avšak samotná extruze materiálu vykazovala mírný die drool efekt. Po této výrobě opět následovalo vytlačení zbylé směsi a následovala zkušební výroba vzorku HFFR 2.

Zkušební výroba vzorku HFFR 2 i přes optimalizaci parametrů vykazovala silné přehřívání posledních teplotních zón hnětače převyšující teploty 210 °C. Toto chování se projevovalo i na samotném extrudovaném materiálu, kdy povrch strun byl velmi hrubý a po provedení řezu strun byl tento materiál i silně napěněný. Průběh kompaundace tohoto vzorku byl zřejmě ovlivněn chemickou interakcí modifikovaného LLDPE s komponentami obsahujícími maleinanhydrid, které jsou v navržených formulacích přítomny ve 4 hm%. Maleinanhydrid svojí kyselou povahou s největší pravděpodobností působil jako katalyzátor reakcí vedoucí k růstu molární hmotnosti polymerní matrice. To následně vedlo k přehřívání směsi způsobené zvýšeným smykovým třením a nástupu degradace retardéru hoření<sup>14</sup>. Na základě zkušeností autora byla tato výroba přerušena, protože by takto vyrobený materiál nebylo možno v dalších krocích extrudovat bez přítomnosti napěnění. Zbylý materiál byl opět vytlačen polymerní matricí následujícího vzorku HFFR 3.

Výroba vzorku HFFR 3 vykazovala lepší charakteristiky akceptace plniva, než bylo sledováno během výroby vzorku HFFR 1. K dosažení stabilního procesu výroby však bylo zapotřebí snížit výkon přibližně o 28 % oproti referenčnímu vzorku. Po optimalizaci výrobních

---

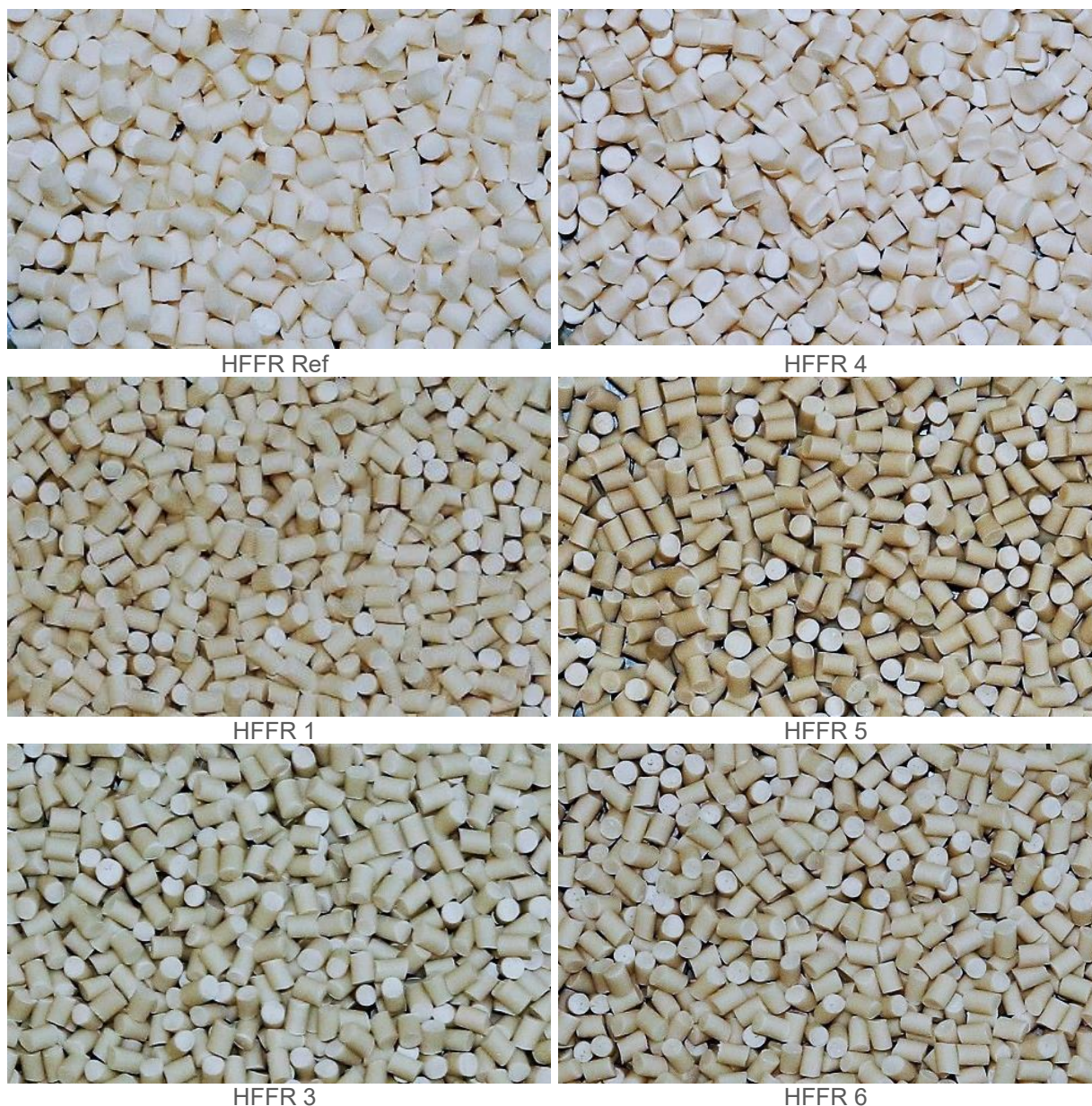
<sup>14</sup>Nástup degradace u zvoleného retardéru hoření nastává při teplotách 195 – 205 °C v závislosti na velikosti smykového tření během kompaundace směsi.

podmínek výroba vykazovala stabilní tlaky v oblasti přibližně 20,8 bar. Vyroběný materiál byl kompaktní bez známek degradace a samotné vytlačování materiálu z trysky nebylo doprovázené vznikem die drool efektu.

Po vytlačení zbylého materiálu z kompaundační linky byl vyroben vzorek HFFR 4. Chování této zkušební výroby bylo velmi stabilní i při výchozím nastavení linky. V průběhu výroby byl však sledován postupný nárůst teploty na koncové části hnětače, a to do oblasti teplot 190 – 195 °C. Z toho důvodu byla provedena optimalizace teplotního profilu, která zajistila během této výroby teploty na hnětači pod 190 °C a stabilní tlak na extruzní hlavě odpovídající hodnotě 22,8 bar. Výkon výroby tohoto vzorku odpovídal přibližně 84 % výrobního výkonu referenčního vzorku. Vyroběný materiál byl velmi kompaktní s hladkým povrchem strun a bez zjevných známek degradace či die drool efektu.

Po výrobě vzorku HFFR 4 opět proběhlo vytlačení zbylé směsi z kompaundační linky a následovala zkušební výroba vzorku HFFR 5. Tato výroba byla poměrně komplikovaná a bylo zapotřebí komplexní přenastavení procesu výroby včetně změny poměrů dávkování plniva do prvního a druhého vstupu. Důvod tohoto přenastavení byl zejména v příliš nízké viskozitě taveniny směsi díky použitému vysokotekoucímu OBC. To způsobovalo zhoršenou akceptaci plniva do druhého vstupu. Tento problém byl vyřešen zvýšením viskozity taveniny směsi v druhé části hnětače, a to pomocí zvýšeného dávkování plniva do prvního vstupu. Po optimalizaci procesu výroby odpovídal výrobní výkon přibližně 74 % výkonu referenční receptury, avšak za téměř dvojnásobných tlaků. Po dosažení stabilního procesu výroby vykazoval materiál hladký povrch bez známek degradace s mírným die drool efektem.

Po vyrobení 15 kg vzorku HFFR 5 následovalo opět vytlačení zbylé směsi z kompaundační linky a stroj byl přenastaven do výchozích podmínek výroby. Po dosažení potřebných teplot v jednotlivých topných zónách byla provedena poslední zkušební výroba, a to vzorku HFFR 6. Tato výroba vykazovala obdobné chování jako předchozí směs HFFR 5. Proto byl i přístup k optimalizaci parametrů linky obdobný. I po tomto zásahu bylo chování této zkušební výroby poměrně nestabilní projevující se v kolísání akceptace plniva do bočního vstupu a také tlaků pohybujících se v rozmezí 20 – 35 bar. Vyroběný materiál byl mírně napěněný a povrch strun odpovídal klasifikaci sharkskin. Tyto projevy jsou s největší pravděpodobností spojeny se strukturou použitého POE. Boční skupiny tohoto kopolymeru mohou zhoršit tokové vlastnosti taveniny směsi v ústí trysky a jedním z těchto projevů bývá i nárůst tlaků během výroby směsi. Základní charakterizace jednotlivých výrob a ukázky vyrobených granulátů jsou k dispozici v následující tabulce 9.5 a na obrázku 9.3.



Obr. 9.3 Ukázka vyrobených vzorků směsí, vzorek HFFR 2 nebylo možné zgranulovat.

## 9.4 Diskuze výsledků druhé etapy experimentu

Po zkušební výrobě směsí byla realizována analytická část experimentu. Na základě studovaných parametrů, které jsou k dispozici v následující tabulce 9.5, se potvrdil významný přínos HNT-g-APTES na výsledné oheň retardační charakteristiky navržených směsí, které byly studovány pomocí LOI a UL-94. V případě kyslíkového čísla došlo u vzorků směsí obsahujících HNT-g-APTES k nárůstu tohoto parametru z původních  $38,2 \pm 0,18$  % (HFFR ref) na hodnoty odpovídající 54,7 – 58,1 %. Během měření touto metodou vykazovaly směsi obsahující HNT-g-APTES tvorbu pevné popelové krusty, která zamezovala šíření plamene dále vzorkem. Naproti tomu referenční směs vykazovala tvorbu sypké popelové krusty, která v průběhu testu postupně odpadávala, což umožnilo další rozvoj plamene.



Během testování hořlavosti pomocí klasifikace UL-94 bylo sledováno samozhášivé chování a vizuální redukce tvorby dýmu u směsí obsahujících HNT-g-APTES. Toto chování bylo nejlépe patrné u směsi HFFR 4, dále u HFFR 1, HFFR 3 a HFFR 5, u kterých byl projev nepatrně horší ve smyslu délky trvání hoření. Tyto vzorky směsí přestaly hořet po odstavení hořáku od testovacího tělíška v čase kratším než 10 s a během této doby nedocházelo k odpadávání pevných či hořících částic materiálu. Díky tomu byly tyto experimentální směsi klasifikovány stupněm V-0. V případě vzorku HFFR 6 bylo sledováno delší trvání uhasnutí plamene odpovídající chování referenční směsi ( $\leq 25$  s). Jak u referenční směsi, tak i u vzorku HFFR 6 bylo navíc zaznamenáno během testu odpadávání popílku.

Tepelná stabilita směsí, která byla studována pomocí metody TGA v  $N_2$  atmosféře nezaznamenala výraznou změnu průběhu termogramů a rozdíly v teplotách odpovídajících hmotnostním úbytkům 5 – 10 – 15 % nepřevyšovaly 6 K. Množství reziduí po kompletním spálení vzorků v oxidační atmosféře při izotermní teplotě 800 °C po dobu 10 minut se pohyboval u všech testovaných vzorků ve velmi úzkém rozmezí odpovídajícím 44,9 – 46,6 %. Odklon od teoretického množství reziduí, které by mělo odpovídat přibližně 42,8 % u referenční směsi, může být vysvětleno nejen odlišnou ztrátou hmotnosti HNT-g-APTES oproti použitému retardéru hoření (při teplotě 800 °C odpovídá ztráta hmotnosti u HNT-g-APTES 20 %, ATH 34,6 %), ale také přítomností plastifikační komponenty polysiloxanového typu (jedna z komponent PPA, viz tabulka 9.2). Tento typ látek nejenže přispívá ke zlepšení zpracovatelského chování směsí (snížení tlaků, zvýšení výrobního výkonu, redukce efektu die drool a sharkskin), ale také napomáhá celkovým oheň retardačním charakteristikám.

Kde se projevil mírně negativní vliv HNT-g-APTES, bylo při hodnocení indukční doby oxidace při teplotě 200 °C, která byla měřena pomocí DSC. Jak je patrné z výsledků (tabulka 9.5), snížení tohoto parametru nebylo tak výrazné jako při obdobné studii, která byla provedena v první etapě experimentu (viz tab. 8.7). Toto rozdílné chování oproti výsledkům modelových směsí je s největší pravděpodobností způsobené délkou míchání směsí, kdy u vzorků první etapy experimentu odpovídal residenční čas 10 minutám, naproti tomu residenční čas během zkušební výroby směsí této etapy experimentu odpovídal délce 1,3 – 2 minutám v závislosti na konečném výrobním výkonu směsi. Nejnižší hodnoty  $OIT_{200}$  byly sledovány u vzorků HFFR 5 a HFFR 6, u nichž byly časy OIT přibližně o více než 100 minut kratší v porovnání s ostatními testovanými vzorky směsí.

Přítomností HNT-g-APTES v systému směsí také byly ovlivněny tokové charakteristiky navržených směsí. V případě vzorku obsahujícího stejnou polymerní matici jako referenční směs (HFFR 1) došlo ke snížení  $MFI_{150/21,6}$  z 5,45 na 3,41 g/10 min. Tyto projevy byly

u následujících vzorků z části kompenzovány volbou sekundární polymerní matrice vykazující vyšší tokové charakteristiky dle udávaného MFI výrobcem polymeru než u zvoleného typu LLDPE 1 u vzorku HFFR 1 a HFFR ref.

Horší projevy tokového chování směsí obsahujících HNT-g-APTES byly znatelné zejména během zkušební extruze vzorků na jednošnekovém extruderu. V případě extruze materiálu za použití referenční směsi bylo zaznamenáno zatížení linky odpovídající hodnotě 83 %. Naproti tomu při extruzi směsí obsahujících HNT-g-APTES bylo zatížení linky na hodnotách 87 – 97 %. Toto chování nelze připisovat pouze přítomnosti HNT-g-APTES, ale také použité sekundární polymerní matrici. Ve skupině směsí obsahujících HNT-g-APTES byly nejnižší hodnoty zatížení odpovídající 87 % pozorovány u vzorku HFFR 3. Tato směs obsahovala vysokotekoucí LLDPE 3, který je vyráběn Ziegler-Natta procesem. Extruze tohoto materiálu probíhala bez známek degradace, povrchových defektů či die drool efektu u ústí trysky. V případě vzorku HFFR 1, kde byl použit nízkotekoucí LLDPE 1, který je vyráběn též Ziegler-Natta procesem, bylo sledováno navýšení zatížení odpovídající 91 %. Extrudovaný materiál byl bez známek povrchových defektů či napěnění, avšak byl zaznamenán mírných projev die drool efektu u ústí trysky. Další zvýšení zatížení dosahující 92 % bylo pozorováno u vzorku HFFR 4, který obsahoval vysokotekoucí LLDPE 4 s úzkou molekulovou distribucí, který je vyráběn pomocí metallocenových katalyzátorů. Během extruze tohoto materiálu nebyly sledovány žádné negativní projevy spojené s degradací, povrchovými defekty, či samotným procesem extruze. Nejvyšší zatížení blížící se maximálnímu povolenému zatížení linky bylo sledováno u vzorků HFFR 5 (95 %) a HFFR 6 (97 %). V těchto systémech byly použity rozvětvené polymerní matrice typu OBC a POE. Extruze těchto dvou vzorků směsí oproti ostatním vykazovaly známky degradace, a to v podobě napěnění extrudovaného materiálu, hrubého a drolicího se povrchu a nízké pevnosti taveniny. Charakterizace chování studovaných materiálů během extruzní zkoušky je k dispozici v tabulce 9.5.

V rámci extruzních zkoušek byla také provedena výroba zkušebních tělísek pro stanovení mechanických vlastností. Jak je patrné z výsledků v tabulce 9.5, změna tvrdosti nebyla příliš ovlivněna HNT-g-APTES a změnu těchto parametrů lze přisuzovat zvolené sekundární polymerní matrici a také dosaženým podmínkám hnětení směsi. Naopak tahové charakteristiky ukázaly poměrně významné rozdíly mezi jednotlivými vzorky směsí. V rámci hodnocení těchto parametrů vykazoval vzorek HFFR 4 nejlepší hodnoty  $\sigma_{(Fb)}$  a  $\varepsilon_{(Fb)}$  ze sledovaného souboru, a to i po krátkodobém tepelném stárnutí 168 h při 90 °C. Výsledky této směsi předčily v tomto ohledu i referenční formulaci, kdy parametry  $\sigma_{(Fb)}$  a  $\varepsilon_{(Fb)}$  odpovídaly 13,3 MPa, 145,6 % oproti 12,3 MPa a 142,2 %. Naproti tomu vzorky HFFR 5 a HFFR 6

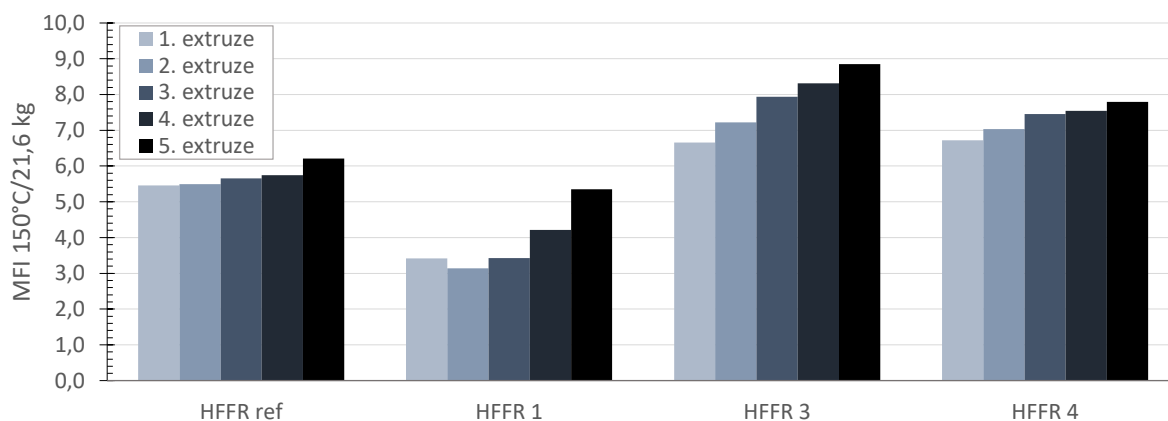
obsahující OBC a POE, které byly zvoleny pro tyto formulace nejen pro své tokové chování, ale i pro výborné mechanické charakteristiky, zůstaly za očekáváním. Výroba těchto dvou vzorků byla z pohledu optimalizace procesu nejvíce problematická a lze usuzovat, že za snížením nejen těchto parametrů může být třením indukovaná degradace retardéru hoření a polymerní matrice, jež se s největší pravděpodobností projevila i na změně zabarvení vyrobeného granulátu. Tyto závěry mohou být podpořeny i výsledky hodnocení indukční doby oxidace, které ze zkoumaných vzorků vykazovaly nejnižší hodnoty.

Tabulka 9.5 Analytické výsledky a popis chování procesu kompaundace a extruze navržených HFFR směsí druhé etapy experimentu

Sledované fyzikální parametry	Jednotka	HFFR ref	HFFR 1	HFFR 2	HFFR 3	HFFR 4	HFFR 5	HFFR 6
<i>MFI</i> <sub>150/21,6</sub>	g/10 min	5,45	3,41		6,66	6,72	5,02	5,88
<i>MFI</i> <sub>190/5</sub>	g/10 min	0,67	0,31		0,63	0,79	0,45	0,48
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	1,542	1,539		1,554	1,567	1,539	1,532
$\rho_b$	g/ml	0,81	0,83		0,81	0,8	0,82	0,78
<i>ShA</i> 1/15	-	86/82	88/84		85/83	88/87	84/81	82/79
<i>ShD</i> 1/15	-	33/26	34/28		32/26	32/24	35/25	31/25
<i>VOL</i>	%	0,04	0,03		0,03	0,04	0,02	0,03
<i>KF</i>	%	0,001	0,02		0,003	0,015	0,002	0,026
$\sigma_{(Fb)}$	MPa	12,28	12,81		13,87	13,31	13,27	10,72
$\sigma_{(Fb)168@90}$	MPa	12,49	13,06		12,46	12,86	10,76	8,95
$\epsilon_{(Fb)}$	%	142,24	118,74		99,22	145,61	112,12	68,61
$\epsilon_{(Fb)168@90}$	%	138,37	121,68		84,63	136,23	108,81	73,56
<i>Ash</i>	%	44,89	46,05		46,18	45,96	46,36	46,57
<i>TGA</i> <sub>5%</sub>	°C	299,9	295,6		301,5	303,7	301,8	300,3
<i>TGA</i> <sub>10%</sub>	°C	314,3	310,1		316,7	317,6	316,6	314,9
<i>TGA</i> <sub>15%</sub>	°C	324,6	320,6		326,7	324,9	326,2	325,9
<i>OIT</i> <sub>200</sub>	min	412,3	398,8		395,9	405,1	290,2	287,2
<i>LOI</i>	%	38,2 ± 0,18	57,3 ± 0,11		54,7 ± 0,15	58,1 ± 0,21	56,8 ± 0,19	56,9 ± 0,19
<i>UL-94</i>	-	V-1	V-0		V-0	V-0	V-0	V-1
<b>Popis procesu kompaundace</b>								
<b>Tlak na hlavě</b>	bar	15	25,3	40	20,8	22,8	29,2	30 - 35
<b>Zatížení linky</b>	%	63	78	94	75	83	85	89
<b>Povrchové defekty</b>	-	Ne	Ne	Ano	Ne	Ne	Ne	Ano
<b>Die drool efekt</b>	-	Ne	Ano	-	Ne	Ne	Ano	Ne
<b>Výrobní výkon</b>		ref	↓ 40%	-	↓ 28%	↓ 16%	↓ 26%	↓ 40%
<b>Dosažení stability procesu</b>	-	Ano	Ano	Ne	Ano	Ano	Ano	Ne
<b>Popis procesu extruze</b>								
<b>Zatížení linky</b>	%	83	91	-	87	92	95	97
<b>Povrchové defekty</b>	-	Ne	Ne	-	Ne	Ne	Ano	Ano
<b>Die drool efekt</b>	-	Ne	Ano	-	Ne	Ne	Ano	Ne
<b>Hodnocení<sup>15</sup></b>	-	OK	OK	-	OK	OK	NOK	NOK

<sup>15</sup> Klasifikace hodnocení NOK/OK definuje, zda došlo či nedošlo během extruze testovaného materiálu k projevům degradace, jako například napěnění, hrubý povrch, slabá pevnost taveniny.

Pro hodnocení procesní stability pomocí opakovaného extruzního testu byly na základě prvního extruzního testu a výsledků analytiky vybrány následující vzorky směsí: *HFFR ref*, *HFFR 1*, *HFFR 3* a *HFFR 4*. Vzorky směsí *HFFR 5* a *HFFR 6* byly z tohoto testu vyloučeny, protože u těchto vzorků směsí probíhala viditelná degradace materiálu již během prvního extruzního testu. Takovéto chování je pro případnou aplikaci nepřijatelné a množství získaných informací s přihlédnutím na časovou náročnost této zkoušky by bylo pro tyto dva vzorky nevýznamné. Výsledky tohoto testu jsou k dispozici na následujícím obrázku 9.4. Tato zkouška potvrdila vhodnou míru dávkování antioxidantů u referenční směsi, u které byl sledován nepatrný nárůst parametru  $MFI_{150/21,6}$  odpovídající zvýšení mezi první a pátou extruzí o 13,9 %. Naproti tomu směsi obsahující HNT-g-APTES vykazovaly rychlejší nárůst sledovaného parametru, kdy největší změny indexu toku byly sledovány u vzorku *HFFR 1* odpovídající 56,8 %. Naopak nejmenší změny indexu toku byly pozorovány u vzorku *HFFR 4*, u které došlo k nárůstu tohoto parametru o 15,8 %. Dle odborné literatury [103] je tento nárůst indexu toku vysvětlen štěpením polymerních řetězců díky vyčerpání stabilizačního balíčku již v průběhu kompaundace směsi. Tím je umožněn rozvoj vzniku radikálů v průběhu jednotlivých extruzí, což vede ke snížení molekulové hmotnosti polymerních matic v systému směsi. Podobné chování procesní stability publikoval i Dr. Pfänder [103], který provedl podobný test procesní stability u PP/PP-g-MAH nanokompozitů obsahujících modifikovaný montmorillonit a současně obdobný systém stabilizace, jaký byl použit u studovaných směsí.



Obr. 9.4 Test procesní stability navržených HFFR směsí pomocí opakované extruze.

## 9.5 Zhodnocení výstupů druhé etapy experimentu

Předložené výsledky druhé etapy experimentu potvrdily předpoklad významného přínosu HNT-g-APTES na výsledné oheň retardační charakteristiky navržených HFFR plášťových směsí obsahujících vysoké procento zastoupení ATH. Na základě vizuálního sledování směsí lze konstatovat, že toto zlepšení je způsobeno vznikem kompaktní popelové

krusty, která je složena převážně z reziduí HNT-g-APTES a ATH, které se rozkládá za vzniku  $Al_2O_3$ . Vzniklá popelová krusta omezovala další šíření plamene testovaným vzorkem. To vedlo k razantnímu zvýšení kyslíkového čísla a také ke zvýšení klasifikace dle UL-94 u vzorků, které nejevily známky degradace během výroby směsi či její zkušební extruze. Na základě těchto informací lze konstatovat, že HNT-g-APTES vykazuje synergické chování s použitým retardérem hoření na bázi hydroxidu hlinitého v systému směsi na bázi EVA/LLDPE.

I přes tato pozitivní zjištění byly identifikovány oblasti negativního působení HNT-g-APTES na tento typ polymerní směsi, které lze shrnout do následujících oblastí:

- Ztížená kompaundace směsí obsahujících HNT-g-APTES pomocí zvolené kompaundační technologie vedoucí u směsí HFFR 5 a HFFR 6 k jejich částečné degradaci. Tyto projevy byly zaznamenány nejen viditelnou degradací během extruzní zkoušky, ale také změnou zabarvení vyrobeného granulátu, poklesem  $OIT_{200}$  a horšími mechanickými parametry.
- Vyšší zatížení extruzní linky simulující podmínky výroby kabelu u všech směsí obsahujících HNT-g-APTES.
- Zhoršení procesní stability systémů směsí obsahujících kromě HNT-g-APTES sekundární polymerní matrici typu OCB (HFFR 5) a POE (HFFR 6).

Na základě hodnocení procesu výroby, zkušební extruze i výsledných fyzikálních parametrů lze označit směs HFFR 4 jako nejlépe vyhovující řešení. Tato směs nevykazovala v průběhu výroby či zkušební extruze známky degradace, a také její výsledky procesní stability byly nejbližší referenčnímu materiálu. Z pohledu mechanických vlastností tato směs předčila i referenční materiál, který je průmyslově využíván pro LFHC kabely typu 1-CXKE-R a 1-CXKE-V. V případě porovnání výsledků s požadavky dle ČSN EN 50363-7, 8, tak pouze tyto dvě směsi splňují požadavky jen pro typ směsi TI 7. Horší mechanické vlastnosti všech směsí lze přisoudit zvolené kompaundační technologii a jejím limitům zpracování, tak i vysokého dávkování plniva, jako bylo použito v navržených směsích. I přesto směs HFFR 4 vykazuje ze všech navržených směsí nejlepší výsledky a byla proto zvolena pro poslední etapu experimentu. Ta má za cíl optimalizovat recepturu HFFR 4 pro ko-kneader technologii a minimalizovat objevené negativní projevy vyskytující se u této směsi.

## 10 TŘETÍ ETAPA EXPERIMENTU

Z výsledků druhé etapy experimentu a z nich vycházejících závěrů je cílem této poslední etapy provést optimalizaci směsi HFFR 4, která by zmírnila negativní projevy HNT-g-APTES v tomto typu směsi, jako jsou: *neuspokojivé mechanické vlastnosti, horší tokové charakteristiky během procesu kompaundace a extruze, vedoucí k vyššímu zatížení strojového vybavení.* Na základě teoretických předpokladů i pozorování chování směsi druhé etapy experimentu lze pracovat s hypotézou, že sledované negativní projevy způsobené HNT-g-APTES u směsi HFFR 4 je možné redukovat snížením viskozity taveniny směsi pomocí přidání vysokotekoucí komponenty do formulace směsi. Pro ověření této hypotézy a naplnění závěrečného cíle je tato část experimentu rozdělena do několika dílčích úkolů:

- a) *Navrhnout matici receptur, jejichž koncept vychází z formulace nejlépe hodnocené směsi HFFR 4 z druhé etapy experimentu, s cílem minimalizovat negativní projevy HNT-g-APTES.*
- b) *Uskutečnit výrobu navržených směsí pomocí ko-kneader kompaundační technologie.*
- c) *Pomocí testovací matice provést komparativní analýzu navržených formulací s referenčním materiálem a směsí HFFR a na základě zvoleného diagnostického systému identifikovat formulaci směsi s nejlepšími parametry.*
- d) *Identifikovanou recepturu porovnat s referenčním materiálem a také s konkurenční směsí, která je užívána ve stejných konstrukcích kabelů jako referenční řešení.*

### 10.1 Popis optimalizovaných receptur a jejich výroba

Pro naplnění hlavního cíle této části experimentu bylo zapotřebí zlepšit tokové vlastnosti taveniny, avšak jen natolik, aby nedocházelo ke zhoršení akceptace plniva z důvodu příliš nízké viskozity v průběhu procesu hnětení. Na základě autorových zkušeností je tento projev nejvíce patrný při dávkování plniva do druhého vstupu či třetího vstupu, pokud je jím kompaundační linka vybavena. Jak je patrné v následující tabulce 10.1, optimalizace formulace HFFR 4 byla provedena přidáním terciální polymerní matrice do systému směsi typu EVA a v jednom případě LDPE-EVA. Zastoupení nové složky bylo stanoveno u všech navržených směsí ve 4 hm%, a to na úkor primární EVA matrice. Rozdíl mezi jednotlivými terciálními EVA maticemi je v odlišných tokových charakteristikách a koncentraci VA. Volba tohoto přístupu byla provedena na základě následujících předpokladů:

- a) *Redukce zastoupení EVA kopolymeru by mohlo mít negativní vliv na zapracování retardéru hoření a HNT-g-APTES do systému směsi. Navíc samotné snížení koncentrace VA v systému směsi by mělo s největší pravděpodobností za následek snížení celkové oheň retardace směsi.*

- b) EVA kopolymery s vysokou molární hmotností a vysokým zastoupení VA v kopolymeru vykazují celkově horší tokové charakteristiky v průběhu procesu kompaundace.
- c) Mechanické parametry jsou z velké části ovlivněny použitou sekundární LLDPE maticí. V případě její redukce je velmi pravděpodobné, že dojde ke snížení pevnosti při přetržení.
- d) Zvýšení koncentrace procesních komponent je z ekonomických důvodů neefektivní řešení.
- e) Použití jiných procesních komponent, jako například flouropolymerů, by mohlo zvýšit korozivitu plynů, které jsou jedním ze sledovaných parametrů při testování LFHC kabelů.

Tabulka 10.1 Matice směsí třetí etapy experimentu

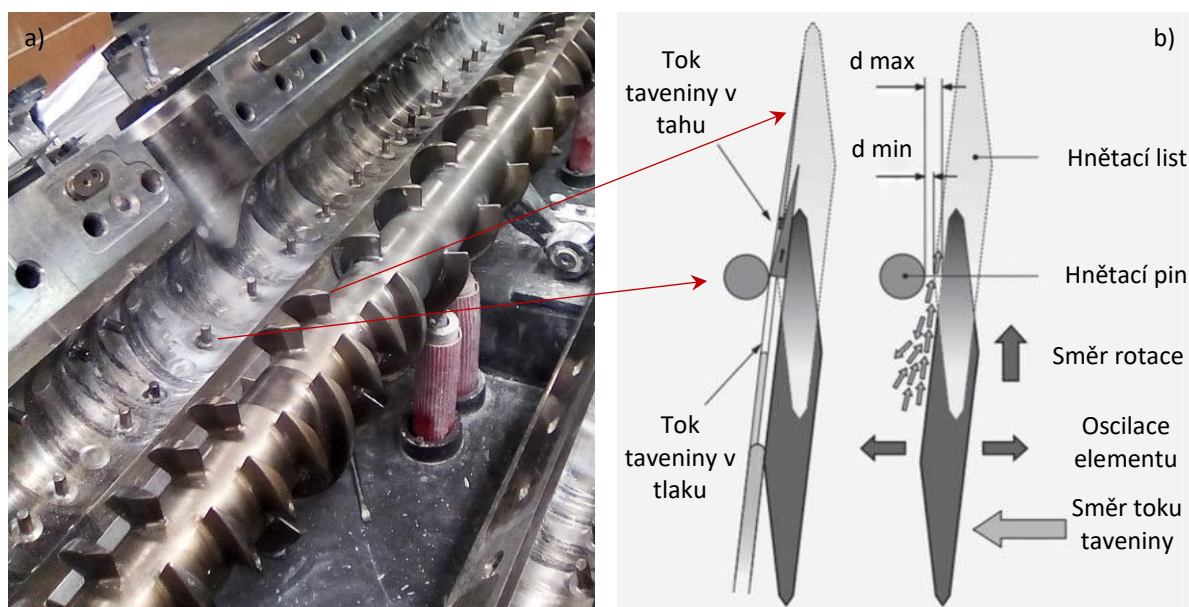
Komponenta / formulace	HFFR ref (hm%)	HFFR 4 (hm%)	HFFR 7 (hm%)	HFFR 8 (hm%)	HFFR 9 (hm%)	HFFR 10 (hm%)
ATH (německý zdroj)	65,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
EVA 1 (typ s 25-28% VA)	21	21,1	17,1	17,1	17,1	17,1
EVA 2 (střední MFI s 28% VA)	-	-	4	-	-	-
EVA 3 (vysoké MFI s 20% VA)	-	-	-	4	-	-
EVA 4 (střední MFI s 33% VA)	-	-	-	-	4	-
LDPE – EVA (nízké MFI s 4,5% VA)	-	-	-	-	-	4
LLDPE 1 (Nízké MFI, ZN typ)	8,2	-	-	-	-	-
LLDPE 4 (vysoké MFI, ME typ)	-	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
PAO-g-MAH (2 komponenty)	4	4	4	4	4	4
PPA (2 komponenty)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
AOX (2 komponenty)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HNT-g-APTES	-	3	3	3	3	3

Navržené směsi byly vyrobeny pomocí ko-kneader kompaundační technologie na laboratorním hnětači Buss MX 30 se strunovou granulací (průměr hnětače 30 mm,  $L/D$  22, obr. 10.1), který byl pro účely experimentu pronajat od společnosti PRAKAB PRAŽSKÁ KABELOVNA, s.r.o. Tato technologie byla vyvinuta společností Buss speciálně pro účely kompaundace smykově a teplotně sensitivních vysokoplňných materiálů, jako jsou právě HFFR kabelové směsi. Navíc tento laboratorní hnětač je zmenšenou verzí průmyslové kompaundační linky Buss MX 105, kterou společnost SILON s.r.o. zakoupila v roce 2018 pro účely rozvoje aktivit v oblasti kabelových kompaundů (obr. 10.2 a)). Svou konfigurací se tyto dvě kompaundační linky shodují ve stejném umístění vstupů, poměru  $L/D$  hnětače, možnosti stejné konfigurace šneku i způsobu kompenzace oscilací výtlačku taveniny z hnětače. Oproti laboratorní lince MX 30 má výrobní linka MX 105 kromě většího průměru hnětače (105 mm) i větší počet samostatně regulovatelných teplotních zón, možnosti vytápění hřídele hnětače, a také se odlišuje v jiné technologii granulace materiálu. I přes uvedené odlišnosti volba této laboratorní linky umožňuje se více přiblížit podmínkám průmyslové výroby, a díky

tomu může usnadnit případný transfer výroby vyvinuté směsi do průmyslového měřítka. Proces hnětení materiálu je u této technologie prováděn nejen rotací šneku, ale také axiální oscilací šneku. Jak je patrné na následujícím obrázku 10.2 b), v průběhu této oscilace dochází k těsnému obíhání jednotlivých listů hnětacích elementů šneku kolem hnětacích pinů. Tímto způsobem je zajištěno zvýšené turbulentní víření taveniny kolem těchto elementů vedoucí k vyšší úrovni disperzního míchání jednotlivých komponent směsi.



Obr. 10.1 Laboratorní kompaundační linka Buss MX 30.



Obr. 10.2 a) Detail hnětacího šneku ko-kneader technologie, linka Buss MX 105; b) popis pohybu jednotlivých listů hnětacích elementů a toku taveniny ( $d_{\min}$ / $d_{\max}$  je minimální a maximální vzdálenost listu od hnětacího pinu), ilustrace b) byla po úpravách převzata z [283].



Na začátku každé zkušební výroby bylo použito stejné nastavení laboratorní linky, které bylo definováno na základě zkušeností z výrobních zkoušek obdobných typů vysokoplňných ATH směsí obsahujících jiný typ nanoplňniva na bázi amorfního SiO<sub>2</sub> (výsledky nejsou součástí této práce). Toto výchozí nastavení, které je k dispozici v tabulce 10.2, bylo následně upraveno v závislosti na chování systému směsi během procesu kompaundace, a to pouze v povoleném rozmezí.

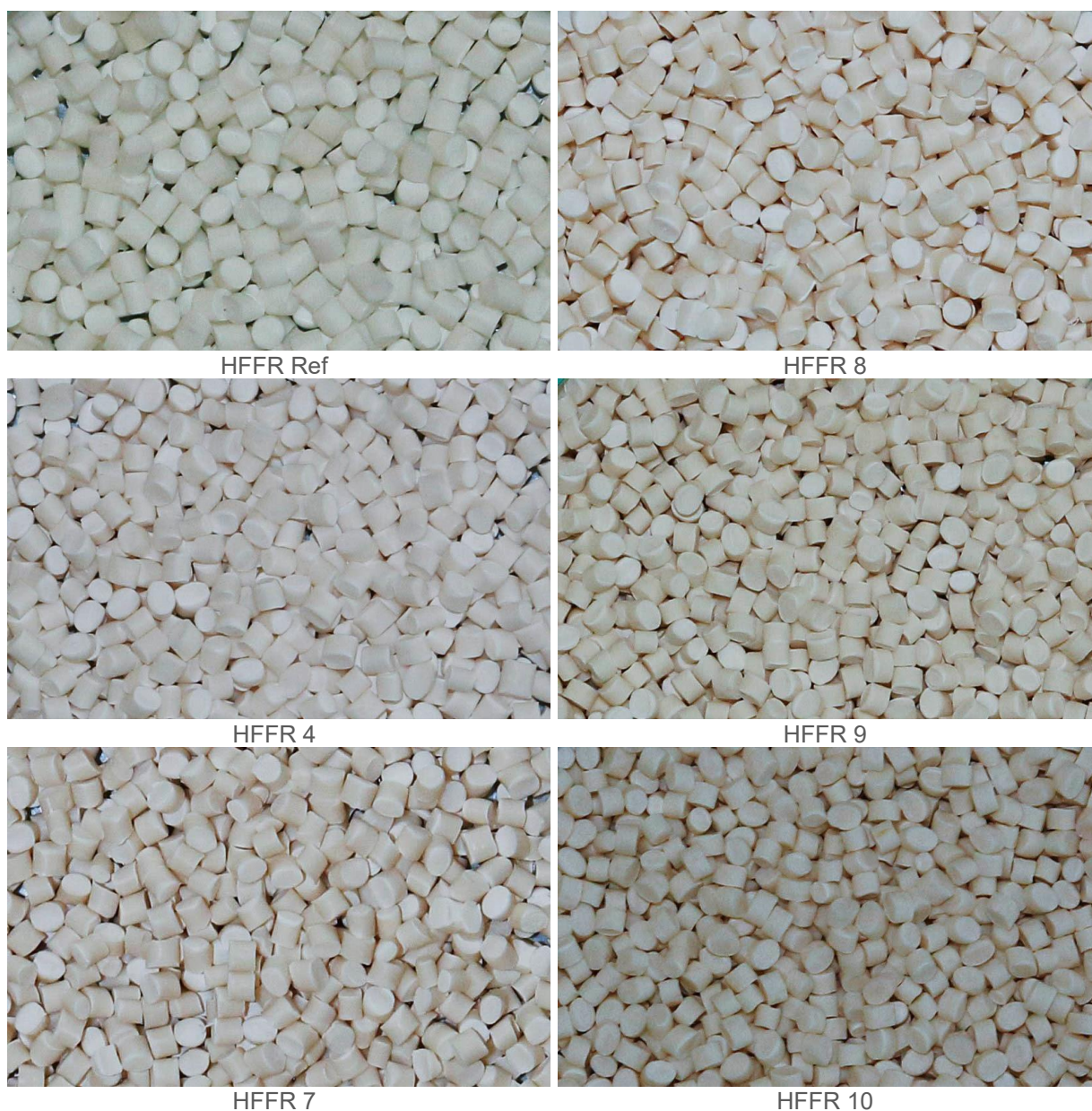
*Tabulka 10.2 Výchozí nastavení laboratorní linky Buss MX 30 pro výrobu navržených směsí*

Dávkování	Jednotka	HFFR ref - 10	Povolené rozmezí
<b>Vstup 1 – Váha 1: mix polymerů + aditiv</b>	%	34,3	-
<b>Vstup 2 – Váha 2: mix ATH + AOX</b>	%	37,7	± 10
<b>Vstup 3 – Váha 3: ATH či mix ATH + HNT-g-APTES</b>	%	28	± 10
<b>Teplotní profil</b>			
<b>1. Zóna</b>	°C	80	± 30
<b>2. Zóna</b>	°C	135	± 15
<b>3. Zóna</b>	°C	145	± 15
<b>4. Zóna</b>	°C	170	± 10
<b>Teplota vynášecího šneku</b>	°C	160	± 15
<b>Teplota trysky</b>	°C	170	± 15
<b>Podmínky hnětení a granulace</b>			
<b>Otáčky hnětače</b>	ot./min	380	± 50
<b>Otáčky extruderu</b>	ot./min	20	± 8
<b>Výkon linky</b>	kg/hod	15	± 5
<b>Vodookružná vývěva</b>	mbar	-500	± 250
<b>Otáčky granulátoru</b>	m/min	20	± 5
<b>Teplota chladicí vody</b>	°C	25	± 5

V případě problematického dávkování mixu ATH s AOX či s HNT-g-APTES byla provedena identifikace optimálního plnění změnou poměru dávkování připravených mixů plniv ve vahách, které byly dávkovány do vstupu č. 2 a 3. Poté byla výrobní linka odstavena a připraven nový mix plniv odpovídající novému nastavení linky. Pro optimalizaci a hodnocení procesu výroby byla použita následující kritéria:

- 1) *Proces výroby nesmí přesáhnout teplotu 185 °C.*
- 2) *Nárůst teploty na jednotlivých zónách nesmí přesáhnout 10 °C od začátku do konce výroby.*
- 3) *Při optimalizaci dosáhnout nejnižších tlaků při maximálních výrobních výkonech, kdy průběh tlaků během výroby nesmí oscilovat z důvodu stabilního odtahu a granulace strun.*
- 4) *Vytlačený materiál nesmí vykazovat známky degradace, jako je napětí, tvorba velmi hrubého povrchu, či slabá pevnost strun při jejich odtahu do granulovacího zařízení.*

Po dosažení stabilních podmínek procesu výroby bylo pro potřeby tohoto experimentu vyrobeno 10 kg vzorku pro každou recepturu. Z důvodu ochrany duševního vlastnictví společnosti SILON s.r.o. nemohou být v této práci uvedeny optimalizované parametry laboratorní linky pro jednotlivé testované směsi ani prezentována použitá šneková sestava. Průběh výroby nevyžadoval příliš velký zásah do výrobního výkonu laboratorní linky, který by se významně odlišoval od nastavení linky pro HFFR ref. I přesto u některých navržených směsí bylo nutné upravit poměr dávkování mixů plniv do druhého a třetího vstupu. U všech testovaných směsí bylo dosaženo stabilních výrobních podmínek a vytlačované struny byly velmi hladké bez známek viditelné degradace a vzniku otřepů u ústí trysky vynášecího šneku. Vzorky granulátu jednotlivých výrob jsou k dispozici na následujícím obrázku 10.3.



Obr. 10.3 .Ukázka vyrobených granulátů směsí třetí etapy experimentu.

## 10.2 Diagnostický systém třetí etapy experimentu

K zachování konzistentního přístupu hodnocení experimentu byly vyrobené vzorky směsí z laboratorní linky Buss MX 30 analyzovány pomocí stejné testovací matice jako u druhé etapy experimentu (viz tabulka 9.4). Též byla provedena stejným způsobem extruzní zkouška vyrobených vzorků na lince McNeil Akron Compact typ 2148 spolu s výrobou testovacích tělísek (nastavení linky a postup je uveden v podkapitole 9.1).

V závěru experimentu byla u vybraných směsí použita metoda testu extruzního výtlačku při rozdílných otáčkách hnětače. Pro tyto účely byla použita extruzní linka McNeil Akron Compact typ 2148. Kromě otáček hnětače, odpovídalo nastavení linky parametrům uvedeným v tabulce 9.3.

## 10.3 Diskuze výsledků optimalizovaných plášťových nanokompozitů třetí etapy experimentu

Jak je patrné z výsledků testovací matice uvedené v tabulce 10.3, parametry charakterizující oheň retardační chování směsí vykazovaly za přítomnosti HNT-g-APTES v systému směsi obdobné chování, jaké bylo sledováno v druhé etapě experimentu. Nejvyšší hodnoty parametru LOI odpovídající hodnotě 59,7 % byly zaznamenány u vzorku HFFR 9, který ze všech testovaných směsí obsahoval i nejvyšší koncentraci vinylacetátu v systému směsi. Naopak nejnižší hodnoty parametru LOI odpovídající 53,7 % byly sledovány u vzorku HFFR 10. V případě tohoto vzorku byla koncentrace VA z navržených receptur nejnižší. Toto pozorování potvrzuje předpoklad přínosu VA složky na celkové oheň retardační vlastnosti u tohoto typu HFFR směsí.

Tepelná stabilita směsí měřená pomocí termogravimetrické analýzy také odpovídala výsledkům předchozího experimentu. Pouze v jednom případě, a to u vzorku HFFR 8, byl prokazatelně zaznamenán posun sledovaných teplot odpovídající úbytkům 5 – 10 – 15 hm%. Tento vzorek také vykazoval nejvyšší míru reziduí po jeho kompletním spálení. Avšak difference mezi jednotlivými formulacemi u tohoto parametru nepřevyšovala 2 %.

V případě hodnocení indukční doby oxidace byl opět zaznamenán mírný pokles tohoto parametru u směsí obsahujících HNT-g-APTES v porovnání s referenční směsí. Zaznamenané hodnoty odpovídají výsledkům druhé etapy experimentu, pouze v případě referenční směsi bylo pozorováno nepatrné prodloužení doby  $OIT_{200}$  o 23 minut. I přesto jsou tyto výsledky velmi uspokojivé a ukazují na dostatečnou stabilizaci studovaných směsí.

Tokové charakteristiky vyrobených směsí, které byly hodnoceny indexem toku  $MFI_{150/21,6}$  a  $MFI_{190/5}$ , potvrdily, že přidáním vysokotekoucího terciálního polymeru může být

dosaženo vyšších hodnot tohoto parametru v porovnání s původní recepturou HFFR ref či polymerním nanokompozitem HFFR 4. V rámci těchto testů bylo identifikováno, že vzorek HFFR 8 obsahující vysokotekoucí EVA 2 kopolymer s 20 % VA dosahoval nejvyšších hodnot u obou použitých metod stanovení indexu toku. Oproti vzorku HFFR 4 došlo u této směsi ke zvýšení  $MFI_{150/21,6}$  o 27 % odpovídající hodnotě 8,71 g/10 min. U parametru  $MFI_{190/5}$  bylo sledováno navýšení nižší, a to o 9 % z původních 0,87 na 0,95 g/10 min. Tyto výsledky lze přisuzovat zejména vysokým tokovým charakteristikám použitého typu kopolymeru, který měl ze všech použitých terciálních matric nejvyšší hodnotu indexu toku měřeného při teplotě 190 °C a zatížení 2,16 kg. I proto bylo zapotřebí u tohoto vzorku provést optimalizaci dávkování plniv, jelikož zde byly zaznamenány negativní projevy nízké viskozity taveniny způsobující horší akceptaci plniva. Je zajímavé, že při použití jiných terciálních EVA kopolymerů s vyšším i nižším zastoupení VA nebylo sledováno tak významné navýšení sledovaných indexů toků.

Naměřené hodnoty MFI u zkoumaných vzorků poměrně dobře korespondovaly s chováním směsí během jejich zkušební extruze. V rámci této zkoušky se jednotlivé směsi chovaly velmi podobným způsobem a ani jedna z testovaných směsí nevykazovala známky degradace, výskyt povrchových defektů, či že by u nich docházelo ke vzniku die drool efektu u ústí trysky. Z pohledu zatížení extruzní linky bylo u všech nově navržených směsí obsahujících HNT-g-APTES dosaženo snížení zatížení extruzní linky oproti vzorku HFFR 4, u kterého tento parametr odpovídal 91 %. Nejnižšího zatížení ve sledované skupině směsí bylo dosaženo u vzorku HFFR 10. Tento vzorek vykazoval obdobnou míru zatížení jako referenční směs odpovídající hodnotě zatížení 82 %. Tyto výsledky lze přisuzovat struktuře použitého terciálního polymeru, u kterého jsou kombinovány výborné zpracovatelské vlastnosti LDPE a přítomnost polárních skupin VA. Ostatní vzorky polymerních nanokompozitů vykazovaly během extruze mírně vyšší hodnoty zatížení, které se pohybovaly v rozmezí 83 – 88 %.

Jak je patrné z výsledků analýzy mechanických vlastností, volba terciální polymerní matrice a její charakter i při dávkování 4 hm% významně ovlivňuje nejen tažnost a pevnost při přetržení, ale také zachování si těchto vlastností po krátkodobém tepelném stárnutí při teplotě 90 °C. V případě porovnání těchto výsledků s požadavky dle ČSN EN 50363-7, -8 pro typy směsí TI 6, TI 7 a TM 7 (viz příloha tabulka P.3) pouze vzorky HFFR 4, HFFR 7 a HFFR 8 vyhovují daným kritériím sledovaných mechanických vlastností. Zbylé směsi nesplňovaly kritérium tažnosti při přetržení v dodaném stavu. Dle ČSN EN 50363-8 pro typ směsí TM 7 musí být tento parametr větší než 150 %. Z naměřených výsledků vzorek HFFR 8 vykazoval nejvyšší hodnoty sledovaných mechanických parametrů, které odpovídaly  $\sigma_{(Fb)}$  13,76 MPa,  $\varepsilon_{(Fb)}$  185,5 %. Tento vzorek však vykazoval i nejnižší retenci tažnosti

při přetržení ze všech sledovaných směsí odpovídající 87 % původní hodnoty. Tato změna tažnosti při přetržení je stále v mezích specifikací obou norem, které uvádí maximální diferenci pevnosti i tažnosti při přetržení  $\pm 20\%$ . V případě parametru pevnosti při přetržení byla kritéria obou norem u všech vzorků splněna, a to i po krátkodobém stárnutí. Je však nutné podotknout, že tato norma vyžaduje během krátkodobé zkoušky stárnutí o 10 K nižší teplotu, než byla pro tuto studii použita. Lze však předpokládat, že pokud testovaná směs vyhovuje tomuto kritériu i za zvýšené teploty, je velmi pravděpodobné, že splní tato kritéria i za teploty 80 °C, a to s dostatečnou rezervou. Odlišný postup byl zvolen proto, aby bylo možné lépe identifikovat nejlepší recepturu z testovaného souboru.

Tabulka 10.3 Analytické výsledky a popis chování procesu kompaundace a extruze optimalizovaných HFFR směsí třetí etapy experimentu

Sledované fyzikální parametry	Jednotka	HFFR ref	HFFR 4	HFFR 7	HFFR 8	HFFR 9	HFFR 10
<i>MFI</i> <sub>150/21,6</sub>	g/10 min	5,57	6,84	6,89	8,71	6,51	7,10
<i>MFI</i> <sub>190/5</sub>	g/10 min	0,72	0,87	0,89	0,95	0,83	0,91
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	1,543	1,559	1,574	1,551	1,553	1,548
$\rho_b$	g/ml	0,82	0,83	0,86	0,87	0,84	0,85
<i>ShA</i> 1/15	-	86/83	88/87	88/87	89/87	88/87	88/87
<i>ShD</i> 1/15	-	33/27	32/24	30/24	31/25	32/24	34/27
<i>VOL</i>	%	0,015	0,032	0,043	0,027	0,03	0,034
<i>KF</i>	%	0,002	0,015	0,01	0,06	0,08	0,08
$\sigma_{(Fb)}$	MPa	12,91	13,31	13,4	13,76	13,18	13,48
$\sigma_{(Fb)168@90}$	MPa	12,75	12,86	13,64	13,59	13,40	12,78
$\epsilon_{(Fb)}$	%	155,3	152,61	162,7	185,8	143,9	136,3
$\epsilon_{(Fb)168@80}$	%	147,8	140,75	148,9	156,2	127,5	132,4
<i>Ash</i>	%	44,89	45,96	45,77	46,81	46,55	45,57
<i>TGA</i> <sub>5%</sub>	°C	300,1	303,2	298,2	305,6	303,9	305,5
<i>TGA</i> <sub>10%</sub>	°C	313,6	318,4	310,5	322,8	318,7	319,9
<i>TGA</i> <sub>15%</sub>	°C	325,9	325,1	318,5	333,9	328,3	327,4
<i>OIT</i> <sub>200</sub>	min	435,7	414,3	405,5	409,3	396,2	384,6
<i>LOI</i>	%	39,1 $\pm$ 0,16	58,4 $\pm$ 0,12	57,9 $\pm$ 0,13	58,5 $\pm$ 0,17	59,7 $\pm$ 0,22	53,7 $\pm$ 0,22
<i>UL-94</i>	-	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
<b>Popis procesu kompaundace</b>							
<b>Tlak na hlavě</b>	bar	23	36	33	33	38	31
<b>Zatížení linky</b>	%	38	52	43	45	83	40
<b>Povrchové defekty</b>	-	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
<b>Die drool efekt</b>	-	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
<b>Dosažení stability procesu</b>	-	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano
<b>Popis procesu extruze</b>							
<b>Zatížení linky</b>	%	80	91	88	83	85	82
<b>Povrchové defekty</b>	-	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
<b>Die drool efekt</b>	-	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
<b>Hodnocení</b>	-	OK	OK	OK	OK	OK	OK

Na základě výsledků referenční směsi a směsi HFFR 4 z této i předešlé etapy experimentu lze konstatovat, že použitá ko-kneader technologie pozitivně přispívá ke zlepšení téměř všech sledovaných parametrů. Navíc výroba optimalizovaných směsí pomocí této technologie nevyžadovala omezení výrobního výkonu k dosažení stabilních procesních podmínek, jako tomu bylo při výrobě směsí pomocí dvoušnekového hnětače.

## 10.4 Receptura s nejlepšími parametry a její výkonost vůči konkurenčnímu řešení

Na základě uvedených výsledků testované matice směsí v tabulce 10.3 lze považovat za nejlepší řešení směs HFFR 8, která vykazovala v porovnání s ostatními formulacemi následující charakteristiky:

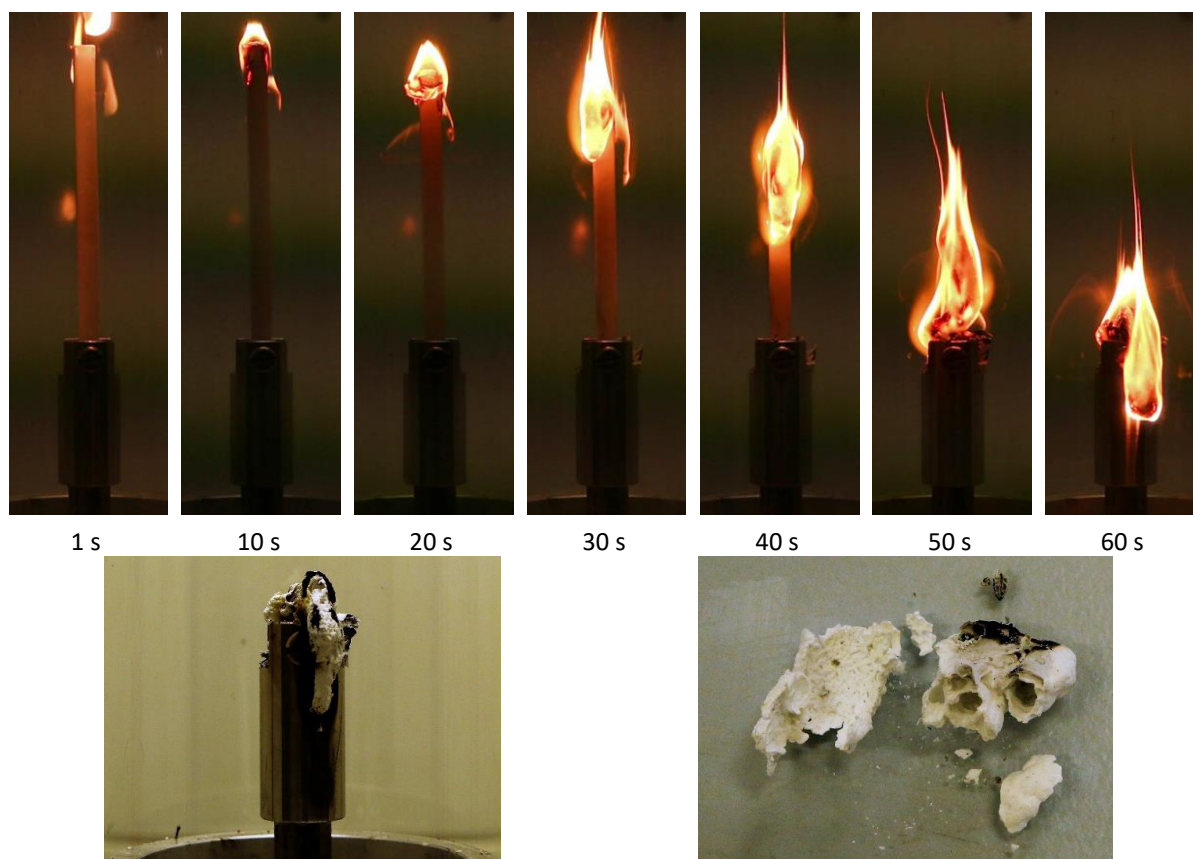
- U směsi HFFR 8 v porovnání se směsí HFFR 4 bylo dosaženo snížení zatížení kompaundační linky o 7 % a také byl sledován mírně nižší tlak na hlavě vynášecího šneku kompaundera odpovídající 33 bar.
- Extruzní test potvrdil u této směsi snížení zatížení linky o 8 % oproti směsi HFFR 4 a je srovnatelný se zatížením, které bylo sledováno u referenční receptury.
- Tokové charakteristiky dle MFI jsou u této směsi nejvyšší ze všech navržených směsí.
- Tato směs má nejlepší mechanické vlastnosti z celé matice směsí.
- Oheň retardační vlastnosti této směsi převyšují směs HFFR 4 i referenční směs.

Výsledky této směsi jsou z pohledu použité testovací matice velmi perspektivní. Proto byla i tato formulace směsi zvolena pro komparativní analýzu s konkurenčním řešením, se kterým jsou vyrobené kabely schopné vyhovět požadavkům třídy reakce na oheň B2<sub>ca</sub> s1 d0. Zvolený diagnostický systém pro tento poslední experiment pokrývá základní fyzikální parametry, které jsou i výrobcem konkurenční směsi uváděné v technickém listu výrobku. Rovněž bylo provedeno porovnání viskózního chování taveniny těchto směsí. Pro tento parametr by byla nejvhodnější metoda rotační či kapilární viskozimetrie. Bohužel z důvodu nemožnosti odkazovat se na jednotlivé komponenty v systémech směsí, by byla interpretace výsledků minimální. Z toho důvodu byl zvolen odlišný přístup k porovnání směsí, a to pomocí hodnocení zatížení extruzní linky a testu výtlaku směsí při rozdílných otáčkách extrudéru. Tímto způsobem je možné porovnat tokové chování jednotlivých směsí při podmínkách velmi blízkých extruzi kabelu.

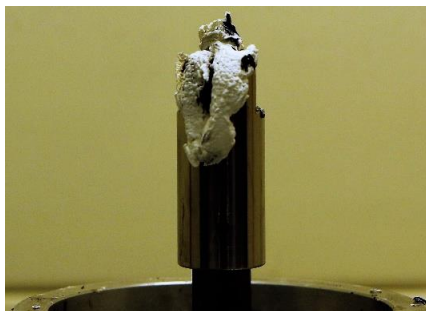
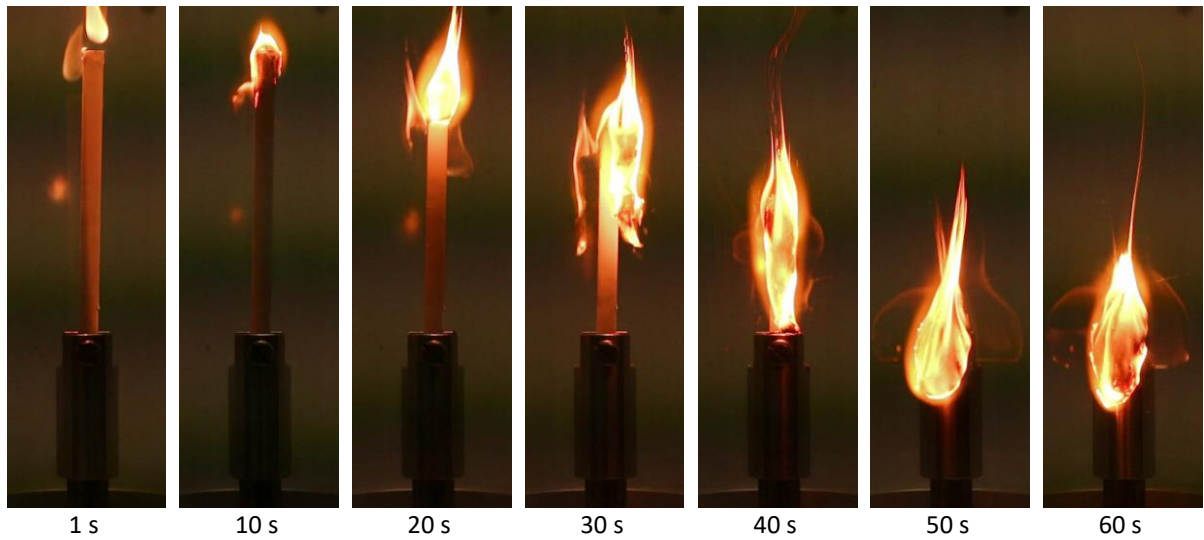
Analytické výsledky, které jsou k dispozici v následující tabulce 10.4, ukazují, že vyvinutý prototyp směsi HFFR 8 vykazuje ve všech klíčových parametrech lepší

charakteristiky než konkurenční řešení. Z pohledu hodnocení oheň retardačních vlastností je patrné, že vyvinutý prototyp směsi HFFR 8 vykazuje prokazatelně lepší parametry LOI odpovídající hodnotě 58,5 % než konkurenční řešení, u kterého byla zjištěna hodnota LOI 48,8 %. Výsledky také ukazují, že jak vzorek HFFR 8, tak i konkurenční směs vykazují samozhášivé chování, které se pozitivně projevilo na klasifikaci dle UL-94. Rozdíl mezi těmito vzorky byl patrný zejména v charakteru hoření těchto směsí. Toto chování je možné shlédnout na obrázcích 10.4 – 10.6, které ukazují charakter hoření v průběhu testu LOI u vybraných směsí při 58,5% koncentraci kyslíku. Pokud je zaměřena pozornost na charakter popelové krusty, tak konkurenční materiál vykazoval mírně lepší kompaktnost vzniklých reziduí po hoření než původní referenční směs. Avšak po větším tlakovém namáhání byla popelová krusta konkurenčního materiálu méně pevná než u vzorku HFFR 8. Zde je však nutné podotknout, že toto hodnocení bylo provedeno pouze orientačním způsobem.

Indukční doba oxidace při teplotě 200 °C odhalila, že použitý stabilizační balíček ve směsi HFFR 8 zajišťuje téměř 1,75násobnou délku, než byla sledována u konkurenční směsi. Důvod tohoto rozdílu lze jen odhadovat. Je však velmi pravděpodobné, že formulace konkurenční směsi obsahuje buď nižší koncentraci AOX, nebo méně efektivní stabilizační balíček, či je v této směsi použit retardér hoření s vyšším obsahem stopových nečistot.



Vzorek po uhasnutí  
Detail vzniklého popelu  
Obr. 10.4 Záznam měření LOI při koncentraci 58,5 % O<sub>2</sub>; vzorek HFFR ref.

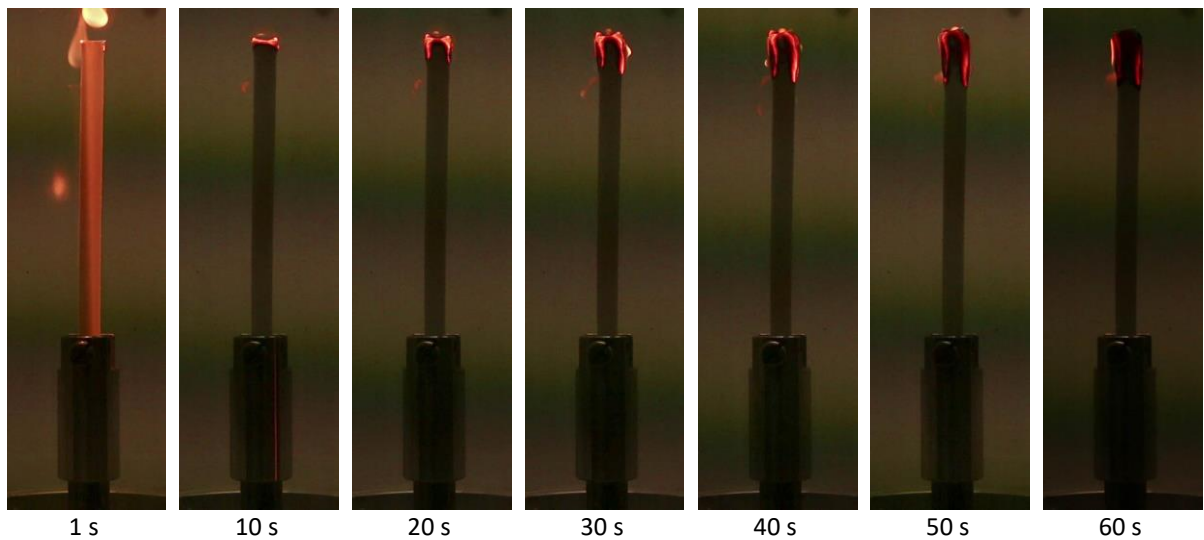


Vzorek po uhasnutí

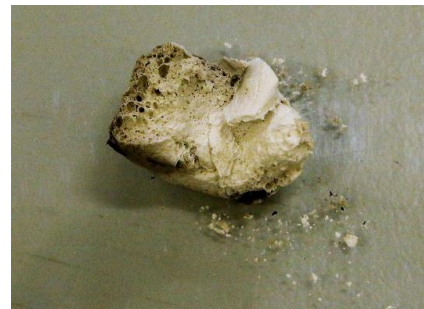


Detail vzniklého popelu

Obr. 10.5 Záznam měření LOI při koncentraci 58,5 % O<sub>2</sub>; vzorek konkureční směs.



Vzorek po uhasnutí



Detail vzniklého popelu

Obr. 10.6 Záznam měření LOI při koncentraci 58,5 % O<sub>2</sub>; vzorek HFFR 8.

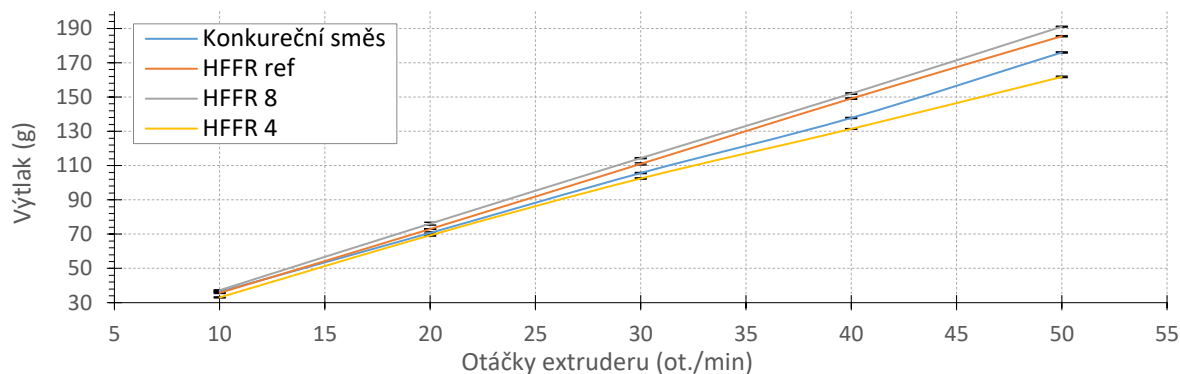


Z pohledu požadavků ČSN EN 50363-7, -8 pro typy směsí TI 6, TI 7 a TM 7 lze konstatovat, že všechny směsi vyhovují zadaným kritériím dle sledovaných parametrů. V dodaném stavu konkurenční směs vykazuje vyšší pevnost než směs HFFR 8 odpovídající hodnotě 14,2 MPa. V případě  $\varepsilon_{(Fb)}$  byly mezi konkurenční směsí a prototypem HFFR 8 sledovány velmi blízké hodnoty, které se pohybovaly nad 170 %. Je však patrné, že nižší úroveň stabilizace u konkurenčního materiálu se oproti směsi HFFR 8 projevila ve změnách těchto vlastností po zrychleném stárnutí odpovídajících poklesu u  $\sigma_{(Fb)}$  o 9,8 % a u  $\varepsilon_{(Fb)}$  o 23,8 %.

Výsledky také ukázaly, že konkurenční směs vykazuje poměrně nízké hodnoty MFI oproti referenční i vyvinuté směsi HFFR 8, kdy změřená hodnota  $MFI_{150/21,6}$  u konkurenční směsi odpovídala 3,52 g/10 min. Horší tokové charakteristiky tohoto materiálu byly zjevné při testu výtlačku, který je k dispozici na obrázku 10.7. V případě tohoto testu jak původní směs HFFR 4, tak i navržený prototyp HFFR 8 vykazovaly vyšší výtlaček, a to zejména při vyšších otáčkách extruzní linky odpovídajících 50 ot./min. Při těchto podmínkách extruze vykazovala směs HFFR 8 i přes obsah 3 hm% HNT-g-APTES o 5 % vyšší výkon než konkurenční řešení. Tento výsledek i přes relativně malý rozdíl může mít velký dopad na celkovou výkonost navržené receptury. Rozdíl mezi směsí HFFR 4 a její optimalizovanou verzí ukazuje, že směs HFFR 8 dosahuje o téměř 13 % vyšší výtlaček materiálu při 50 ot./min. To dokazuje, že zvoleným přístupem optimalizace formulace směsi HFFR 4 lze dosáhnout požadovaných cílů.

Tabulka 10.4 Porovnání vyvinutého prototypu směsi s referenčním a konkurenčním řešením

Sledované fyzikální parametry	Jednotka	Konkurenční materiál	HFFR ref	HFFR 8
<b>MFI<sub>150/21,6</sub></b>	g/10 min	3,52	5,57	8,71
<b>MFI<sub>190/5</sub></b>	g/10 min	0,42	0,72	0,95
<b><math>\rho</math></b>	g/cm <sup>3</sup>	1,551	1,543	1,551
<b>ShA 1/15</b>	-	85/82	86/83	89/87
<b>ShD 1/15</b>	-	31/26	33/27	31/25
<b><math>\sigma_{(Fb)}</math></b>	MPa	14,2	12,91	13,76
<b><math>\sigma_{(Fb)168@90}</math></b>	MPa	12,8	12,75	13,59
<b><math>\varepsilon_{(Fb)}</math></b>	%	170,1	155,3	185,8
<b><math>\varepsilon_{(Fb)168@90}</math></b>	%	129,6	147,8	156,2
<b>Ash</b>	%	45,1	44,89	46,81
<b>OIT<sub>200</sub></b>	Min	234,5	435,7	409,3
<b>LOI</b>	%	48,8 ± 0,20	39,1 ± 0,16	58,5 ± 0,17
<b>UL-94</b>	-	V-0	V-1	V-0
<b>Popis procesu extruze</b>				
<b>Zatížení linky</b>	%	92	80	83
<b>Povrchové defekty</b>	-	Ne	Ne	Ne
<b>Die drool efekt</b>	-	Ne	Ne	Ne
<b>Hodnocení</b>	-	OK	OK	OK



Obr. 10.7 Porovnání výtlačku vybraných směsí. Test byl proveden na extruzní lince McNeil Akron Compact typ 2148 s četností opakování 5krát pro každý sledovaný bod charakteristiky.

## 10.5 Zhodnocení výstupů třetí etapy experimentu

V rámci tohoto experimentu byla zaměřena pozornost na zlepšení klíčových parametrů směsi HFFR 4, jež byly negativně ovlivněny přítomností HNT-g-APTES v systému směsi. Proto navržená matice směsí byla hodnocena zejména na základě výsledků mechanických, tokových a termooxidačních vlastností. Z výsledků lze konstatovat, že provedená optimalizace formulace směsi byla úspěšná a byla identifikována směs HFFR 8 jako nejlepší řešení. Tato směs ve všech klíčových parametrech překonávala konkurenční řešení a HFFR 4. Avšak k tomu, aby byl prezentovaný prototyp směsi nasazen do průmyslové výroby, bude zapotřebí provést zkušební výrobu směsi v průmyslovém měřítku, s takto vyrobeným materiálem vykonat extruzní zkoušky na příslušný typ kabelu a na vzorcích kabelů uskutečnit kvalifikaci certifikovaným pracovištěm dle platných norem. Provedení těchto aktivit je z časového i finančního hlediska velmi náročné a vyžaduje spolupráci týmu lidí a několika specializovaných firem. I přesto prototyp směsi HFFR 8 vykazuje zajímavé charakteristiky a získané poznatky zcela jistě poslouží k urychlení implementace takového typu výrobku do průmyslové praxe.

Je velmi pravděpodobné, že pro zlepšení vybraných parametrů existuje více relevantních řešení, kterými by bylo možné dosáhnout i lepších výsledků oheň retardačních vlastností a současně vlastností mechanických a tokových. Optimalizace receptur při vývoji nového produktu je však hledáním kompromisního řešení. Takovýto přístup musí zohlednit nejen dostupné zdroje pro provedení optimalizace a zaměřit se pouze na klíčové charakteristiky směsi, ale je i nutné pracovat s celkovými systémovými náklady na výrobu směsi, které jsou spojeny s cenou surovin, přípravou výroby, efektivností kompaundace i extruzí finálního výrobku. Právě tato omezení stála nejen za volbou použitého HNT-g-APTES pro tuto práci, ale také byla významným faktorem ve volbě přístupu k samotné optimalizaci a metodice řešení poslední etapy experimentu.

## 11 PŘÍNOSY DISERTAČNÍ PRÁCE PRO VĚDNÍ OBOR A VÝSTUPY PRO PRAXI

Tato práce vznikla s cílem nejen rozšířit vědecké poznatky v oblasti polymerních nanokompozitů obsahující HNT-g-APTES, ale také získané informace využít při tvorbě konceptu nového výrobku. Za vědecký přínos této práce lze považovat zejména výstupy první etapy experimentu. Tato část experimentu byla zaměřena na celkový popis vlivu různé míry koncentrace HNT-g-APTES v systému směsi velmi podobné žilovým elektroizolačním směsím, které jsou v kabelových aplikacích používány. Z této části experimentu lze považovat za originální následující oblasti:

- Metodologie a hodnocení disperze HNT-g-APTES v modelových nanokompozitech.
- Zvolené diagnostické metody, které byly použity pro hodnocení vlivu HNT-g-APTES na fyzikální vlastnosti modelových směsí.
- Interpretace výsledků popisující vliv různé míry plnění HNT-g-APTES v navržených polymerních nanokompozitech s jejich provázáním na teoretické poznatky a využití těchto informací i pro praktické využití v kabelovém průmyslu.

Z této etapy lze pro vědní obor považovat ze nejvíce přínosné výsledky dielektrických analýz, které nepotvrdily negativní vliv HNT-g-APTES na zkoumané charakteristiky, které by zamezovaly v užití tohoto nanoplňiva v kabelových v polymerních nanokompozitech. Též studium vlivu HNT-g-APTES na změnu termických a reologických vlastností navržených modelových polymerních nanokompozitů lze považovat pro vědní obor za zajímavé. Z těchto výsledků lze vyzdvihnout, že přidáním 3 hm% HNT-g-APTES do systému směsi bylo dosaženo snížení maximální intenzity hoření o 42 % a celkové míry uvolněného tepla během hoření o 33 % dle měření pomocí TGA/DSC v porovnání se směsí obsahující AOX balíček a směsí referenční. Hlavní výstupy této experimentální části byly publikovány celkem v 11 příspěvcích, z nichž dva následující vědecké články byly již citovány v celkem 3 publikacích s impakt faktorem [284]–[286] a jedné monografii [287]:

a) *Dielectric analysis of halloysite nanotubes LLDPE nanocomposite compounds* [7]

b) *Structural and mechanical behaviour of LLDPE/HNT nanocomposite films* [8]

Druhá a třetí etapa experimentu byla zaměřena na využití vědeckých poznatků první etapy experimentu při produktovém vývoji nového výrobku pro kabelové aplikace, který byl proveden pod záštitou společnosti SILON s.r.o. Tento produktový vývoj probíhal v období 2016 – 2018 a vedl k úspěšné implementaci získaných vědeckých poznatků do průmyslové praxe ve formě vyvinutého prototypu plášťové bezhalogenové oheň retardační směsi určené

pro typy kabelů 1-CXKE-R a 1-CXKE-V, která dle použité testovací matice v mnoha ohledech překonává průmyslově vyráběný produkt společnosti SILON s.r.o. a také konkurenční řešení.

V této části práce jsou originálními následující oblasti:

- Návrh formulací směsí druhé i třetí etapy experimentu.
- Provedení a optimalizace výroby navržených směsí.
- Volba diagnostického systému a prověření vlastností navržených směsí.
- Interpretace výsledků a identifikace nejlepší receptury druhé etapy experimentu.
- Metodologie optimalizace receptury a provedení komparativního hodnocení.

Za nejzajímavější výsledky druhé a třetí etapy experimentu lze považovat významné zvýšení oheň retardačních vlastností optimalizované receptury HFFR 8 obsahující 3 hm% HNT-g-APTES, a to při zachování stejného hmotnostního zastoupení plniv v systému směsi jako u referenčního řešení. V případě porovnání původního referenčního řešení a prototypu směsi HFFR 8 došlo ke zvýšení limitního kyslíkového čísla z  $39,1 \pm 0,16$  % na  $58,5 \pm 0,17$  %. V případě hodnocení těchto dvou směsí dle UL-94 došlo také u směsi HFFR 8 ke zvýšení klasifikace, a to z V-1 na V-0. Optimalizované řešení v rámci tohoto testu vykazovalo samozhášivé chování pod 10 s od odejmutí plamene od vzorku. Důvodem tohoto zlepšení autor vidí ve vzniku kompaktní popelové krusty díky přítomnosti HNT-g-APTES v systému směsi.

Dle zvoleného diagnostického systému bylo dosaženo zlepšení většiny sledovaných parametrů v porovnání s referenční recepturou, které na základě diagnostického systému vyhovují požadavkům ČSN EN 50363-7, -8 pro typy směsí TI 6, TI 7 a TM 7. Vyvinutý prototyp byl také porovnán s konkurenčním řešením, které bylo autorovi pro provedení analýzy k dispozici. Z pohledu extruzního chování, mechanických vlastností i oheň retardačních vlastností navržený polymerní nanokompozit překonává i toto řešení.

Z důvodu ochrany duševního vlastnictví společnosti SILON s.r.o. nemohou být bohužel výsledky druhé a třetí etapy experimentu zcela odkryty či veřejně publikovány v odborných článcích, jelikož by takovéto konání mohlo ohrozit vzniklou konkurenční výhodu při uvedení obdobného typu výrobku na trh. Navíc předčasné uveřejnění informací týkajících se závěrů této části práce by mohlo vést k zamítnutí případné žádosti o patentovou ochranu.

Celá disertační práce byla navržena tak, aby poskytla ucelené informace potřebné nejen pro praktickou část práce, ale také, aby shrnula aktuální vývoj požadavků na kabely z pohledu evropské legislativy a uvedla čtenáře do problematiky tvorby formulací plněných polymerních kompozitů a nanokompozitů obsahujících nejen Halloysite nanotrubky. Praktická část dále tyto informace rozvádí a stanovuje postupy a způsoby hodnocení, které je možné použít i pro vývoj jiných typů polymerních nanokompozitů.

## ZÁVĚR

Předložená disertační práce shrnuje aktuální úroveň poznání v oblasti využití Halloysite nanotrubek jakožto nanoplňiva pro polymerní nanokompozity s primárním užitím v kabelových aplikacích.

Z pohledu autora této práce jsou Halloysite nanotrubky velice perspektivním nanoplňivem a v následujících letech může být očekáván exponenciální nárůst zájmu o tento nanomateriál napříč obory. Tento předpoklad může být opřen o narůstající množství vědeckých publikací zveřejněných v posledních pěti letech, a to i v předních časopisech jako jsou: *Progress in Polymer Science*, či *ASC Nano*. Též se začínají objevovat první zmínky o možnostech tohoto nanoplňiva i na průmyslově orientovaných konferencích jako jsou: *AMI Fire Resistance in Plastics*, nebo *AMI Cables*, kterých se autor pravidelně účastní. Proto lze předpokládat, že v příštích letech dojde k poměrně rychlému nástupu využití Halloysite nanotrubek v průmyslové praxi.

Jedno z takovýchto praktických řešení využívajících benefity Halloysite nanotrubek bylo předloženo i v této práci. K dosažení zde uvedených výsledků bylo však nejdříve nutné zjistit odpovědi na fundamentální otázky týkající se chování Halloysite nanotrubek v polymerních elektroizolačních systémech, které jsou vědeckou obcí ne příliš hluboce probádané. Díky těmto informacím bylo možné vyvinout prototyp výkonné oheň retardační směsi určené pro nízkonapěťové silové kabely využívané ve stavebnictví. Právě tato oblast v posledních dvou letech zažívá díky legislativním změnám turbulentní období a mnoho výrobců kabelů stále nedisponuje vlastním řešením pro kabely s vysokou požární odolností. Vyvinutý prototyp směsi HFFR 8 je z pohledu sledovaných oheň retardačních, mechanických a tokových vlastností velmi perspektivní. V případě, že takovýto koncept směsi bude vyhovovat všem požadavkům ze strany zákazníka ve smyslu splnění parametrů příslušných norem a chování materiálu při extruzi kabelu, lze očekávat v následujících dvou letech výrazné nasazení tohoto či obdobného typu směsi obsahující Halloysite nanotrubky do průmyslové výroby.

## SEZNAM ODBORNÝCH PUBLIKACÍ AUTORA

### Impaktované časopisy

- [1] POLANSKÝ, R., PIHERA, J., KOMÁREK, J., PAVLICA, R., PROSR, P., FREISLEBEN, J., VIK, R., HROMÁDKA, K., BLECHA, T., ČENGERY, J., SOUKUP, R., ČERMÁK, M., ZEMANOVÁ, M., KADLEC, P. Development of a measuring system for on-line in situ monitoring of composite materials manufacturing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016, 90, 760-770. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.09.006.
- [2] POLANSKÝ, R., PROSR, P. a ČERMÁK, M. Determination of the thermal endurance of PCB FR4 epoxy laminates via thermal analyses. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, vol. 105, s. 107-115. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2014.03.043.

### Články na zahraničních konferencích

- [3] KADLEC, P., ČERMÁK, M., PROSR, P. a POLANSKÝ, R. Investigation of filling level and processing technology influences on dielectric behavior of PE/HNT nanocomposites. *Annual Report: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP 2016)*. Piscataway: IEEE, 2016. s. 563-566. ISBN: 978-1-5090-4654-6, ISSN: 0084-9162.
- [4] PIHERA, J., FREISLEBEN, J., POLANSKÝ, R., BLECHA, T., VIK, R., PROSR, P., ČERMÁK, M., HROMÁDKA, K., HAMÁČEK, A., PAVLICA, R. a KOMÁREK, J. In-situ monitoring of resin curing process based on interdigital impedance sensors. *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*. IEEE, 2016, p. 552-555. DOI: 10.1109/ICD.2016.7547664. ISBN 978-1-5090-2804-7.
- [5] PROSR, P., POLANSKÝ, R., PIHERA, J., HAMÁČEK, A., VIK, R., ČERMÁK, M., PAVLICA, R. a KOMÁREK, J. Optimization of the curing process of epoxy resins using methods of structural analysis. *2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*. IEEE, 2016, s. 271-274. DOI: 10.1109/CEIDP.2016.7785450. ISBN 978-1-5090-4654-6.
- [6] KADLEC P., ČERMÁK, M., a POLANSKÝ, R. Comparison of dielectric properties of polymer composites with halloysite nanotubes and montmorillonite. *Proceedings 32<sup>nd</sup> International Conference of Polymer Processing Society*. 2015 Lyon: Polymer Processing Society.
- [7] ČERMÁK, M., KADLEC, P., KRULIŠ, Z. a POLANSKÝ, R. Dielectric Analysis of Halloysite Nanotubes LLDPE Nanocomposite Compounds. *Proceedings 31st International Conference of Polymer Processing Society*. Jeju: Polymer Processing Society, 2015, s. 1020-1026. DOI: 10.1063/1.4942303.
- [8] ČERMÁK, M., KADLEC, P., ŠUTTA, P. a POLANSKÝ, R. Structural and Mechanical Behaviour of LLDPE/HNT Nanocomposite Films. *Proceedings 31st International Conference of Polymer Processing Society*. Jeju: Polymer Processing Society, 2015, s. 1027-1031. DOI: 10.1063/1.4942302.
- [9] KADLEC, P., ČERMÁK, M., PROSR, P. a POLANSKÝ, R. Polarization of LLDPE/HNT and HDPE/HNT blends in AC electric field. *2015 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*. IEEE, 2015, s. 487-490. DOI: 10.1109/CEIDP.2015.7352063.
- [10] BARTŮŇKOVÁ, M., POLANSKÝ, R., ČERMÁK, M. a PROSR, P. Influence of curing conditions on the mechanical properties of fiberglass-reinforced epoxy composite. *Proceedings of Conference on Condition Monitoring and Diagnosis 2014*. Jeju: The Korean Institute of Electrical Engineers, 2014, s. 714-717.
- [11] ČERMÁK, M., BARTŮŇKOVÁ, M. a POLANSKÝ, R. A comparative study of dielectric, mechanical and structural properties of fire-protective insulation based on XLPE. *11th International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2013, s. 4. ISBN 978-1-4673-4459-3.
- [12] POLANSKÝ, R., ČERMÁK, M. a BARTŮŇKOVÁ, M. Vliv úrovně síťování na vlastnosti kabelové izolace založené na XLPE. *Proceedings of the 7th International Scientific Symposium on Electrical Power Engineering Elektroenergetika 2013*. Košice: Technical University of Košice, 2013, s. 370-373. ISBN 978-80-553-1441-9.

## Články na českých konferencích

- [13] KADLEC, P., ČERMÁK, M. a POLANSKÝ, R. Influence of Halloysite nanotubes in low-density polyethylene on electric polarization. *Proceedings of the 16th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*. Ostrava: VŠB, 2015, s. 620-625. ISBN 978-1-4673-6787-5.
- [14] KADLEC, P., ČERMÁK, M. a POLANSKÝ, R. Hodnocení vlivu HNT v LLDPE matrici na chování materiálu v teplotním a elektrickém poli. 37. *Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář (KALSEM 2015)*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015, s. 59-62. ISBN 978-80-7395-899-2.
- [15] ČERMÁK, M. a KADLEC, P. Halloysite nanotubes: a perspective additive for polymer nanocomposites. In: *Elektrotechnika a informatika 2015*. Plzeň: ZČU, 2015, s. 25-26. ISBN 978-80-261-0514-5.
- [16] KADLEC, P. a ČERMÁK, M. Porovnání dielektrických vlastností nanoplňiva HNT a nanokompozitu LLDPE/HNT. *Elektrotechnika a informatika 2015*. Plzeň: ZČU, 2015, s. 71-74. ISBN 978-80-261-0514-5.
- [17] ČERMÁK, M., POLANSKÝ, R. Analýza hoření oheň retardujících polymerních směsí pro ochranné aplikace pomocí simultánní TGA/DSC s FTIR. 36. *Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář*. Univerzita Pardubice, 2014, s. 125-128. ISBN: 987-80-7395-784-1.
- [18] ČERMÁK, M., ŠUTTA, P. a POLANSKÝ, R. Rentgenová difraktometrie HNT/LLDPE izolačních směsí. In: *Elektrotechnika a informatika 2014*. Plzeň: ZČU v Plzni, 2015, s. 5-8. ISBN 978-80-261-0367-7.
- [19] PROSR, P., POLANSKÝ, R. a ČERMÁK, M. Fourier transform infrared spectroscopy as a tool for identification of the curing process of epoxy resin. *15th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*. Brno: University of Technology, 2014, s. 473-476. ISBN 978-1-4799-3806-3.
- [20] ČERMÁK, M., POLANSKÝ, R. Possibility of using simulation tools for the development of new nanocomposite materials. *Conference on Diagnostics in Electrical Engineering CDEE 2013*. Pilsen: ZČU, 2013. s. 140-144. ISBN 978-80-261-0210-6.
- [21] ČERMÁK, M., POLANSKÝ, R. a DŽUGAN, T. Vývoj elektrické vodivosti polyanilinu v průběhu environmentálního stárnutí. *Proceedings of the 14th International Scientific Conference Electric Power Engineering 2013*. Ostrava - Poruba: VŠB - Technical University of Ostrava, 2012, s. 313-318. ISBN 978-80-248-2988-3.
- [22] ČERMÁK, M. Návrh oheň retardující směsí pro ochranné aplikace. *Elektrotechnika a informatika 2013*. Plzeň: ZČU, 2013. s. 17-20. ISBN: 978-80-261-0120-8.
- [23] ČERMÁK, M. Změna mechanických vlastností XLPE v závislosti na úrovni síťování. *Elektrotechnika a informatika 2012*. Plzeň: ZČU, 2012. s. 21-24. ISBN 978-80-261-0120-8.
- [24] BARTŮŇKOVÁ, M., POLANSKÝ, R., ČERMÁK, M., VIK, R. Vliv rozložení teplotního pole a času vytvrzení na mechanické vlastnosti kompozitu. *Proceedings of the 14th International Scientific Conference Electric Power Engineering 2013*. Ostrava: VŠB - Technical University, 2013. s. 607-610. ISBN 978-80-248-2988-3.

## Časopisy

- [25] ČERMÁK, M. a VANČUROVÁ, L. Silon rozjíždí výrobu na nové lince Buss. *Silonka*. Sezimovo Ústí: SILON, s.r.o., 2018(2), 1.
- [26] ČERMÁK, M., LANGE, D. a HAASE, D. SILON Strategic Focus: Cable Compounds. *Czech Business and Trade: Chemistry*. Praha: PP Agency, 2018, (1), 28-30. ISSN 1211-2208. Dostupné také z: [https://issuu.com/ppagency/docs/cbt\\_1\\_2018\\_na\\_web](https://issuu.com/ppagency/docs/cbt_1_2018_na_web).

## Kvalifikační práce

- [27] ČERMÁK, M. Využití aluminosilikátů v elektroizolačních materiálech. Písemná práce ke státní doktorské zkoušce. Plzeň: ZČU, 2014, s 49.
- [28] ČERMÁK, M. Analýza úrovně síťování kabelové izolace. Diplomová práce. Plzeň: ZČU, 2012, s 98.
- [29] ČERMÁK, M. Stárnutí vodivých polymerů. Bakalářská práce. Plzeň: ZČU, 2010, s. 52.

## PŘÍLOHA

Tabulka P.1 Požadavky na kabelové rozvody s funkční integritou dle ČSN 73 0848 [34]

Oblast použití	Specifikace použití	Klasifikace funkční integrity
Elektrická požární signalizace, včetně pultů centrální ochrany	Napájecí kabeláž ústředny	Bez funkčnosti
	Kabeláž ovládací k prvkům, které potřebují jen signál pro spuštění do požární funkce a dále kabeláž nepotřebují	P 15-R
	Kabeláž ovládací k prvkům, které potřebují napájení po celou dobu své funkce a zajišťuje to EPS (klapky držené v otevřené poloze napětím od EPS, elektroventily apod.) – po dobu své funkce	P 15-R až P 90-R (PH 90-R)
Samočinné stabilní, polostabilní hasící zařízení a doplňkové hasící zařízení	Stabilní – napájení čerpadel	P 30-R až P 90-R (PH 90-R)
	Polostabilní	Bez funkčnosti
	Doplňkové – záleží na návrhu	Nelze stanovit předem (záleží na napájení)
Zařízení pro odvod tepla a kouře	Požární ventilaotory	P 30-R
	Požární klapky	P 30-R
Vzduchotechnika	Vypínání VZT	P 15-R
Ventilátory	Pro větrání chráněných únikových cest	P 15-R až P 60-R (PH 60-R)
Nouzové osvětlení	Dle českých norem	P 15-R až P 60-R (PH 60-R)
	Dle evropských norem	P 60-R (PH 60-R)
Čerpadla požární vody	-	min. P 30-R
Otevírání a zavírání dveří	-	Záleží na zvoleném typu, ale obecně P 15-R
Rozhlas	-	P 30-R
Požární a evakuační výtah	-	P 45-R (PH 45-R)
Otvory pro přívod vzduchu	-	Záleží na zvoleném typu, ale obecně P 15-R až P 30-R

### Krátkodobá funkce kabelové trasy (P15-R)

Účelem této trasy je zajištění činnosti bezprostředně po vzniku požáru, a to po dobu min 15 minut. Jedná se o kabelové trasy, jejichž účelem je zajištění jednorázových činností během požáru, které není zapotřebí opakovat či kontrolovat. Příkladem takovýchto tras jsou: *Zajištění a ohlášení místa požáru, Uzavření požárních klapek vzduchotechniky, uzavření/otevření dveří, otevření klapek pro větrání únikových cest.*

### Střednědobá funkce kabelové trasy (P30-R)

Jedná se o trasy, které zajišťují činnosti, které musí být provedeny v první fázi požáru a souvisejí s bezpečnou evakuací osob. Časový interval pro střednědobou funkci kabelových tras v průběhu požáru musí být minimálně 30 minut. Nicméně požadavek na funkčnost těchto



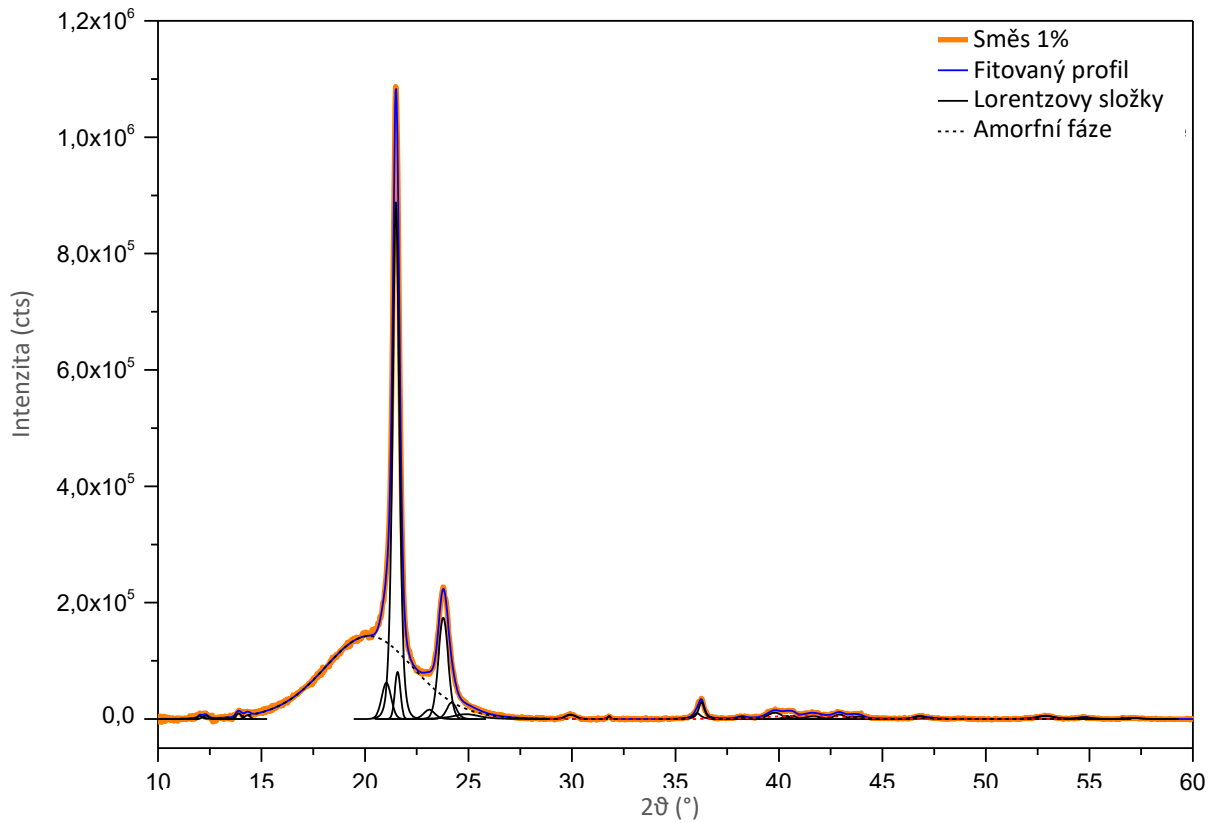
tras končí v momentě, kdy byla dokončena evakuace daného požárního úseku, případně se již nepožaduje činnost spuštěného zařízení, jako je například samočinné odvětrávací zařízení.

### Dlouhodobá funkce kabelové trasy (P60-R, PH60-R, P90-R, PH90-R)

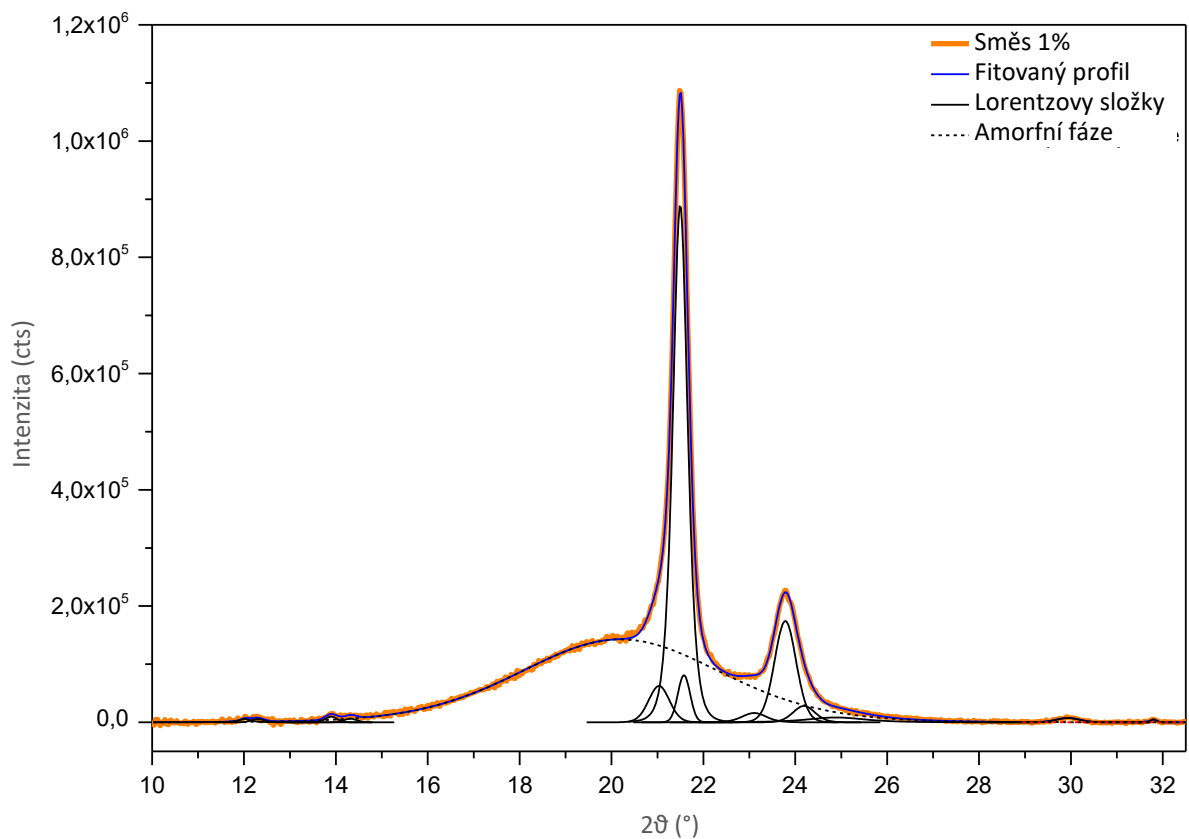
Tyto trasy zajišťují činnosti spojené s protipožárním zásahem. Tím jsou myšleny rozvody elektrické energie pro zajištění chodu čerpadel požární vody, činnosti přetlakového větrání chráněných a zásahových cest, předávání informací o provozu záložního elektrického napájení, či zajištění chodu požárních výtahů apod. Časový interval funkčnosti je 60 - 120 minut v závislosti na typu projektového řešení stavby.

Tabulka P.2 Druhy a vlastnosti volně vedených vodičů a kabelů elektrických rozvodů dle [44]

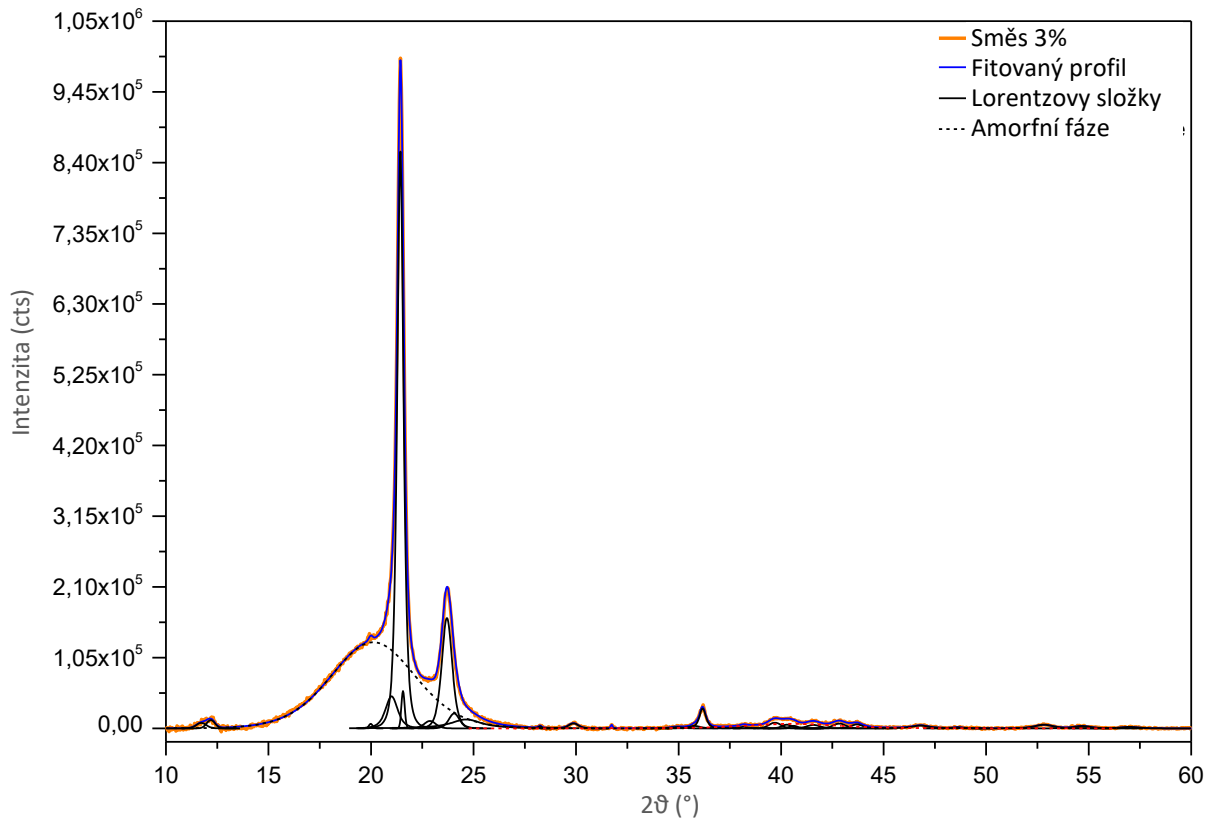
A. Volně vedené kabely a vodiče zajišťující funkci a ovládání požárně bezpečnostních zařízení		Druh vodiče nebo kabelu			
		I	II	III	IV
a)	Domácí rozhlas podle ČSN 73 0802, evakuační rozhlas podle ČSN 73 0831, zařízení pro vizuální vyhlášení poplachu podle ČSN 73 0833, nouzový zvukový systém podle ČSN EN 60849		X	X	X
b)	Nouzové a protipanické osvětlení		X	X	X
c)	Osvětlení chráněných únikových cest a zásahových cest			X	X
d)	Evakuační a požární výtahy		X	X	X
e)	Větrání únikových cest			X	X
f)	Stabilní hasicí zařízení		X	X	X
g)	Elektrická požární signalizace		X	X	X
h)	Zařízení pro odvod kouře a tepla		X	X	X
i)	Posilovací čerpadla požárního vodovodu		X	X	X
<b>B. Volně vedené vodiče a kabely zajišťující funkci zařízení, jejichž chod je při požáru nezbytný k ochraně osob, zvířat a majetku v prostorech požárních úsekl vybraných druhů staveb</b>					
a)	<i>Zdravotnická zařízení</i>				
	1. Jesle	X		X	
	2. Lůžková oddělení nemocnic	X		X	
	3. JIP, ARO, operační sály	X		X	
	4. Lůžkové části zařízení sociální péče	X		X	
b)	<i>Stavby s vnitřními shromažďovacími prostory (například školy, divadla, kina, kryté haly, kongresové sály, nákupní střediska, výstavní prostory, odbavovací haly letištních, železničních a autobusových terminálů)</i>				
	1. Shromažďovací prostor	X			
	2. Prostory určené pro veřejnost	X		X	
c)	<i>Stavby pro bydlení (mimo rodinné domy)</i>				
	1. Únikové cesty			X	
d)	<i>Stavby pro ubytování více než 20 osob (například hotely, internáty, lázně, koleje, ubytovny apod.)</i>				
	1. Společné prostory (haly, recepce, jídelny, menzy, restaurace)	X		X	
<b>Vysvětlivky:</b>	I – kabel D <sub>ca</sub> II – kabel B2 <sub>ca</sub> III – kabel B2 <sub>ca</sub> , s1, d1 v případě instalace v chráněné únikové cestě IV – kabel funkční při požáru				



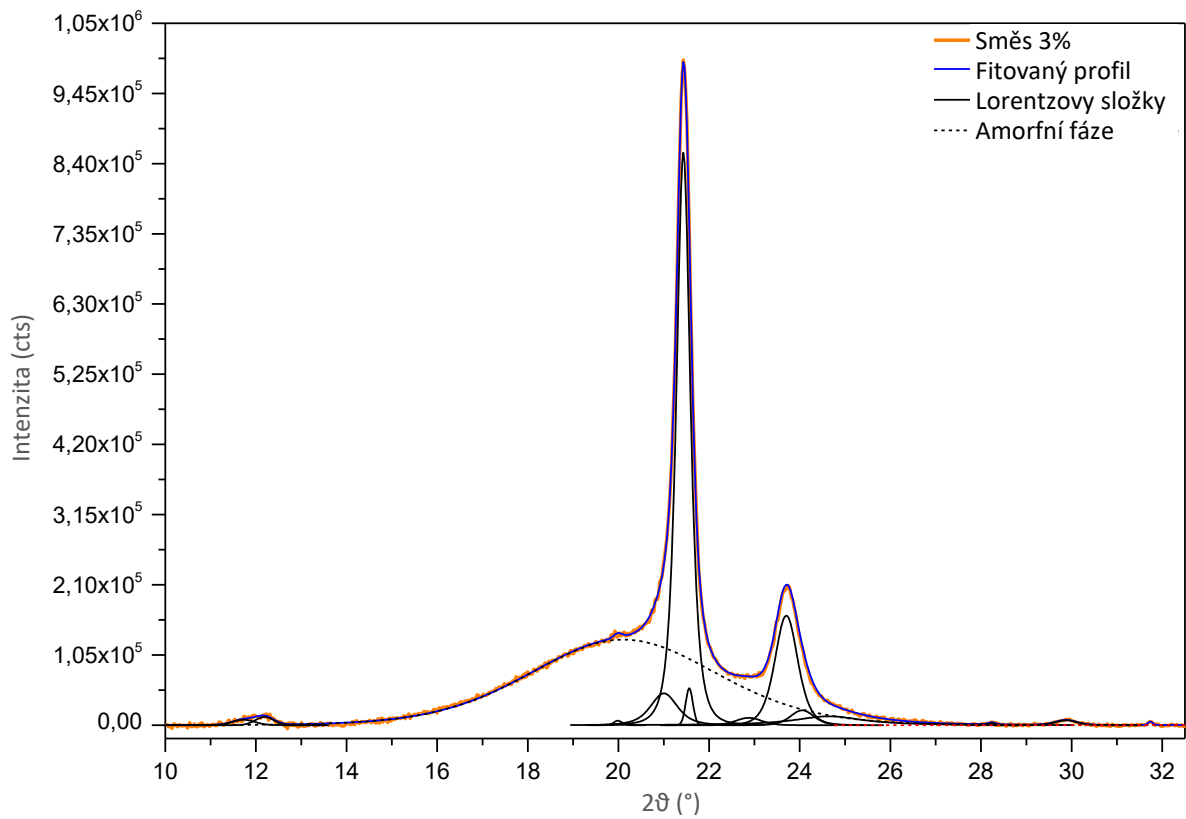
Obr. P.1 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs 1%.



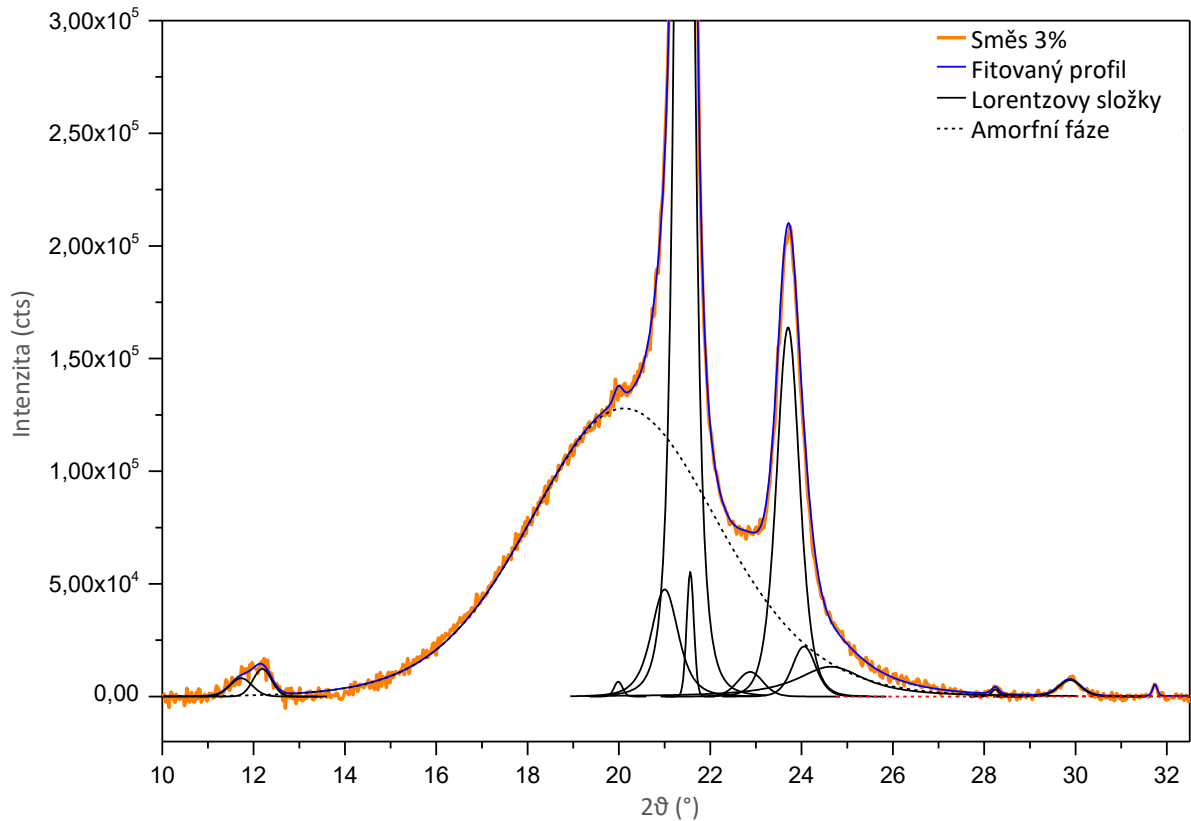
Obr. P.2 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs 1% v intervalu  $10,0 - 32,5^\circ 2\theta$ .



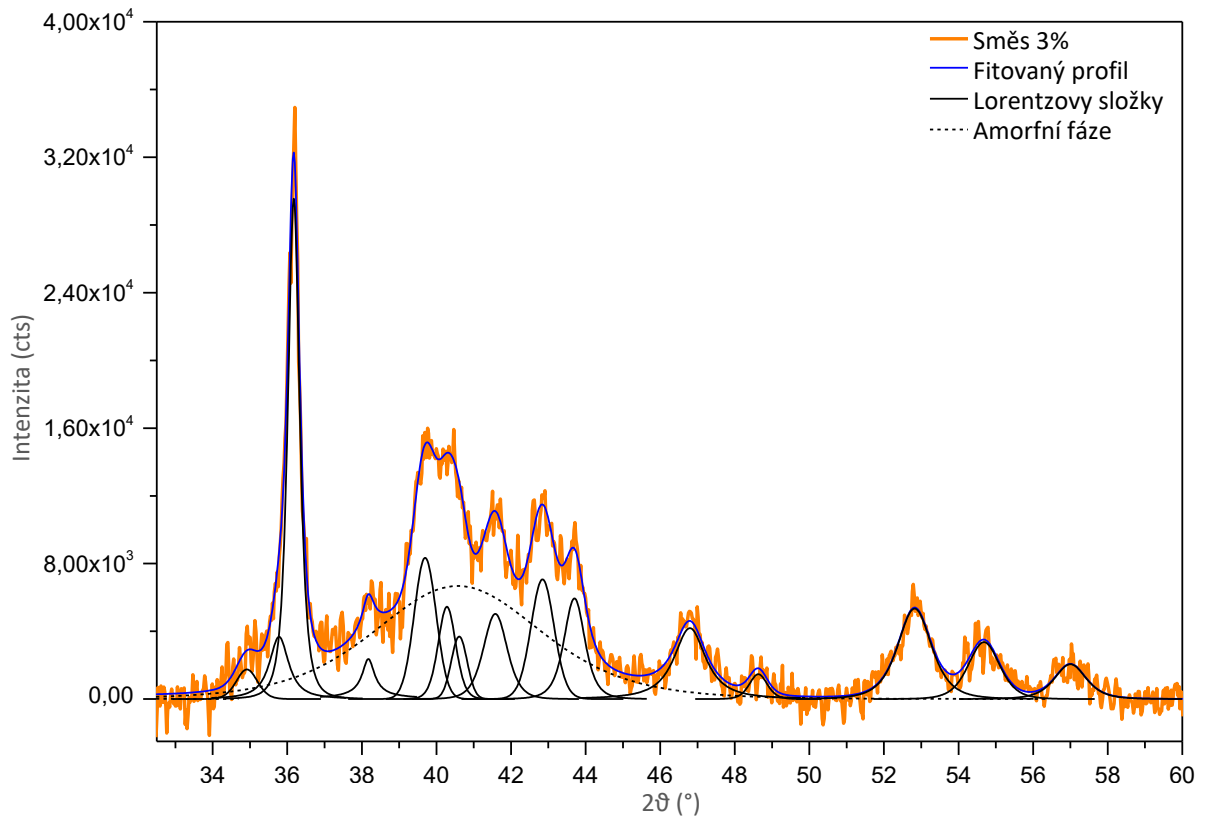
Obr. P.3 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs 3%.



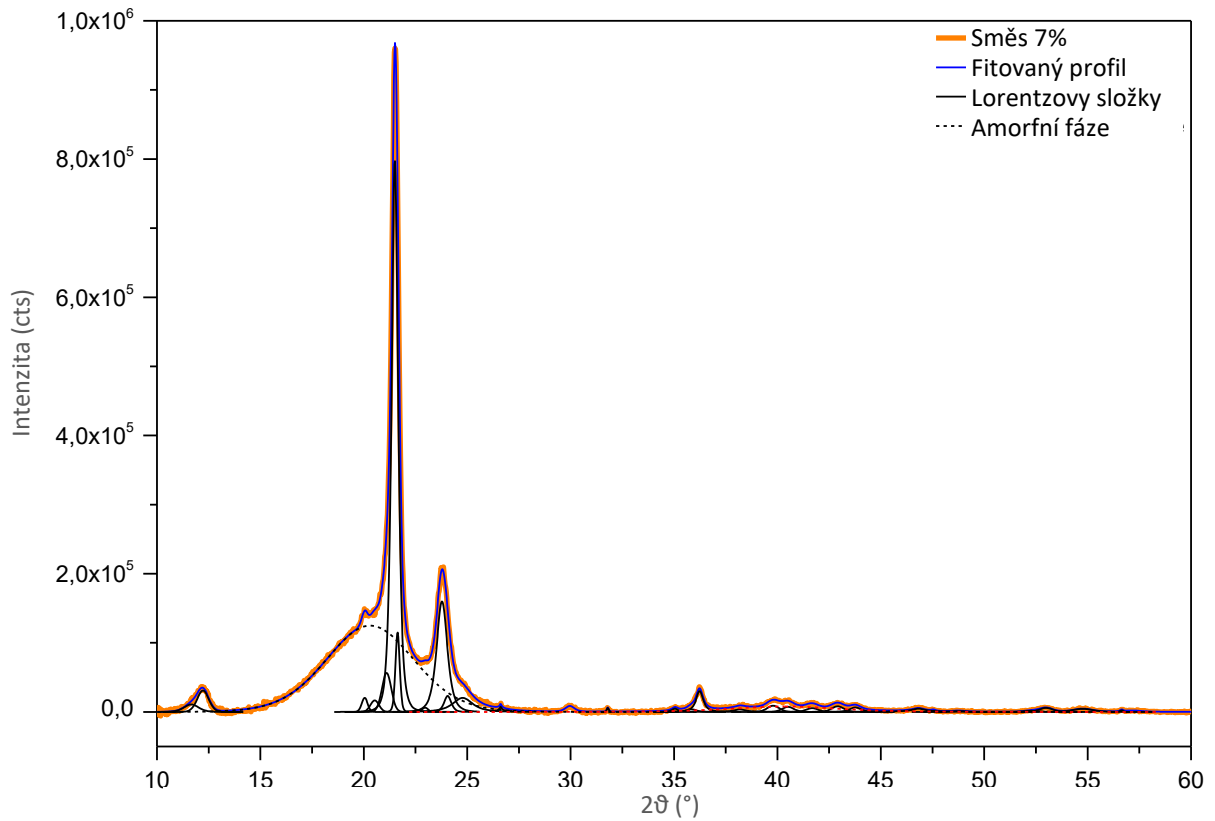
Obr. P.4 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs 3% v intervalu  $10,0 - 32,5^\circ$   $2\theta$ .



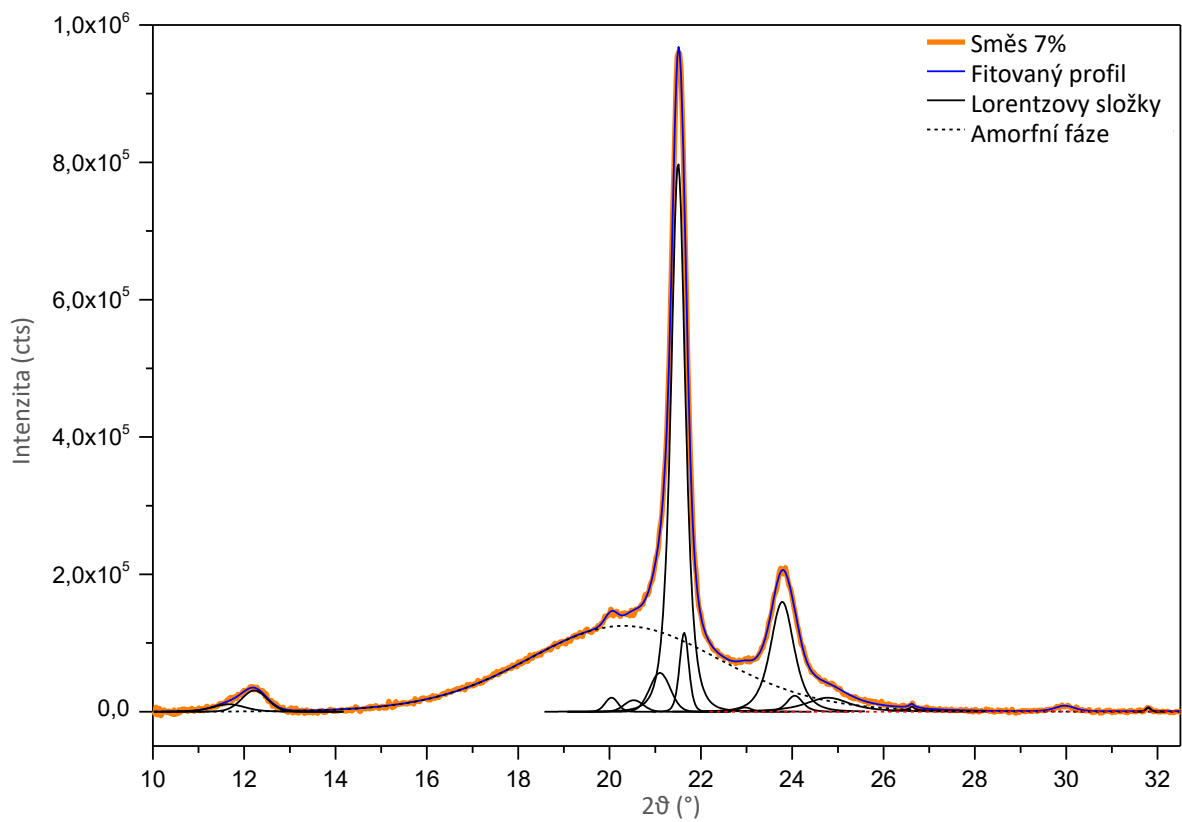
Obr. P.5 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs 3% v intervalu  $10,0 - 32,5^\circ 2\theta$  – detail.



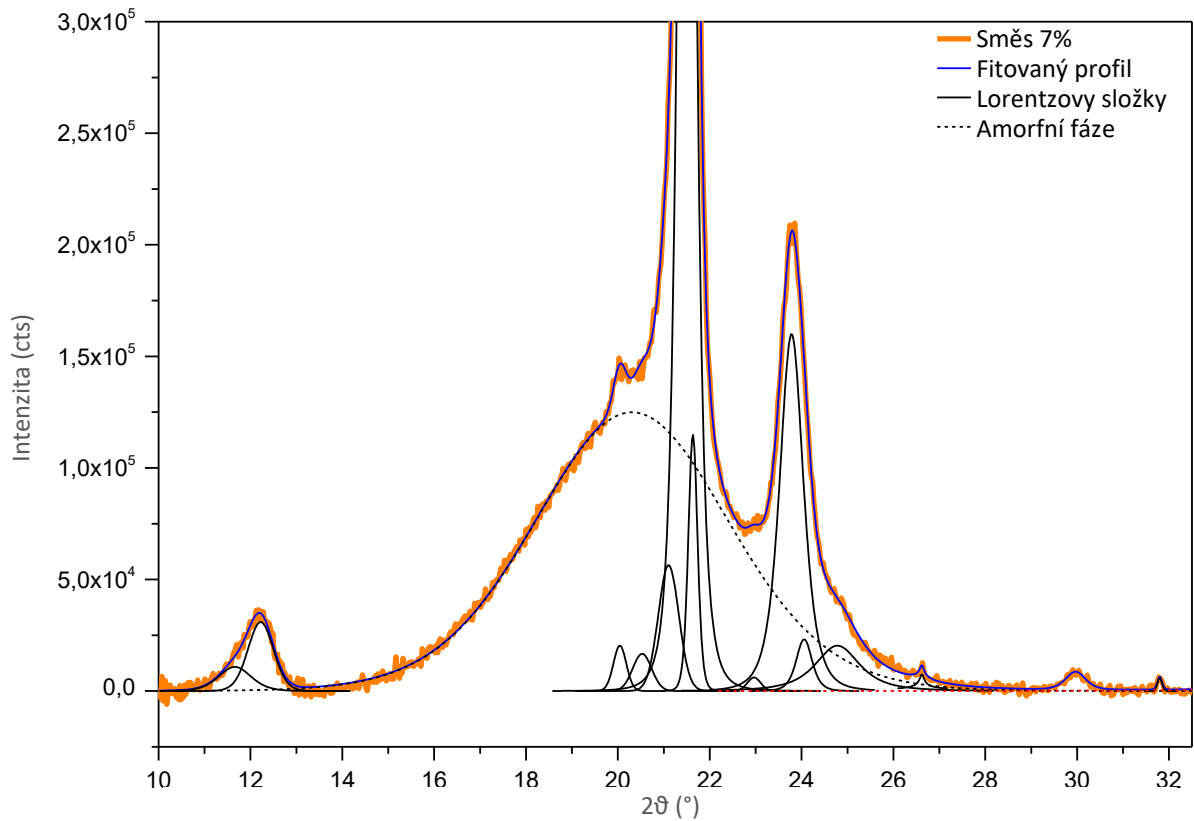
Obr. P.6 Detail vyrovnaného naměřeného difraktogramu s nafitovanými křivkami vzorku Směs 3% v intervalu  $32,5 - 60^\circ 2\theta$ .



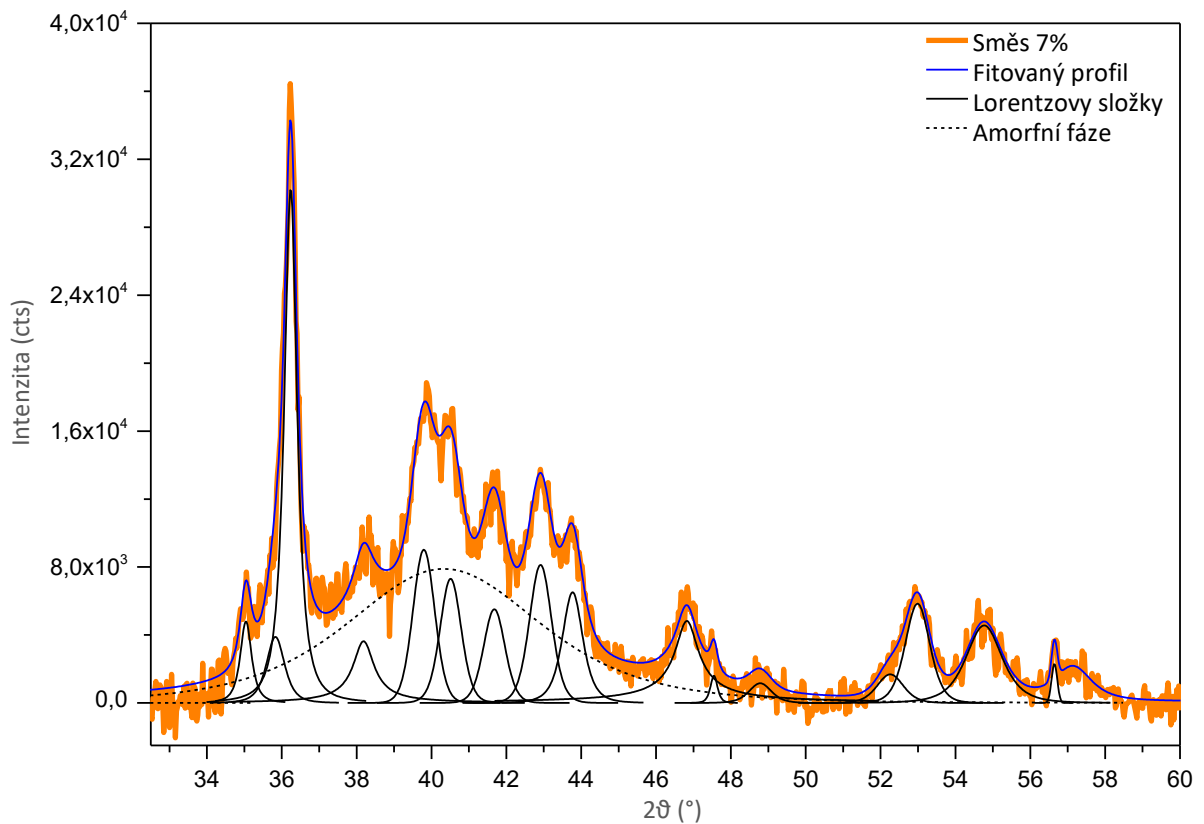
Obr. P.7 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs 7%.



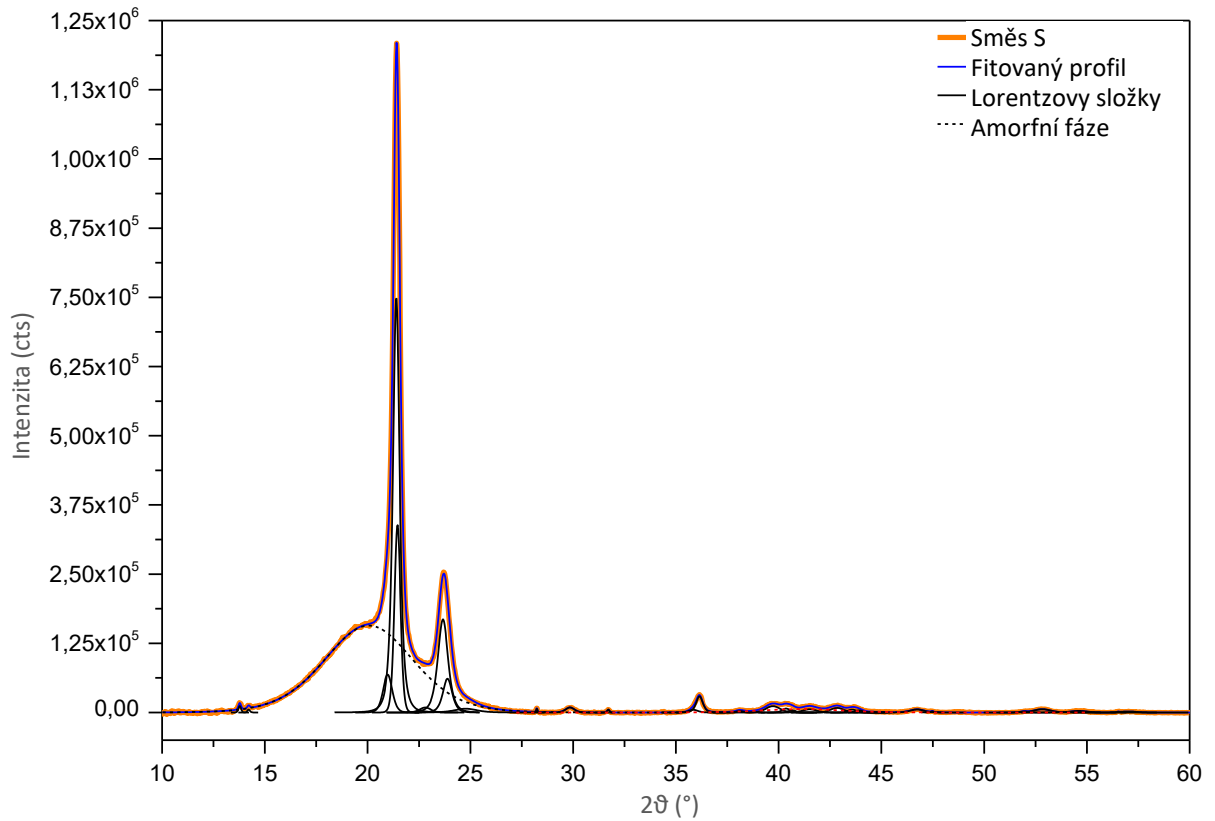
Obr. P.8 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs 7% v intervalu  $10,0 - 32,5^\circ 2\theta$ .



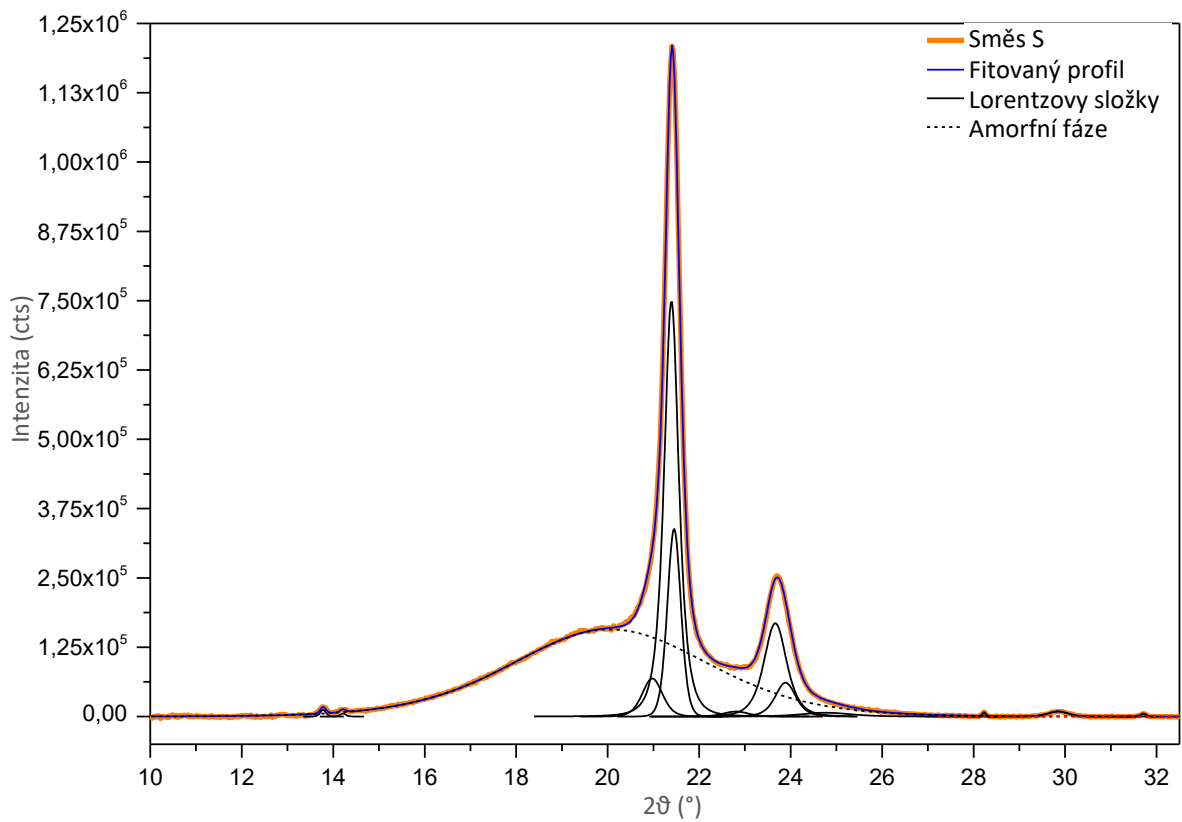
Obr. P.9 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs 7% v intervalu 10,0 – 32,5° 2θ – detail.



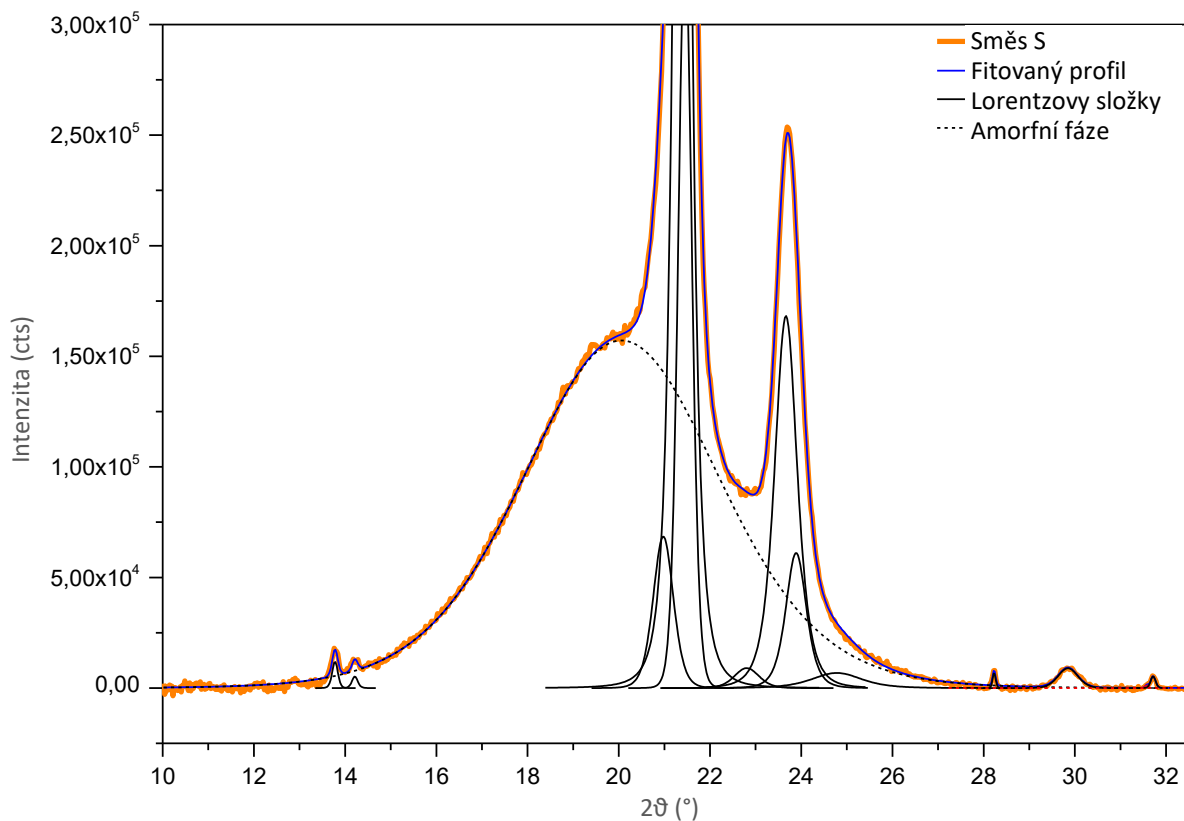
Obr. P.10 Detail vyrovnaného naměřeného difraktogramu s nafitovanými křivkami vzorku Směs 7% v intervalu 32,5 – 60° 2θ.



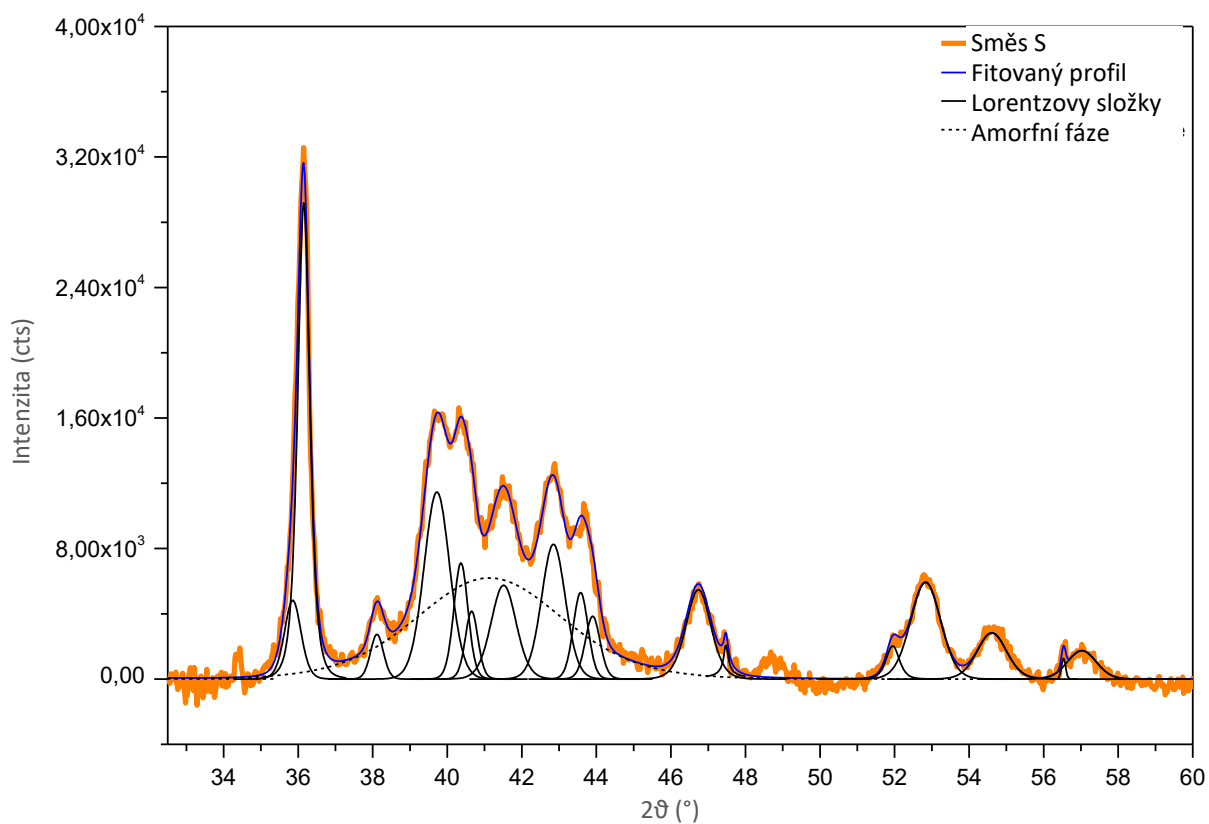
Obr. P.11 Vyrovnaný naměřený difraktogram s naitovanými křivkami vzorku Směs S.



Obr. P.12 Vyrovnaný naměřený difraktogram s naitovanými křivkami vzorku Směs S v intervalu 10,0 – 32,5° 2θ.

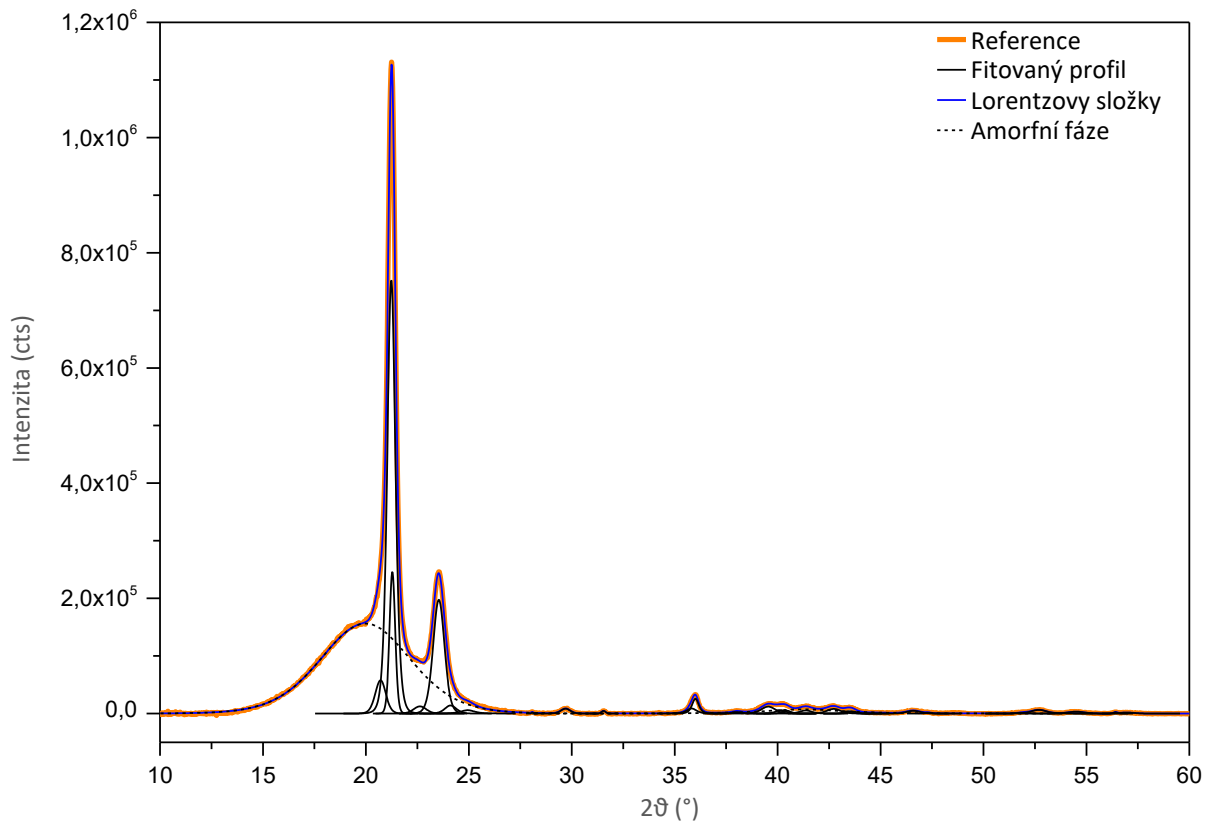


Obr. P.13 Vyrovnaný naměřený difraktogram s nafitovanými křivkami vzorku Směs S v intervalu 10,0 – 32,5° 2θ – detail.

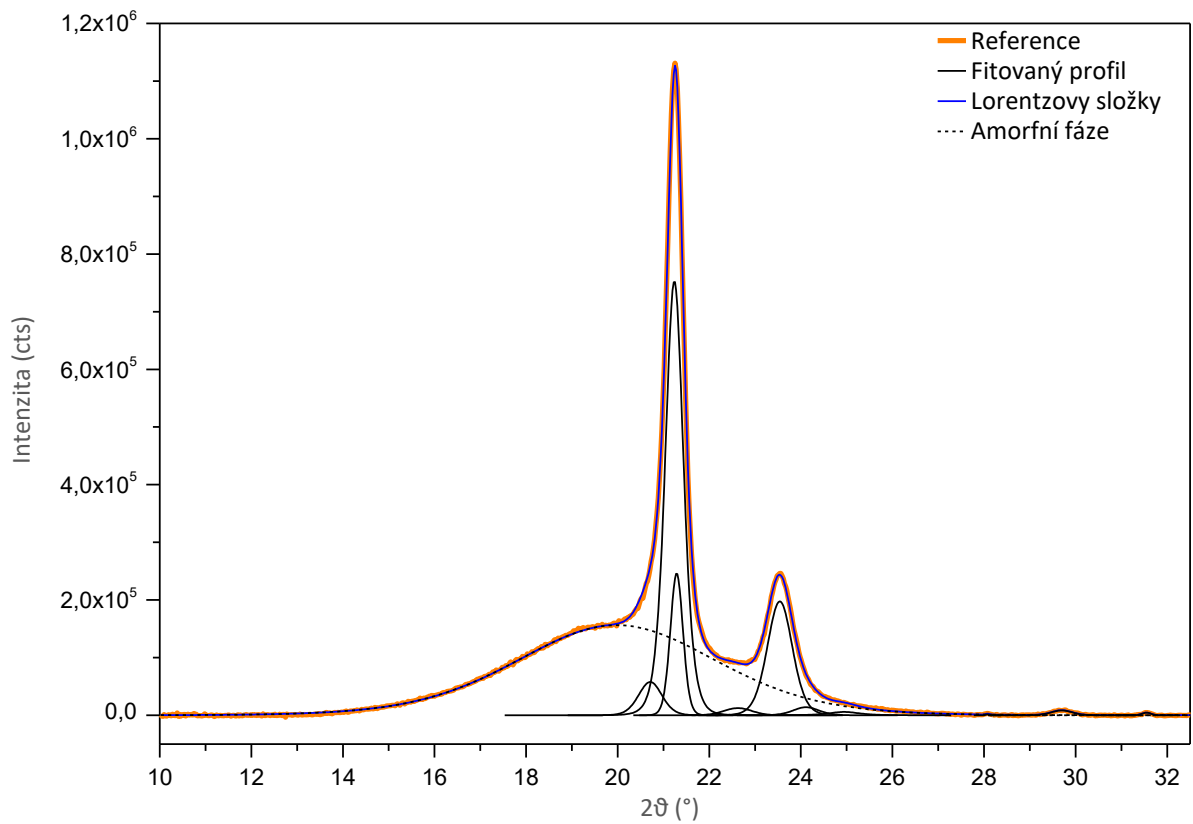


Obr. P.14 Detail vyrovnaného naměřeného difraktogramu s nafitovanými křivkami vzorku Směs S v intervalu 32,5 – 60° 2θ.

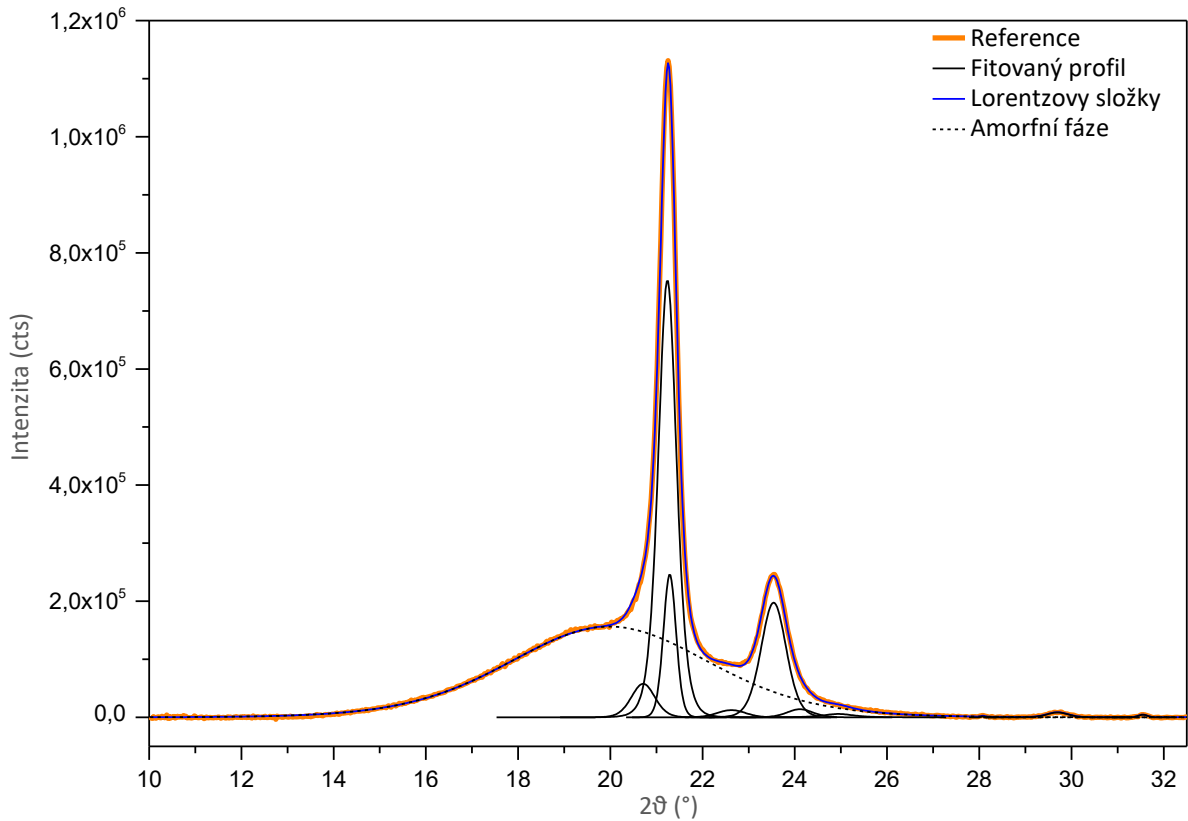




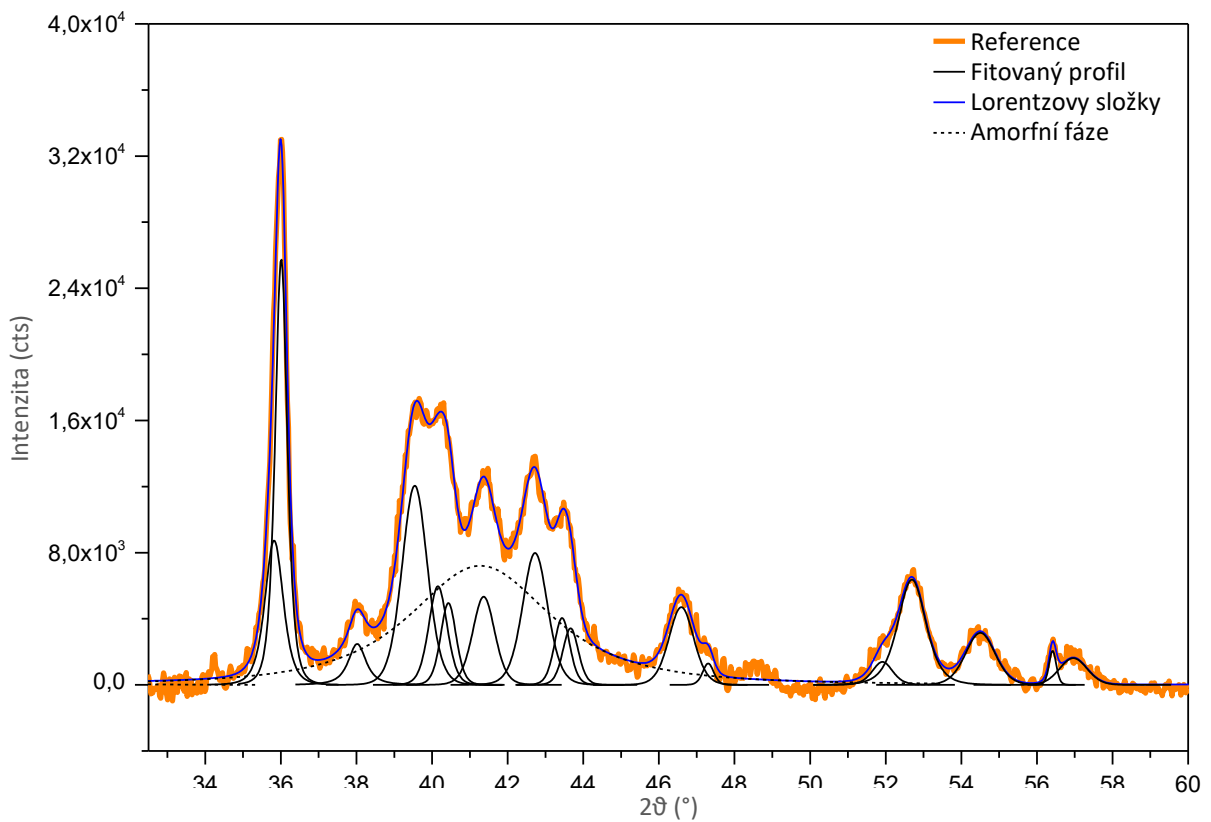
Obr. P.15 Vyrovnaný naměřený difraktogram s naitovanými křivkami referenčního vzorku.



Obr. P.16 Vyrovnaný naměřený difraktogram s naitovanými křivkami referenčního vzorku v intervalu  $10,0 - 32,5^\circ$   $2\theta$ .



Obr. P.17 Vyrovnaný naměřený difraktogram s naitovanými křivkami referenčního vzorku v intervalu 10,0 – 32,5° 2θ – detail.



Obr. P.18 Detail vyrovnaného naměřeného difraktogramu s naitovanými křivkami referenčního vzorku v intervalu 32,5 – 60° 2θ.

Tabulka P.3 Část 1/2 Požadavky na zkoušky bezhalogenových termoplastických izolačních a plášťových směsí dle ČSN EN 50363-7, -8

Zkouška (a)	Jednotka	Zkušební metoda (b)		Typ směsi		
		Oddíl	Článek	TI 6	TI 7	TM 7
<b>Mechanické vlastnosti</b>		1-1	9.1			
<i>Vlastnosti před stárnutím</i>						
Hodnoty získané pro pevnost v tahu medián, minimální	MPa			7,5	10	7,5
Hodnoty získané pro prodloužení medián, minimální	%			150	125	150
<i>Vlastnosti po stárnutí v teplotněsušárně</i> <i>Podmínky stárnutí:</i> <i>Teplota</i> <i>Doba trvání</i>	°C h	1-2	8.1	80 ± 2 7 × 24	80 ± 2 7 × 24	80 ± 2 7 × 24
Hodnoty získané pro pevnost v tahu medián, minimální změna, maximální	MPa %			- ± 20	10 ± 20	- ± 20
Hodnoty získané pro prodloužení medián, minimální změna, maximální	% %			- ± 20	125 ± 20	- ± 20
<b>Zkouška smršťivosti</b> <i>Zkušební podmínky:</i> <i>Délka vzorku</i> <i>Teplota</i> <i>Doba trvání</i>	mm °C h	1-3	10	200 100 ± 2 1	- - -	- - -
Získané hodnoty: Smrštění, maximální	%			4	-	-
<b>Zkouška tlakem při vysoké teplotě</b> <i>Zkušební podmínky:</i> <i>Síla přiložená na ostří</i> <i>Doba trvání teploty při zatížení</i> <i>Teplota</i>	N h °C	3-1 3-1	8.2.4 8.2.5	(c) (c) 80 ± 2	(c) (c) 80 ± 2	(c) (c) 80 ± 2
Získané výsledky: Medián hloubky vniknutí, maximální	%			50	50	50
<b>Zkouška ohybem při nízké teplotě</b> <i>Zkušební podmínky:</i> <i>Teplota</i> <i>Perioda aplikace nízké teploty</i>	°C h	1-4	8.2.3	-15 ± 2 (c)	-15 ± 2 (c)	-15 ± 2 (c)
Získané výsledky: Prodloužení bez přetržení, minimální	%			(d)	(d)	(d)
<b>Zkouška prodloužení při nízké teplotě</b> <i>Zkušební podmínky:</i> <i>Teplota</i> <i>Perioda aplikace nízké teploty</i>	°C h	1-4	8.3.4/.5	-15 ± 2 (c)	-15 ± 2 (c)	-15 ± 2 (c)
Získané výsledky: Prodloužení bez přetržení, minimální	%			30	30	30
<b>Zkouška odolnosti vůči ozónu</b>						
Metoda A Zkušební teplota Doba trvání zkoušky Koncentrace ozónu (objemová)	°C h %	2-1	8	25 ± 2 24 250-300×10 <sup>-4</sup>	- - -	25 ± 2 24 250-300×10 <sup>-4</sup>
Metoda B Zkušební teplota Doba trvání zkoušky Koncentrace ozónu (objemová)	°C h %	EN 50396	8.1.3	40 ± 2 72 200±50×10 <sup>-6</sup>	- - -	40 ± 2 72 200±50×10 <sup>-6</sup>

Tabulka P.3 Část 2/2 Požadavky na zkoušky bezhalogenových termoplastických izolačních a plášťových směsí dle ČSN EN 50363-7, -8

Zkouška (a)	Jednotka	Zkušební metoda (b)		Typ směsi		
		Oddíl	Článek	TI 6	TI 7	TM 7
Získané výsledky				(d)	-	(d)
<b>Stanovení množství halogenů</b>						
pH, minimální	-	EN 50267-2-2		4,3	4,3	4,3
vodivost, maximální	μS/mm	EN 50267-2-2		10	10	10
<b>Určení stupně kyselosti plynů</b>						
HCl a HBr, maximální	%	EN 50267-2-1		0,5	0,5	0,5
HF, maximální (e)	%	EN 60684-2		0,1	0,1	0,1
<b>Zkouška ponořením do vody</b>						
<i>Zkušební podmínky:</i>		HD 21.14	Příloha F			
<i>Teplota</i>	°C			-	-	70 ± 2
<i>Doba trvání</i>	h			-	-	7 × 24
<i>Mechanické vlastnosti po ponoření</i>				-	-	
<i>Hodnoty získané pro pevnost v tahu:</i>						
<i>Změna, maximální</i>	%			-	-	± 30
<i>Hodnoty získané pro prodloužení:</i>						
<i>Změna, maximální</i>	%			-	-	± 30
<b>Vysvětlivky:</b>	<p>(a): Informace o jiných zkouškách je uvedena v EN 50363-0, kapitola 5  (b): Zkušební metody dle EN 60811 pokud není stanoveno jinak  (c): Dle příslušné zkušební metody uvedené ve sloupci oddíl a článek  (d): Bez prasklin  (e): Tato zkouška nemusí být vykonána, pokud je získán záporný výsledek pro fluorin ve zkoušce podle přílohy D HD 21.14</p>					

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [2] “2000/147/EC: Commission Decision of 8 February 2000 implementing Council Directive 89/106/EEC as regards the classification of the reaction to fire performance of construction products,” *Off. J. Eur. Communities*, vol. 43, no. 8.2.2000, pp. 1–11, 2006.
- [3] “2000/367/EC: Commission Decision of 3 May 2000 implementing Council Directive 89/106/EEC as regards the classification of the resistance to fire performance of construction products, construction works and parts thereof,” *Off. J. Eur. Communities*, no. L133, pp. 148–156, 2000.
- [4] Asociace výrobců kabelů, “Kabely podle nového Nařízení o stavebních výrobcích - Kabely s nízkým rizikem v případě požáru zvyšují úroveň bezpečnosti v případě požáru.” AVK, Praha, pp. 1–14, 2017.
- [5] J. Hanzl, “Praktické užití při projektování a realizaci staveb,” *Kabelové trasy s funkční schopností při požáru*. Asociace výrobců kabelů a vodičů České a Slovenské republiky, 2012.
- [6] Fire Safe Europe, “The EU Needs A Fire Safety Strategy.” Fire Safe Europe, Brussels, p. 28, 2016.
- [7] R. Gilmore, Mike, Cardigan, “Cpr - the Moment Has Arrived,” no. 0. Nexans Cabling Solutions, e-Ready Building Ltd, Leeds, p. 50, 2015.
- [8] “ČSN EN 60332-1-2. Zkoušky elektrických a optických kabelů v podmínkách požáru - Část 1-2: Zkouška svislého šíření plamene pro vodiče nebo kabely s jednou izolací - Postup pro 1 kW směsný plamen.” Český normalizační institut, Praha, 2005.
- [9] “ČSN EN 13501-6. Požární klasifikace stavebních výrobků a konstrukcí staveb - Část 6: Klasifikace podle výsledků zkoušek reakce na oheň elektrických kabelů.” Český normalizační institut, Praha, 2014.
- [10] “EUROPEAN PARLIAMENT COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. REGULATION (EU) No 305/2011 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106,” *Official Journal of the European Union*, vol. 54, no. L88. European Parliament, Council of the European Union, pp. 225–228, 2011.
- [11] “COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Council Directive 89/106/EEC of 21 December 1988 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to construction products,” *Off. J. Eur. Union*, vol. 32, no. L40, pp. 296–310, 1989.
- [12] “ČSN EN 50575. Silové, řídicí a komunikační kabely - Kabely pro obecné použití ve stavbách ve vztahu k požadavkům reakce na oheň.” Český normalizační institut, Praha, 2015.
- [13] “ČSN EN 50399. Zkušební metody kabelů v podmínkách požáru - Měření uvolněného tepla a kouře na kabelech v průběhu zkoušky šíření plamene - Zkušební zařízení, postupy a výsledky.” Český normalizační institut, Praha, 2012.
- [14] “ČSN EN 60754-1. Zkouška plynů vznikajících při hoření materiálů z kabelů - Část 1: Stanovení obsahu halogenovodíku.” Český normalizační institut, Praha, 2015.
- [15] “ČSN EN 60754-2. Zkouška plynů vznikajících při hoření materiálů z kabelů - Část 2: Stanovení acidity (měřením pH) a konduktivity.” Český normalizační institut, Praha, 2015.
- [16] “ČSN EN 61034-2. Měření hustoty kouře při hoření kabelů za definovaných podmínek - Část 2: Zkušební postup a požadavky.” Český normalizační institut, Praha, 2006.
- [17] S. J. Grayson, P. Van Hees, A. M. Green, H. Breulet, and U. Vercellotti, “Assessing the fire performance of electric cables (FIPEC),” *Fire Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 49–60, Mar. 2001.
- [18] “ČSN IEC 60332-3. Zkoušky elektrických a optických kabelů v podmínkách požáru - Část 3.” Český normalizační institut, Praha, 2010.
- [19] “ČSN EN 60332-3-10. Zkoušky elektrických a optických kabelů v podmínkách požáru - Část 3-10: Zkouška vertikálního šíření plamene na vertikálně namontovaných svazcích vodičů nebo kabelů - Zařízení.” Český normalizační institut, Praha, 2010.
- [20] “ČSN CLC/TS 50576. Elektrické kabely - Rozšířená aplikace výsledků zkoušek reakce na oheň.” Český normalizační institut, Praha, 2017.
- [21] T. Journeaux, M. Försth, S. Messa, and M. Kobisek, *CEMAC - CE-marking of cables*, SP Report. Boras: SP Technical Research Institute of Sweden, 2010.
- [22] LEONI Fiber Optics GmbH, “Low fire-hazard cables complying with the EU Construction Products Regulation Maximum safety with B2ca cables from LEONI.” Neuhaus-Schierschnitz, p. 12, 2016.
- [23] Skb-group, “PRAKAB – vaši experti v oblasti FRNC / LFHC kabelů.” Prakab, Praha, p. 16, 2017.
- [24] “ČSN EN 60695-11-2 ed. 3. Zkoušení požárního nebezpečí - Část 11-2: Zkoušky plamenem - Zkouška směsným plamenem o jmenovitém výkonu 1 kW - Zařízení, uspořádání ověřovacích zkoušek a návod.” Český normalizační institut, Praha, 2018.
- [25] “ČSN EN 60332-2-2. Zkoušky elektrických a optických kabelů v podmínkách požáru - Část 2-2: Zkouška svislého šíření plamene pro vodiče nebo kabely malého průřezu s jednou izolací - Postup pro svítivý plamen.” Český normalizační institut, Praha, 2005.
- [26] “ČSN EN 60332-1-3. Zkoušky elektrických a optických kabelů v podmínkách požáru - Část 1-3: Zkouška svislého šíření plamene pro vodiče nebo kabely s jednou izolací - Postup pro určení hořících kapek/částic.” Český normalizační institut, Praha, 2005.
- [27] “ČSN EN ISO 1716. Zkoušení reakce výrobků na oheň - Stanovení spalného tepla (kalorické hodnoty).” Český normalizační institut, Praha, 2010.
- [28] J. Fangrat, “Combustability of building products versus fire safety,” *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 64, no. 4, pp. 709–717, 2016.

- [29] G. Katsarakis, "M/443 EN." European Commission - Enterprise and Industry Directorate-General, Brussels, p. 15, 2009.
- [30] "Vyhláška č. 23/2008 Sb. Vyhláška o technických podmínkách požární ochrany staveb." Ministerstvo vnitra - generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR, Praha, 2008.
- [31] "ČSN 73 0802. Požární bezpečnost staveb - Nevýrobní objekty. Změna 2." Český normalizační institut, Praha, 2015.
- [32] "ČSN 73 0804. Požární bezpečnost staveb - Výrobní objekty. Změna 2." Český normalizační institut, Praha, 2015.
- [33] "ČSN 73 0810. Požární bezpečnost staveb - Společná ustanovení." Český normalizační institut, Praha, 2016.
- [34] "ČSN 73 0848. Požární bezpečnost staveb - Kabelové rozvody. Změna 2." Český normalizační institut, Praha, 2017.
- [35] "ČSN IEC 60331-11. Zkoušky elektrických kabelů za podmínek požáru - Celistvost obvodu - Část 11: Zařízení - Samostatné hoření při teplotě plamene alespoň 750 °C." Český normalizační institut, Praha, 2001.
- [36] "ČSN IEC 60331-21. Zkoušky elektrických kabelů za podmínek požáru - Celistvost obvodu - Část 21: Postupy a požadavky - Kabely se jmenovitým napětím do 0,6/1,0 kV včetně." Český normalizační institut, Praha, 2001.
- [37] "ČSN IEC 60331-23. Zkoušky elektrických kabelů za podmínek požáru - Celistvost obvodu - Část 23: Postupy a požadavky - Elektrické kabely pro přenos dat." Český normalizační institut, Praha, 2001.
- [38] "ČSN IEC 60331-25. Zkoušky elektrických kabelů za podmínek požáru - Celistvost obvodu - Část 25: Postupy a požadavky - Kabely s optickými vlákny." Český normalizační institut, Praha, 2001.
- [39] "ČSN EN 50200 ed. 3. Zkušební metoda požární odolnosti pro nechráněné kabely malých průměrů určených pro použití v nouzových obvodech." Český normalizační institut, Praha, 2016.
- [40] "ČSN EN 50362. Zkušební metoda odolnosti při požáru pro nechráněné silové a ovládací kabely velkých průměrů pro použití v nouzových obvodech." Český normalizační institut, Praha, 2003.
- [41] "ČSN 73 0895. Požární bezpečnost staveb - Zachování funkčnosti kabelových tras v podmínkách požáru - Požadavky, zkoušky, klasifikace Px-R, PHx-R a aplikace výsledků zkoušek." Český normalizační institut, Praha, 2016.
- [42] F. Gilian, "Protipožiarne vlastnosti káblov – označovanie stavebných výrobkov - Smernica pre navrhovanie." Asociácia pasívnej požiarnej ochrany Slovenskej republiky (APPO SR), p. 22, 2009.
- [43] "ČSN EN 1363-1. Zkoušení požární odolnosti - Část 1: Základní požadavky." Český normalizační institut, Praha, 2013.
- [44] "Vyhláška č. 268/2011 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 23/2008 Sb., o technických podmínkách požární ochrany staveb." Ministerstvo vnitra - generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR, Praha, 2011.
- [45] O. Hořínek and J. Ďuriš, "Směrnice 22-2012-01: Zásady požární ochrany pro projektování a výstavbu pražského metra." Dopravní podnik hlavního města Prahy, Praha, p. 24, 2016.
- [46] "DIN VDE 4102-12. Fire behaviour of building materials and building components - Part 12: Circuit integrity maintenance of electric cable systems; requirements and testing." Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1998.
- [47] "STN 92 0205. Správanie sa stavebných výrobkov a konštrukcií v požiari. Zachovanie funkčnej odolnosti káblových systémov. Požiadavky, skúšky, klasifikácia a aplikácia výsledkov skúšok." Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava, 2014.
- [48] "STN 92 0206. Správanie sa požiarnych konštrukcií. Zachovanie funkčnej odolnosti elektrických rozvádzačov nízkého napätia. Požiadavky, skúšky, klasifikácia a aplikácia výsledkov skúšok." Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava, 2015.
- [49] "prEN 1366-11:2014. Fire Resistance Tests For Service Installations - Part 11: Fire Protective Systems For Cable Systems And Associated Components." European Committee for Electrotechnical Standardization, Brussels, 2014.
- [50] "ČSN EN 50577. Elektrické kabely - Zkouška požární odolnosti nechráněných elektrických kabelů (P klasifikace)." Český normalizační institut, Praha, 2016.
- [51] "ISO 834-1. Fire resistance tests - Elements of building construction - Part 1: General requirements." International Organization for Standardization, Ženeva, 1999.
- [52] "Vyhláška č. 162/2013 Z. z. Vyhláška Ministerstva dopravy, výstavby a regionálneho rozvoja Slovenskej republiky, ktorou sa ustanovuje zoznam skupín stavebných výrobkov a systémy posudzovania parametrov." Ministerstvo dopravy Slovenskej republiky, Bratislava, 2013.
- [53] "STN 92 0203. Požiarna bezpečnosť stavieb. Trvalá dodávka elektrickej energie pri požiari," 2013. Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava.
- [54] "NEN 8012:2015. Selection of the cable type with the objective to limit the damage due to fire of electrical and optical fibre wiring systems or flame spread along electrical and optical fibre wiring systems." Netherlands Standardization Institute, Amsterdam, 2015.
- [55] Reitz Wolfgang, "Low fire-hazard cables improve safety." ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik und Elektronikindustrie, Cologne, p. 12, 2015.
- [56] "DIN VDE V 0250-10 VDE V 0250-10:2017-02. Cables, wires and flexible cords for power installation: Part 10: Guide for the assignment of reaction to fire classes." German Institute for Standardization, Offenbach, 2017.
- [57] P. G. Journeaux, Terry, "Electric cables under the Construction Products Regulation - Implementation experience - a manufacturer's perspective," *Cables 2017 Conference*. AMI International, Cologne, p. 27, 2017.
- [58] W. Louisa, "Integer Wire and Cable Data Service Webinar," London, 2017.
- [59] M. Martijn, "New HFFR Solutions Meeting The Demanding CPR Classes," in *Cables 2018 Conference*, 2018, p. 22.
- [60] M. D. La Presidencia, "18099 Real Decreto 842/2002 Reglamento electrotécnico para baja tensión e instrucciones técnicas complementarias (ITC) BT 01 a BT 51.," *Boletín Of. Del Estado*, pp. 42087-42118, 2006.
- [61] NKT, "NKT instal CYKY Dca - inovovaný kabel s vylepšeným materiálem pláště, nešíří plamen, splňuje požární klasifikaci 'Dca,'" 2018. [Online]. Available: <https://www.nkt.cz/o-nas/novinky-a-udalosti/novinky/news-report/news/nkt-instal-cyky-dca-inovovany-kabel-s-vylepsenym-materialem-plaste-nesiri-plamen-splnuje-pozarni>.

- [62] *AMI Consulting report - Polymeric Materials in The European Cable Industry 2017*, vol. 04. Bristol: Applied Market Information Ltd., 2017.
- [63] S. J. Sutton, T. Geussens, and K. Bolz, "Cable oversheath selection: The right material for the right application," *2010 China Int. Conf. Electr. Distrib. CICED 2010*, pp. 1–6, 2010.
- [64] SILON, "Datažba nepublikovaných výsledků společnosti Silon," Sezimovo Ústí, 2018.
- [65] C. DeArmitt, "Thermoplastic compounds: Finding the balance between performance and cost," *Plast. Addit. Compd.*, vol. 7, no. 2, pp. 26–29, 2005.
- [66] R. N. Rothon, "Particulate-Filled Polymer Composites Second Edition," *Technology*, no. August, p. 544, 2003.
- [67] H. L. Stephens, *Handbook of Elastomers, Second Edition*, vol. 17, no. 6. 2001.
- [68] M. Gilbert, *Brydson's Plastics Materials, 8th Edition*. Boston: Elsevier, 2017.
- [69] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd Edition*. New York, NY: Wiley, 1980.
- [70] H. Watanabe, "Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 9, pp. 1253–1403, 1999.
- [71] C. DeArmitt, "Plastics training for professionals by Chris DeArmitt," 2018, p. <http://www.plasticstraining.com/>.
- [72] W. Sichina, "DSC as problem solving tool: measurement of percent crystallinity of thermoplastics," *Perkin Elmer Instruments and PETech*. PerkinElmer, Inc, Norwalk, pp. 1–4, 2000.
- [73] X. M. Shi, J. Zhang, J. Jin, and S. J. Chen, "Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents," *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 623–629, 2008.
- [74] B. Pukánszky and J. Karger-Kocsis, *Polypropylene - Structure, blends and Composites: Volumes 3 Composites*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995.
- [75] Z. Dobkowski, "Determination of critical molecular weight for entangled macromolecules using the tensile strength data," *Rheol. Acta*, vol. 34, no. 6, pp. 578–585, 1995.
- [76] M. Kutz, Ed., *Applied Plastics Engineering Handbook: processing and materials*, 2nd ed. Boston: Elsevier, 2011.
- [77] "CROW's Polymer Properties database," *Polymel Physics*, 2015. [Online]. Available: [www.polymerdatabase.com](http://www.polymerdatabase.com).
- [78] I. Manas-Zloczower, *Mixing and Compounding of Polymers*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009.
- [79] B. Fisa, "Mechanical degradation of glass fibers during compounding with polypropylene," *Polym. Compos.*, vol. 6, no. 4, pp. 232–241, Oct. 1985.
- [80] H. Quan, Z. M. Li, M. B. Yang, and R. Huang, "On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 7–8, pp. 999–1021, 2005.
- [81] J. Pilling, "Design of Composite Materials and Structures." Michigan Technological University, Michigan.
- [82] J. Kolařk, "Simultaneous prediction of the modulus, tensile strength and gas permeability of binary polymer blends," *Eur. Polym. J.*, vol. 34, no. 20, pp. 585–590, 1998.
- [83] C. DeArmitt and K. Breese, "Filled polypropylene: a cost-performance comparison of common fillers," *Plast. Addit. Compd.*, vol. 3, no. 9, pp. 28–33, Sep. 2001.
- [84] "ČSN EN ISO 180. Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Izod. Změna A1, A2." Český normalizační institut, Praha, 2013.
- [85] "ČSN EN ISO 179-1. Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška." Český normalizační institut, Praha, 2010.
- [86] "ČSN EN ISO 179-2. Plasty - Stanovení rázové houževnatosti Charpy - Část 2: Instrumentovaná rázová zkouška. Změna A1." Český normalizační institut, Praha, 2012.
- [87] "ČSN EN ISO 6603-1. Plasty - Stanovení chování tuhých plastů při víceosém rázovém namáhání - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška." Český normalizační institut, Praha, 2000.
- [88] "ČSN EN ISO 6603-2. Plasty - Stanovení chování tuhých plastů při víceosém rázovém namáhání - Část 2: Instrumentovaná rázová zkouška." Český normalizační institut, Praha, 2001.
- [89] "ČSN EN ISO 7765-1. Plastové folie a tenké desky - Stanovení rázové houževnatosti metodou padajícího tlouku - Část 1: Stupňovitá metoda." Český normalizační institut, Praha, 2005.
- [90] I. Vincent, "Impact Tests and Service Performance of Plastics." Plastics Institute, London, UK, 1971.
- [91] A. Arriaga *et al.*, "Finite-element analysis of quasi-static characterisation tests in thermoplastic materials: Experimental and numerical analysis results correlation with ANSYS," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 3, pp. 284–305, 2007.
- [92] Expertfea.com, "Ansys WB finite element Analysis." 2017.
- [93] M. Xanthos, Ed., *Functional Fillers for Plastics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [94] TIMCAL a member of IMERYS, "Carbon Additives for Polymer Compounds," pp. 4–10, 2012.
- [95] B. Weidenfeller, M. Höfer, and F. R. Schilling, "Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 4, pp. 423–429, 2004.
- [96] M. Kugel, "Tailoring the thermal conductivity of plastic materials with 3M Boron Nitride Cooling Fillers," in *3M Technical Ceramics*, pp. 1–33.
- [97] M. Kutz, "26. Functional Fillers for Plastics."
- [98] C. DeArmitt and R. Rothon, "Fillers and surface treatment," *Plast. Addit. Compd.*, vol. 4, no. 5, pp. 12–14, May 2002.
- [99] Nabaltec, "Metal Hydrates for Cables." Schwandorf, pp. 1–24, 2016.
- [100] M. André, M. E. Malmström, and I. Neretnieks, "Specific surface area determinations on intact drillcores and evaluation of extrapolation methods for rock matrix surfaces," *J. Contam. Hydrol.*, vol. 110, no. 1–2, pp. 1–8, 2009.
- [101] I. Dubois, S. Holgersson, S. Allard, and M. E. Malmstrom, "Correlation between particle size and surface area for chlorite and K-feldspar," *13th International Conference on Water-Rock Interaction*. Guanajuato, pp. 717–720, 2010.

- [102] Vikas Mittal Editor, *Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites*. 2013.
- [103] Günter Beyer, Ed., *Industry Guide to Polymer Nanocomposites*, 1st Editio. Bristol: Plastics Information Direct, 2009.
- [104] Nanowerk, "Global carbon nanotubes market - industry beckons." [Online]. Available: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23118.php>.
- [105] P. Ita, "Carbon Black Global Outlook - The Year in Carbon Black 2017," *Carbon Black 2017 - Perspectives in Asia Pacific*. Notch Consulting, 2017.
- [106] R. Krishnamoorti, "Strategies for dispersing nanoparticles in polymers," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 4, pp. 341–347, 2007.
- [107] A. B. Morgan and J. W. Gilman, "Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, no. 8, pp. 1329–1338, Feb. 2003.
- [108] E. D. Weil and S. V. Levchik, *Flame Retardants for Plastics and Textiles*. 2016.
- [109] P. R. Hornsby and C. L. Watson, "A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 30, no. 1, pp. 73–87, Jan. 1990.
- [110] J. Alongi, Z. Han, and S. Bourbigot, "Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 28–73, 2014.
- [111] P. S. Khobragade, D. P. Hansora, J. B. Naik, and A. Chatterjee, "Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: A review," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 130, pp. 194–244, 2016.
- [112] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, and J. Douglas, "Thermal Degradation and Flammability Properties of Poly(propylene)/Carbon Nanotube Composites," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, no. 13, pp. 761–765, Sep. 2002.
- [113] T. Kashiwagi *et al.*, "Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 12, pp. 4227–4239, May 2004.
- [114] M. S. P. Shaffer and A. H. Windle, "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 937–941, Aug. 1999.
- [115] V. Mittal, *Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- [116] V. Mittal, "Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review," *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 992–1057, Aug. 2009.
- [117] A. B. Morgan and C. A. Wilkie, *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [118] G. Beyer, "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers," *Plast. Addit. Compd.*, vol. 4, no. 10, pp. 22–28, 2002.
- [119] G. Beyer, "Filler blend of carbon nanotubes and organoclays with improved char as a new flame retardant system for polymers and cable applications," *Fire Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 61–69, Mar. 2005.
- [120] G. Beyer, "Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers," *Fire Mater.*, vol. 26, no. 6, pp. 291–293, Nov. 2002.
- [121] F. Gao, G. Beyer, and Q. Yuan, "A mechanistic study of fire retardancy of carbon nanotube/ethylene vinyl acetate copolymers and their clay composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, no. 3, pp. 559–564, Sep. 2005.
- [122] W. H. Awad *et al.*, "Material properties of nanoclay PVC composites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 8, pp. 1857–1867, Apr. 2009.
- [123] G. Beyer, "Flame Retardancy of Nanocomposites – from Research to Technical Products," *J. Fire Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 75–87, Jan. 2005.
- [124] G. Beyer, "What was important in 2016/2018 by fire science journals and can we extract some new ideas for innovative FR cable compounds?," in *Cables 2018 AMI International Conference*.
- [125] G. Beyer, "Flame Retardant Properties of Organoclays and Carbon Nanotubes and Their Combinations with Alumina Trihydrate," in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 163–190.
- [126] G. Beyer, "Flame retardancy of nanocomposites based on organoclays and carbon nanotubes with aluminium trihydrate," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 17, no. 4, pp. 218–225, 2006.
- [127] A. Edenharter, P. Feicht, B. Diar-Bakerly, G. Beyer, and J. Breu, "Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide," *Polymer (Guildf.)*, Mar. 2016.
- [128] S. Peeterbroeck *et al.*, "Polymer-layered silicate–carbon nanotube nanocomposites: unique nanofiller synergistic effect," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 15, pp. 2317–2323, Nov. 2004.
- [129] M. C. Costache *et al.*, "The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene–vinyl acetate copolymer and polystyrene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 22, pp. 6532–6545, Oct. 2007.
- [130] G. Beyer, "Nanocomposites — a new class of flame retardants," *Plast. Addit. Compd.*, vol. 11, no. 2, pp. 16–21, Mar. 2009.
- [131] M. Alexandre *et al.*, "Preparation and Properties of Layered Silicate Nanocomposites Based on Ethylene Vinyl Acetate Copolymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 22, no. 8, pp. 643–646, 2001.
- [132] G. Beyer, "Flame retardant properties of EVA–nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate," *Fire Mater.*, vol. 25, no. 5, pp. 193–197, 2001.
- [133] M. S. ZWEIFEL H., R. Maier, *Plastics additives handbook*, 6th ed. Cincinnati: OH: Hanser Gardner Publications, 2009.



- [134] Rudolf Pfändner - Deutsches Kunststoff Institut, "(Photo)oxidative Degradation and Stabilisation of Flame Retarded Polymers – a Review," in *FIRE RESISTANCE IN PLASTICS 2011*, 2011.
- [135] V. Hoffman, A., W., "Miscellaneous observations," *J. Chem. Soc.*, vol. 13, no. 1, pp. 51–90, 1861.
- [136] G. Scott, "Atmospheric Oxidation and Antioxidants. VonG. Scott. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1965. X, 528 S., zahlr. Abb., geb. Dfl. 72.50," *Angew. Chemie*, vol. 78, no. 22, pp. 1027–1027, Nov. 1966.
- [137] C. DeArmitt, "POSS User's Guide - A guide to developing new products with POSS." Phantom plastics, pp. 1–34, 2013.
- [138] J. ŠIMA, *Fotochémiá: princípy a aplikácie*. 2011.
- [139] J. Horálek, M. Schovanec, L. Kubáček, and J. Akrman, "Nové směry v UV stabilizaci ochranných povlaků a substrátů," *Chem. List.*, vol. 101, no. 2, pp. 157–164, 2007.
- [140] M. Aubert, C. E. Wilén, R. Pfaendner, S. Kniesel, H. Hoppe, and M. Roth, "Bis(1-propyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-diazene - An innovative multifunctional radical generator providing flame retardancy to polypropylene even after extended artificial weathering," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 3, pp. 328–333, 2011.
- [141] M. Aubert *et al.*, "Versatile bis(1-alkoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-diazenes (AZONORs) and related structures and their utilization as flame retardants in polypropylene, low density polyethylene and high-impact polystyrene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 8, pp. 1438–1446, Aug. 2012.
- [142] Rudolf Pfändner - Deutsches Kunststoff Institut, "How To Improve( Photo) Oxidative Stability Of Flame Retarded Polyolefins," in *2014 SPE International POLYOLEFINS CONFERENCE*.
- [143] X. Gao *et al.*, "Immobilization of antioxidant on nanosilica and the antioxidative behavior in low density polyethylene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 25, pp. 7309–7315, Nov. 2007.
- [144] Q. Pan, B. Wang, Z. Chen, and J. Zhao, "Reinforcement and antioxidation effects of antioxidant functionalized silica in styrene-butadiene rubber," *Mater. Des.*, vol. 50, pp. 558–565, Sep. 2013.
- [145] R. M. Lucente-Schultz *et al.*, "Antioxidant Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 11, pp. 3934–3941, Mar. 2009.
- [146] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications," *Science (80-. )*, vol. 339, no. 6119, pp. 535–539, Feb. 2013.
- [147] B. Li, Z.-M. Li, and X.-B. Xu, "Electrically Conductive Carbon Black/Poly(Ethylene Terephthalate)/Polyethylene Microfibrillar Composite: The influence of CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 47, no. 7, pp. 726–732, Jun. 2008.
- [148] A. Flores, M. E. Cagiao, T. A. Ezquerro, and F. J. Baltá Calleja, "Influence of filler structure on microhardness of carbon black-polymer composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 1, pp. 90–95, Jan. 2001.
- [149] C. G. Robertson, C. J. Lin, M. Rackaitis, and C. M. Roland, "Influence of Particle Size and Polymer-Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers," *Macromolecules*, vol. 41, no. 7, pp. 2727–2731, Apr. 2008.
- [150] G. X. Mao and A. F. Zhu, "Enhanced Electrically Conductive Polypropylene/Nano Carbon Black Composite," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 51, no. 10, pp. 1073–1076, 2012.
- [151] A. Kausar, "Review on Polymer/Halloysite Nanotube Nanocomposite," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 57, no. 6, pp. 1–17, 2017.
- [152] Z. Shi, G. Xueping, S. Deying, Y. Zhou, and D. Yan, "Preparation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) grafted titanate nanotubes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 26, pp. 7516–7522, Dec. 2007.
- [153] M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 28, no. 1–2, pp. 1–63, Jun. 2000.
- [154] S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer / layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing," vol. 28, pp. 1539–1641, 2003.
- [155] Deloitte, "Trends and outlook of the auto electronics industry," no. October, 2013.
- [156] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, Mar. 2010.
- [157] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 638–670, May 2011.
- [158] Z. Han and A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 914–944, 2011.
- [159] B. Guo, Y. Lei, F. Chen, X. Liu, M. Du, and D. Jia, "Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5, pp. 2715–2722, Dec. 2008.
- [160] M. Liu, B. Guo, Q. Zou, M. Du, and D. Jia, "Interactions between halloysite nanotubes and 2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiophene and their effects on reinforcement of polypropylene/halloysite nanocomposites," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 20, p. 205709, May 2008.
- [161] M. Liu, B. Guo, Y. Lei, M. Du, and D. Jia, "Benzothiazole sulfide compatibilized polypropylene/halloysite nanotubes composites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 9, pp. 4961–4969, Feb. 2009.
- [162] M. Du, B. Guo, M. Liu, and D. Jia, "Thermal decomposition and oxidation ageing behaviour of polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 15, no. 4, pp. 321–328, 2007.
- [163] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, and L. Ye, "High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 21, pp. 6426–6433, Oct. 2007.
- [164] S. Deng, J. Zhang, L. Ye, and J. Wu, "Toughening epoxies with halloysite nanotubes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 23, pp. 5119–5127, Oct. 2008.

- [165] D. C. O. Marney *et al.*, “The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 10, pp. 1971–1978, Oct. 2008.
- [166] H. Ismail, P. Pasbakhsh, M. N. A. Fauzi, and A. Abu Bakar, “Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites,” *Polym. Test.*, vol. 27, no. 7, pp. 841–850, Oct. 2008.
- [167] K. Hedicke-Höchstötter, G. T. Lim, and V. Altstädt, “Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 3–4, pp. 330–334, Mar. 2009.
- [168] M. Du, B. Guo, Y. Lei, M. Liu, and D. Jia, “Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 22, pp. 4871–4876, Oct. 2008.
- [169] M. Du, B. Guo, and D. Jia, “Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene),” *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 6, pp. 1362–1369, 2006.
- [170] M. Liu, B. Guo, M. Du, F. Chen, and D. Jia, “Halloysite nanotubes as a novel  $\beta$ -nucleating agent for isotactic polypropylene,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 13, pp. 3022–3030, Jun. 2009.
- [171] M. Du, B. Guo, and D. Jia, “Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review,” *Polym. Int.*, vol. 59, no. June 2009, p. n/a-n/a, 2010.
- [172] U. A. Handge, K. Hedicke-Höchstötter, and V. Altstädt, “Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 12, pp. 2690–2699, May 2010.
- [173] Y. Lvov and E. Abdullayev, “Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1690–1719, 2013.
- [174] B. Singh and I. D. R. Mackinnon, “Experimental transformation of kaolinite to halloysite,” *Clays Clay Miner.*, vol. 44, no. 6, pp. 825–834, 1996.
- [175] S. W. Bailey, “Halloysite- a critical assessment,” *Sci. Geol.*, vol. 86, no. 56, pp. 89–98, 1990.
- [176] A. S. BATES, T., F. HILDERBRAND, “Morphology and structure of endellite and halloysite,” *Am. Minera.*, vol. 35, no. 7–8, pp. 463–485, 1950.
- [177] P. Pasbakhsh, G. J. Churchman, and J. L. Keeling, “Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 74, pp. 47–57, Apr. 2013.
- [178] M. T. Albdiry and B. F. Yousif, “Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites,” *Mater. Des.*, vol. 57, pp. 279–288, May 2014.
- [179] S. R. Levis and P. B. Deasy, “Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system,” *Int. J. Pharm.*, vol. 243, no. 1–2, pp. 125–134, 2002.
- [180] N. G. VEERABADRAN, R. R. PRICE, and Y. M. LVOV, “Clay Nanotubes for Encapsulation and Sustained Release of Drugs,” *Nano*, vol. 02, no. 02, pp. 115–120, Apr. 2007.
- [181] J. P. Gustafsson, “The Surface Chemistry of Imogolite,” *Clays Clay Miner.*, vol. 49, no. 1, pp. 73–80, Feb. 2001.
- [182] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, and B. Delvaux, “Halloysite clay minerals – a review,” *Clay Miner.*, vol. 40, no. 4, pp. 383–426, Dec. 2005.
- [183] D. Lu, H. Chen, J. Wu, and C. M. Chan, “Direct Measurements of the Young’s Modulus of a Single Halloysite Nanotube Using a Transmission Electron Microscope with a Bending Stage,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 9, pp. 7789–7793, 2011.
- [184] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikawad, and B. K. Panda, “Review article halloysite nanotubes and applications : A review,” *J. Adv. Sci. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 25–29, 2012.
- [185] A. Dharia, Amit, Zeitoun, “Dragonite™ Halloysite and Goethite: Minerals for Non Halogenated Flame Retardancy and Smoke Suppression,” in *AMI Fire Retardants in Plastics*, 2013, p. 33.
- [186] B. T. MOSSMAN and A. CHURG, “Mechanisms in the Pathogenesis of Asbestosis and Silicosis,” *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, vol. 157, no. 5, pp. 1666–1680, May 1998.
- [187] J. H. Wiessner, N. S. Mandel, P. G. Sohnle, and G. S. Mandel, “Effect of Particle Size on Quartz-Induced Hemolysis and on Lung Inflammation and Fibrosis,” *Exp. Lung Res.*, vol. 15, no. 6, pp. 801–812, Jan. 1989.
- [188] V. Mittal, “Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposites: Filler Matrix Interactions and Mechanical Properties,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 20, no. 6, pp. 575–599, Nov. 2007.
- [189] Q. H. Zeng, A. B. Yu, and G. Q. Lu, “Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 191–269, Feb. 2008.
- [190] L. A. Utracki, M. Seppehr, and E. Boccaleri, “Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs),” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–37, Jan. 2007.
- [191] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun’ko, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, Aug. 2006.
- [192] G. Heinrich, M. Klüppel, and T. A. Vilgis, “Reinforcement of elastomers,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 195–203, Jun. 2002.
- [193] T. D. Fornes and D. R. Paul, “Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 14, pp. 3945–3961, Jun. 2003.
- [194] B. Chen *et al.*, “A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 3, pp. 568–594, 2008.
- [195] G.-M. Kim, D.-H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, and G. Stöppelmann, “Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 3, pp. 1095–1100, Feb. 2001.
- [196] E. Abdullayev and Y. Lvov, “Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 32, p. 6681, 2010.

- [197] J. Murphy, *Additives for plastics handbook*, 2nd ed. New York, NY: Elsevier Science, 2001.
- [198] L. Bokobza, "Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review," *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 17, pp. 4907–4920, Aug. 2007.
- [199] J. N. Coleman, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, "Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 689–706, Mar. 2006.
- [200] A. Kausar, "Advances in Polymer/Fullerene Nanocomposite: A Review on Essential Features and Applications," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 56, no. 6, pp. 594–605, Apr. 2017.
- [201] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, Nov. 2010.
- [202] C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, and V. M. Castano, "Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces," *Compos. Interfaces*, vol. 11, no. 8–9, pp. 567–586, Jan. 2005.
- [203] C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, and D. Zhu, "Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 11, pp. 1079–1141, Nov. 2004.
- [204] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, and W. J. Blau, "Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 27, pp. 5123–5125, Dec. 2002.
- [205] H. S.-H. a G. B. SCHALL, N., T. ENGELHARDT, "Flame Proof Polymer Composition," PT1183306 (E), PT20000910805T 20000310.
- [206] H. S.-H. a G. B. SCHALL, N., T. ENGELHARDT, "Flameproof polymer composition," WO2000068312, PCT/EP2000/002115.
- [207] M. A. a G. B. NAGY, J., C. PIRLOT, A. FONSECA, G. PHILIPPIN, J. DELHALLE, Z. MEKHALIF, R. SPORKEN, P. DUBOIS, "Nanocomposite: products, process for obtaining them and uses thereof," US20050154116 A1, PCT/BE2003/000049.
- [208] Z. Jia, B. Guo, and D. Jia, "Advances in Rubber/Halloysite Nanotubes Nanocomposites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 2, pp. 1758–1771, Feb. 2014.
- [209] K. Prashantha, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties," *Express Polym. Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 295–307, 2011.
- [210] E. Abdullayev *et al.*, "Self-Healing Coatings Based on Halloysite Clay Polymer Composites for Protection of Copper Alloys," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 10, pp. 4464–4471, May 2013.
- [211] R. R. Price, B. P. Gaber, Y. Lvov, "In-vitro release characteristics of tetracycline HCl, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral," *J. Microencapsul.*, vol. 18, no. 6, pp. 713–722, Jan. 2001.
- [212] P. Pal, M. K. Kundu, A. Maitra, A. Malas, and C. K. Das, "Synergistic Effect of Halloysite Nanotubes and MA-g-PE on Thermo-Mechanical Properties of Polycarbonate-Cyclic Olefin Copolymer Based Nanocomposite," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 14, pp. 1481–1488, Sep. 2016.
- [213] Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du, and D. Jia, "Reinforcing and Flame-Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on LLDPE," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 48, no. 6, pp. 607–613, 2009.
- [214] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, J. Devaux, and C. Bailly, "Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 19, pp. 4284–4295, Sep. 2011.
- [215] P. Yuan *et al.*, "Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with ??-aminopropyltriethoxysilane," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 15742–15751, 2008.
- [216] M. Du, B. Guo, M. Liu, and D. Jia, "Formation of Reinforcing Inorganic Network in Polymer via Hydrogen Bonding Self-Assembly Process," *Polym. J.*, vol. 39, no. 3, pp. 208–212, Mar. 2007.
- [217] P. Pasbakhsh, H. Ismail, M. N. A. Fauzi, and A. A. Bakar, "EPDM/modified halloysite nanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 405–413, 2010.
- [218] B. Guo, F. Chen, Y. Lei, X. Liu, J. Wan, and D. Jia, "Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 16, pp. 7329–7336, May 2009.
- [219] J. Lin *et al.*, "Enhancing interfacial and mechanical strength of styrene-butadiene rubber composites via in situ fabricated halloysite nanotubes/silica nano hybrid," *Polym. Compos.*, Jan. 2018.
- [220] S. Deng, J. Zhang, and L. Ye, "Halloysite-epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 14, pp. 2497–2505, Nov. 2009.
- [221] D. Rawtani and Y. K. Agrawal, "Multifarious applications of halloysite nanotubes: A review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 3, pp. 282–295, 2012.
- [222] B. Lecouvet, S. Bourbigot, M. Sclavons, and C. Bailly, "Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene/halloysite nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 9, pp. 1745–1754, Sep. 2012.
- [223] N. F. Attia, M. A. Hassan, M. A. Nour, and K. E. Geckeler, "Flame-retardant materials: Synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile-butadiene-styrene composites," *Polym. Int.*, vol. 63, no. 7, pp. 1168–1173, 2014.
- [224] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, and C. Bailly, "Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 10, pp. 1993–2004, 2013.
- [225] P. Rybiński and G. Janowska, "Influence synergetic effect of halloysite nanotubes and halogen-free flame-retardants on properties nitrile rubber composites," *Thermochim. Acta*, vol. 557, pp. 24–30, 2013.

- [226] B. Lecouvet, M. Sclavons, C. Bailly, and S. Bourbigot, "A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 11, pp. 2268–2281, 2013.
- [227] J. Zhao, C. L. Deng, S. L. Du, L. Chen, C. Deng, and Y. Z. Wang, "Synergistic flame-retardant effect of halloysite nanotubes on intumescent flame retardant in LDPE," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 7, pp. 8–11, 2014.
- [228] J. Jagur-Grodzinski, "Nanostructured polyolefins / clay composites : role of the molecular interaction at the interface," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 17, no. April, pp. 395–418, 2006.
- [229] A. Zeitoun, "Halloysite Clay: Mechanical, Processing, FR and Controlled-Release Additive." Applied Minerals INC, New York, NY, p. 25, 2015.
- [230] A. Zeitoun, "Dragonite: Halogen-Free and Reinforcing Flame Retardant." Applied Minerals INC, New York, NY, p. 2, 2015.
- [231] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 8, pp. 1498–1525, 2014.
- [232] D. G. Shchukin and H. Möhwald, "Self-Repairing Coatings Containing Active Nanoreservoirs," *Small*, vol. 3, no. 6, pp. 926–943, Jun. 2007.
- [233] K. Qiu and A. N. Netravali, "Halloysite nanotube reinforced biodegradable nanocomposites using noncrosslinked and malonic acid crosslinked polyvinyl alcohol," *Polym. Compos.*, vol. 34, no. 5, pp. 799–809, May 2013.
- [234] L. L. Ames, "Halloysite Formed in a Calcareous Hot Spring Environment," *Clays Clay Miner.*, vol. 6, no. 1, pp. 378–385, 1957.
- [235] F. J. García, S. García Rodríguez, A. Kalytta, and A. Reller, "Study of Natural Halloysite from the Dragon Mine, Utah (USA)," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 635, no. 4–5, pp. 790–795, Apr. 2009.
- [236] M. Poikelispää, A. Das, W. Dierkes, and J. Vuorinen, "Synergistic effect of plasma-modified halloysite nanotubes and carbon black in natural rubber-butadiene rubber blend," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 6, pp. 4688–4696, Mar. 2013.
- [237] M. Liu, B. Guo, M. Du, Y. Lei, and D. Jia, "Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites," *J. Polym. Res.*, vol. 15, no. 3, pp. 205–212, Jun. 2008.
- [238] C. Li, J. Liu, X. Qu, B. Guo, and Z. Yang, "Polymer-modified halloysite composite nanotubes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, no. 6, pp. 3638–3646, Dec. 2008.
- [239] C. Li, J. Liu, X. Qu, and Z. Yang, "A general synthesis approach toward halloysite-based composite nanotube," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 5, pp. 2647–2655, Jun. 2009.
- [240] H. J. Haroosh, Y. Dong, D. S. Chaudhary, G. D. Ingram, and S. Yusa, "Electrospun PLA: PCL composites embedded with unmodified and 3-aminopropyltriethoxysilane (ASP) modified halloysite nanotubes (HNT)," *Appl. Phys. A*, vol. 110, no. 2, pp. 433–442, Feb. 2013.
- [241] W. O. Yah, A. Takahara, and Y. M. Lvov, "Selective Modification of Halloysite Lumen with Octadecylphosphonic Acid: New Inorganic Tubular Micelle," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 3, pp. 1853–1859, Jan. 2012.
- [242] P. Luo, J. Zhang, B. Zhang, J. Wang, Y. Zhao, and J. Liu, "Preparation and Characterization of Silane Coupling Agent Modified Halloysite for Cr(VI) Removal," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 17, pp. 10246–10252, Sep. 2011.
- [243] Y. Zhang, Y. Chen, H. Zhang, B. Zhang, and J. Liu, "Potential antibacterial activity of a novel silver nanoparticle-halloysite nanotube nanocomposite powder," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 118, pp. 59–64, Jan. 2013.
- [244] B. Guo, Q. Zou, Y. Lei, and D. Jia, "Structure and Performance of Polyamide 6/Halloysite Nanotubes Nanocomposites," *Polym. J.*, vol. 41, no. 10, pp. 835–842, 2009.
- [245] J. Zhang, D. Zhang, A. Zhang, Z. Jia, and D. Jia, "Poly (methyl methacrylate) grafted halloysite nanotubes and its epoxy acrylate composites by ultraviolet curing method," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 32, no. 10, pp. 713–725, May 2013.
- [246] M. T. Albdiry and B. F. Yousif, "Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes," *Mater. Des.*, vol. 48, pp. 68–76, Jun. 2013.
- [247] B. Yin and M. Hakkarainen, "Core-shell nanoparticle-plasticizers for design of high-performance polymeric materials with improved stiffness and toughness," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 24, p. 8670, 2011.
- [248] D. H. Solomon, "Clay Minerals as Electron Acceptors and/or Electron Donors in Organic Reactions," *Clays Clay Miner.*, vol. 16, no. 1, pp. 31–39, 1968.
- [249] M. Du, B. Guo, M. Liu, X. Cai, and D. Jia, "Reinforcing thermoplastics with hydrogen bonding bridged inorganics," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 2, pp. 655–662, Jan. 2010.
- [250] H. Kelly, P. Deasy, E. Ziaka, and N. Claffey, "Formulation and preliminary in vivo dog studies of a novel drug delivery system for the treatment of periodontitis," *Int. J. Pharm.*, vol. 274, no. 1–2, pp. 167–183, Apr. 2004.
- [251] Y. Lvov, A. Aerov, and R. Fakhruddin, "Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 207, pp. 189–198, May 2014.
- [252] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, and Y. Lvov, "Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 7216–7226, Aug. 2012.
- [253] M. Ghiazza, G. Vietti, and I. Fenoglio, "Carbon nanotubes: properties, applications, and toxicity," in *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*, Elsevier, 2014, pp. 147–174.
- [254] J. Du, S. Wang, H. You, and X. Zhao, "Understanding the toxicity of carbon nanotubes in the environment is crucial to the control of nanomaterials in producing and processing and the assessment of health risk for human: A review," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 36, no. 2, pp. 451–462, Sep. 2013.
- [255] K. Bhattacharya, F. T. Andón, R. El-Sayed, and B. Fadeel, "Mechanisms of carbon nanotube-induced toxicity: Focus on pulmonary inflammation," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 65, no. 15, pp. 2087–2097, Dec. 2013.
- [256] E. Abdullayev and Y. Lvov, "Halloysite clay nanotubes as a ceramic 'skeleton' for functional biopolymer

- composites with sustained drug release,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 23, p. 2894, 2013.
- [257] E. Abdullayev, K. Sakakibara, K. Okamoto, W. Wei, K. Ariga, and Y. Lvov, “Natural Tubule Clay Template Synthesis of Silver Nanorods for Antibacterial Composite Coating,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 4040–4046, Oct. 2011.
- [258] Y. Lvov, R. Price, B. Gaber, and I. Ichinose, “Thin film nanofabrication via layer-by-layer adsorption of tubule halloysite, spherical silica, proteins and polycations,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 198–200, pp. 375–382, Feb. 2002.
- [259] M. . Kessler, N. . Sottos, and S. . White, “Self-healing structural composite materials,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 34, no. 8, pp. 743–753, Aug. 2003.
- [260] M. N. Ehsan and M. M. Zaman, “Enrichment of self-healing material and advanced composite structures,” *J. Innov. Dev. Strateg.*, vol. 4, no. 2, pp. 28–32, 2010.
- [261] A. Zeitoun, I. WILSON, and Y. LVOV, “Dragonite™ for Controlled Release of Active Agents,” New York, NY, 2015.
- [262] “ČSN EN 50363-7. Izolační, plášt'ové a povrchové materiály pro kabely nízkého napětí - Část 7: Bezhalogenové, termoplastické izolační směsi.” Český normalizační institut, Praha, 2006.
- [263] “X-ray diffractometry - Material types: Analytical lab,” 2018. [Online]. Available: <http://www.xraydiffrac.com/materialtypes.html#polymers>.
- [264] A.-C. Albertsson, Ed., *Long Term Properties of Polyolefins*, 1st Editio., vol. 169. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [265] H. Guo, J. Yin, J. Zhao, Y. Liu, L. Yao, and X. Xia, “An Automatic Detection Method of Nanocomposite Film Element Based on GLCM and Adaboost M1,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, pp. 1–9, 2015.
- [266] “ČSN EN ISO 11357. Plasty - Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) část 1-7.” Český normalizační institut, Praha, 2017.
- [267] J. Dastjerdi, E. N. Motlagh, and H. Garmabi, “Crystallization, melting, and mechanical behavior of calcium carbonate-based nanocomposites of crosslinked high density polyethylene,” *Polym. Compos.*, vol. 38, pp. E402–E411, Sep. 2017.
- [268] X. Yin, L. Wang, S. Li, G. He, and Z. Yang, “Effects of surface modification of halloysite nanotubes on the morphology and the thermal and rheological properties of polypropylene / halloysite composites,” 2017.
- [269] M. Du, B. Guo, J. Wan, Q. Zou, and D. Jia, “Effects of halloysite nanotubes on kinetics and activation energy of non-isothermal crystallization of polypropylene,” *J. Polym. Res.*, vol. 17, no. 1, pp. 109–118, 2010.
- [270] N. ying Ning, Q. jian Yin, F. Luo, Q. Zhang, R. Du, and Q. Fu, “Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 25, pp. 7374–7384, 2007.
- [271] C. D. Han and M. S. Jhon, “Correlations of the first normal stress difference with shear stress and of the storage modulus with loss modulus for homopolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 3, pp. 3809–3840, 1986.
- [272] “DIN VDE 0207. Insulating and sheathing compounds for cables and flexible cords.” Deutsches Institut für Normung, Berlin, 2004.
- [273] “DIN VDE 0250. Cables, wires and flexible cords for power installation.” Deutsches Institut für Normung, Berlin, 2002.
- [274] “DIN VDE 0276. Power cables.” Deutsches Institut für Normung, Berlin, 2010.
- [275] “ČSN IEC 93. Skúšky tuhých elektroizolačných materiálů. Metódy merania vnútornej rezistivity a povrchovej rezistivity tuhých elektroizolačných materiálů.” Český normalizační institut, Praha, 1993.
- [276] “ČSN EN 60243-1 ed. 2. Elektrická pevnost izolačních materiálů - Zkušební metody - Část 1: Zkoušky při průmyslových kmitočtech.” Český normalizační institut, Praha, 2014.
- [277] D. Garcia, “Robust smoothing of gridded data in one and higher dimensions with missing values,” *Comput. Stat. Data Anal.*, vol. 54, no. 4, pp. 1167–1178, 2010.
- [278] D. Garcia, “A fast all-in-one method for automated post-processing of PIV data,” *Exp. Fluids*, vol. 50, no. 5, pp. 1247–1259, 2011.
- [279] “ČSN EN ISO 527-1. Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy.” Český normalizační institut, Praha, 2012.
- [280] “ČSN EN ISO 527-2. Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty.” Český normalizační institut, Praha, 2012.
- [281] “ČSN EN 50363-8. Izolační, plášt'ové a povrchové materiály pro kabely nízkého napětí - Část 8: Bezhalogenové, termoplastické plášt'ové směsi.” Český normalizační institut, Praha, 2006.
- [282] L. Petr, “SJ05 Směrnice Vývoj výrobku a procesu.” Silon, s.r.o., Tábor, p. 23, 2018.
- [283] G. Beyer and C. Hopmann, Eds., *Reactive Extrusion - Principles and Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [284] J. Hornak *et al.*, “Magnesium oxide nanoparticles: Dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 6, pp. 1–17, 2018.
- [285] Z. Cheng, X. Chang, Z. A. N. Liu, and D. Qin, “High-performance PTFE nanocomposites based on halloysite nanotubes,” *Clay Miner.*, vol. 52, pp. 427–438, 2017.
- [286] G. Santhosh, G. P. Nayaka, J. Aranha, and Siddaramaiah, “Investigation on Electrical and Dielectric Behaviour of Halloysite Nanotube Incorporated Polycarbonate Nanocomposite Films,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 70, no. 3, pp. 549–555, 2017.
- [287] P. Yuan, A. Thill, and F. Bergaya, Eds., *Nanosized tubular clay minerals: Halloysite and Imogolite*, 1st Editio. Amsterdam: Elsevier B.V., 2016.