

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

**Elektroizolační kompozitní materiály
se sníženou hořlavostí**

Ing. Petr Kadlec

Plzeň, 2019



FAKULTA
ELEKTROTECHNICKÁ
ZÁPADOČESKÉ
UNIVERZITY
V PLZNI

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor v oboru

Elektrotechnika

Ing. Petr Kadlec

**Elektroizolační kompozitní materiály
se sníženou hořlavostí**

Školitel: doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a s použitím odborné literatury, kterou cituji a uvádím v seznamu použité literatury. V předložené vědecké práci jsou použity obvyklé vědecké postupy.

V Plzni dne 20. 8. 2019

Ing. Petr Kadlec

.....

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému školiteli doc. Ing. Radku Polanskému, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky, metodické vedení práce a také za trpělivost a vstřícný přístup při průběžných kontrolách této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Michalovi Čermákovi, Ph.D. za předání důležitých informací, které se týkají testovaných materiálů a které vycházejí z předchozího výzkumu.

Poděkování patří též společnosti Kabelovna Kabex a. s., která finančně zajistila výrobu vzorků testovaných materiálů, a společnosti Silon s.r.o., která umožnila přípravu vzorků pro mechanické zkoušky.

Tato práce vznikla s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu RICE – Nové technologie a koncepce pro inteligentní systémy (LO1607), dále s podporou Technologické agentury České republiky (TE01020455) a také byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU „Diagnostika a materiály v elektrotechnice“ (SGS-2018-016).

ELEKTROIZOLAČNÍ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY SE SNÍŽENOU HOŘLAVOSTÍ

Kadlec, P.

Předkládaná disertační práce se zabývá problematikou elektroizolačních kompozitních materiálů, které jsou určeny primárně pro kabelový průmysl a mají splňovat požadavky na sníženou hořlavost a celkově co nejvyšší bezpečnost kabelových vedení pro nižší napěťové hladiny ve vnitřním i venkovním prostředí. Předmětem zájmu jsou kompozity tvořené polyethylenovou maticí, jílovým plnivem pojmenovaným tubulární halloysit a případně dalšími aditivami. Tubulární halloysit představuje plnivo, které je průmyslově zatím jen málo využíváno, přestože struktura částic halloysitu je minimálně mezi aluminosilikáty unikátní. Důvodem snahy využít toto plnivo v polymerních elektroizolačních materiálech je hlavně jeho schopnost pozitivně ovlivnit průběh termo-oxidačních reakcí polyethylenu a přispět tak k oheň retardačním vlastnostem výsledného kompozitu. Cílem disertační práce je dle návrhu vycházejícího z rešeršní činnosti připravit a následně komplexně charakterizovat kompozity tvořené konkrétním typem polyethylenu a halloysitu. Pozornost je věnována hlavně vlivu halloysitu na termické, dielektrické i mechanické vlastnosti. Kromě provedení analýzy základního dvousložkového kompozitu je také zjišťován vliv přidání směsi aditiv určené pro zajištění vyšší oxidační stability a lepší zpracovatelnosti extruzí. Realizována je nejen komplexní analýza materiálů ve stavu krátce po výrobě, ale také analýza materiálů podrobených zrychlenému tepelnému stárnutí a stárnutí ultrafialovým zářením. Na základě výsledků experimentu stárnutí jsou definovány možné mechanismy degradace testovaných materiálů. Z provedených analýz vyplývá, že tubulární halloysit nepředstavuje výjimečný retardér hoření polyethylenu, ale pozitivní vliv na termické vlastnosti přesto vykazuje. Pozitivním zjištěním je také zlepšení některých mechanických a dielektrických parametrů kompozitů s určitým podílem halloysitu. Dle výsledků zrychleného stárnutí lze považovat testované kompozity za odolnější vůči termo-oxidaci a méně odolné vůči foto-oxidaci.

Klíčová slova

elektrická pevnost, elektroizolační materiál, foto-oxidace, halloysit, infračervená spektroskopie, permitivita, polyethylen, polymerní kompozit, retardace hoření, rezistivita, tahová zkouška, termo-oxidace, termické analýzy, ultrafialové záření, zrychlené stárnutí

132 stran

43 obrázků

13 tabulek

61 stran příloh

ELECTRICAL INSULATING COMPOSITE MATERIALS WITH REDUCED FLAMMABILITY

Kadlec, P.

This PhD thesis deals with the issue of electrical insulating composite materials, which are designed primarily for the cable industry and should meet the requirements for reduced flammability and overall safety of cable lines for lower voltage levels in indoor and outdoor environments. Objects of interest are composites consisting of a polyethylene matrix, a clay filler named tubular halloysite and in some cases of other additives mixture too. Tubular halloysite is a filler that has been little used industrially so far, although the structure of halloysite particles is unique at least among aluminosilicates. The reason for the effort to use this filler in polymer electrical insulating materials is mainly its ability to positively influence the course of thermo-oxidation reactions of polyethylene and thus contribute to the fire retarding properties of the resulting composite. The aim of the PhD thesis is to produce and characterize composites consisting of a specific type of polyethylene and halloysite according to a proposal based on the literature search. The attention is paid to the influence of halloysite on thermal, dielectric and mechanical properties. In addition to performing the analysis of the base two-component composite, the effect of the addition of an additives mixture, which is designed to provide higher oxidation stability and better extrusion processability, is also investigated. Not only the complex analysis of materials shortly after production is carried out, but also the analysis of materials exposed to (i) accelerated thermal aging and (ii) aging by ultraviolet radiation separately. Theoretically supposed and admissible degradation mechanisms of the tested materials are defined based on the results of the aging experiment. Performed analyses show that a tubular halloysite is not an exceptional flame retardant of polyethylene, but still has a positive effect on thermal properties. A positive finding is also the improvement of some mechanical and dielectric parameters of composites with a certain filling level of halloysite. Tested composites can be considered as materials which are more resistant to thermo-oxidation and less resistant to photo-oxidation according to the results of experiments of accelerated aging.

Key words

Accelerated aging, dielectric strength, electro-insulating material, fire retardancy, halloysite, infrared spectroscopy, photo-oxidation, permittivity, polyethylene, polymer composite, resistivity, tensile test, thermo-oxidation, thermal analyses, ultraviolet radiation

132 pages

43 pictures

13 tables

61 pages of appendices

University of West Bohemia in Pilsen, Faculty of Electrical Engineering, 2019

ELEKTROISOLIERENDE VERBINDUNGSMATERIALIEN MIT REDUZIERTER ENTZÜNDBARKEIT

Kadlec, P.

Die vorliegende Dissertationsarbeit beschäftigt sich mit der Problematik der elektroisolierenden Verbindungsmaterialien, die vor allem für die Kabelindustrie geeignet sind und die die Forderungen an reduzierte Entzündbarkeit und allgemein eine möglichst hohe Sicherheit der Kabelleitungen für niedrigere Spannungspegel in der Innen- und Außenumgebung erfüllen sollen. Im Mittelpunkt des Interesses stehen Verbindungsmaterialien gebildet aus Matrizen aus Polyethylen, Füllstoff aus Lehm bezeichnet als tubuläres Halloysit, eventuell mit anderen Zusatzstoffen. Tubuläres Halloysit ist ein Füllstoff, der bis jetzt industriell nur sehr wenig verwendet wird, obwohl die Struktur seiner Teilchen mindestens unter Aluminosilikaten einzigartig ist. Der Grund für die Verwendung von diesem Füllstoff in elektroisolierenden Polymermaterialien ist vor allem seine Fähigkeit, den Verlauf der thermo-oxidativen Reaktionen von Polyethylen positiv zu beeinflussen, und damit zur Feuerfestigkeit des ganzen Verbindungsmaterials beizutragen. Das Ziel der Dissertationsarbeit ist die Vorbereitung und folgende Charakteristik der Verbindungsmaterialien gebildet aus einem bestimmten Typ von Polyethylen und Halloysit. Die Aufmerksamkeit wird vor allem dem Einfluss von Halloysit auf thermische, dielektrische und mechanische Eigenschaften gewidmet. Neben der Durchführung der Analyse von dem primären zweiteiligen Verbindungsmaterial wird auch der Einfluss der zugegebenen Zusatzstoffe für höhere oxidative Stabilität und bessere Verarbeitung der Extrusionen festgestellt. Es wird nicht nur eine komplexe Analyse der Materialien im Zustand kurz nach ihrer Herstellung durchgeführt, sondern auch eine Analyse der Materialien nach beschleunigter thermischer Alterung und Alterung durch ultraviolette Strahlung. Auf Grund der Ergebnisse des Experiments mit der Alterung werden mögliche Mechanismen beim Abbau der geprüften Materialien definiert. Aus der durchgeführten Analyse ergibt sich, dass das tubuläre Halloysit nicht besonders als Brandverzögerer von Polyethylen wirkt. Trotzdem weist es eine positive Wirkung auf thermische Eigenschaften auf. Eine positive Feststellung ist auch die Verbesserung mancher mechanischen und dielektrischen Parameter von Verbindungsmaterialien mit einem bestimmten Anteil von Halloysit. Nach den Ergebnissen der beschleunigten Alterung können die geprüften Verbindungsmaterialien für beständiger gegen Thermooxidation, aber weniger beständig gegen Fotooxidation gehalten werden.

Schlüsselwörter

Beständigkeit, Brandverzögerung, beschleunigte Alterung, elektrische Festigkeit, elektroisolierendes Material, Fotooxidation, Halloysit, infrarote Spektroskopie, Permittivität, Polyethylen, Polymerverbindungsmaterial, Thermooxidation, thermische Analysen, ultraviolette Strahlung, Zugprobe

132 Seiten

43 Bilder

13 Tabellen

61 Seiten Anhänge

Obsah

Seznam symbolů a zkratk	10
1 Úvod	12
2 Současný stav v oblasti elektroizolačních systémů	14
2.1 Současné polymerní elektroizolační systémy kabelů	14
2.2 Aditiva pro polymerní elektroizolační systémy kabelů	15
2.2.1 Plniva.....	17
2.2.2 Retardéry hoření.....	20
2.2.3 Zpracovatelská aditiva	22
2.2.4 Antidegradanty a stabilizátory	23
2.3 Tubulární halloysit.....	24
2.3.1 Struktura tubulárního halloysitu.....	25
2.3.2 Získávání tubulárního halloysitu	26
2.3.3 Klíčové materiálové parametry tubulárního halloysitu	28
2.4 Perspektivní polymerní kompozity s halloysitem.....	30
2.4.1 Začleňování tubulárního halloysitu do polymeru.....	31
2.4.2 Kompozity z polyethylenu a tubulárního halloysitu.....	32
2.5 Degradace elektroizolačních polymerních materiálů.....	34
2.5.1 Působení kyslíku	36
2.5.2 Působení záření	36
2.5.3 Tepelné působení	38
2.5.4 Kombinovaná degradace polymerů a odvozených kompozitů	39
2.6 Přirozené a zrychlené stárnutí polymerních materiálů.....	43
3 Motivace k volbě tématu disertační práce	47
4 Cíle disertační práce	48
5 Popis navržených materiálů a provedených experimentů	50
5.1 Základní materiály	50
5.2 Polymerní materiály připravené extruzí	53
5.3 Základní informace o použitých diagnostických technikách.....	54
5.3.1 Analýzy chemické struktury	55
5.3.2 Termické analýzy	55
5.3.3 Dielektrické analýzy	56
5.3.4 Mechanické zkoušky	58
5.3.5 Zobrazovací techniky.....	59
5.4 Představení experimentů zrychleného stárnutí	59
6 Dosažené výsledky provedených experimentů	61
6.1 Charakterizace plniva Dragonite HP	61
6.1.1 Výsledky analýzy chemické struktury.....	61
6.1.2 Výsledky simultánní termické analýzy	63
6.1.3 Výsledky dielektrické spektroskopie.....	63
6.2 Základní charakterizace polymerních materiálů.....	65
6.2.1 Analýza chemického složení pomocí FTIR	65
6.2.2 Analýza rozptýlení plniva v polymeru.....	66
6.2.3 Výsledky simultánních termických analýz.....	69
6.2.4 Měření vnitřní rezistivity a polarizačních indexů	74
6.2.5 Měření elektrické pevnosti.....	76

6.2.6	<i>Analýza pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie</i>	78
6.2.7	<i>Výsledky tahových zkoušek</i>	83
6.2.8	<i>Zhodnocení základní charakterizace polymerních materiálů</i>	88
6.3	Výsledky experimentu zrychleného stárnutí UV zářením	89
6.3.1	<i>Analýza změn chemické struktury</i>	90
6.3.2	<i>Analýza změn termických vlastností</i>	93
6.3.3	<i>Analýza změn dielektrických vlastností</i>	97
6.3.4	<i>Analýza změn mechanických vlastností</i>	103
6.3.5	<i>Zhodnocení experimentu zrychleného stárnutí UV zářením</i>	106
6.4	Výsledky experimentu zrychleného tepelného stárnutí	107
6.5	Shrnutí dosažených výsledků provedených experimentů	109
7	Možnosti zdokonalení navržených materiálů	111
8	Přínosy disertační práce	112
9	Závěr	113
	Publikace autora k hlavnímu tématu disertační práce	114
	Ostatní publikace a další výstupy autora	117
	Použitá literatura	119
	Použité technické a podnikové normy	131
	Přílohy	133
A	Elektroizolační kompozity s polymerní maticí	133
B	Základní informace o polyethylenu	136
B.1	Charakterizace jednotlivých typů polyethylenu	136
B.2	Nadmolekulární struktury v polyethylenu	138
B.3	Materiálové vlastnosti polyethylenu	139
B.4	Zpracování a využití polyethylenu	140
B.5	Síťování polyethylenu	141
C	Silové kabely a jejich odolnost	143
C.1	Konstrukce silových kabelů	143
C.2	Polymerní materiály pro silové kabely	145
C.3	Zvyšování odolnosti kabelů vůči hoření	147
C.4	Zkoušky odolnosti kabelů vůči ohni	149
D	Vybrané diagnostické techniky a příprava vzorků	151
D.1	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	151
D.2	Termické analýzy	152
D.3	Měření vnitřní rezistivity a polarizačních indexů	154
D.4	Měření elektrické pevnosti	155
D.5	Širokopásmová dielektrická spektroskopie	156
D.6	Mechanická zkouška pevnosti v tahu	159
D.7	Optická mikroskopie	162
D.8	Příprava pelety z práškového plniva	162
E	Doplňující informace k experimentům stárnutí	164
E.1	Experiment stárnutí zrychleného intenzivním UV zářením	164
E.2	Experiment tepelného stárnutí	167
F	Doplnění výsledků realizovaných měření a analýz	171
F.1	Doplnění výsledků charakterizace materiálů v dodaném stavu	171
F.2	Doplnění výsledků experimentu stárnutí UV zářením	179
F.3	Doplnění výsledků experimentu tepelného stárnutí	186

Seznam symbolů a zkratk

Fyzikální veličiny, měřené parametry a konstanty

A	(s^{-1})	Pre-exponenciální faktor
c	($m \cdot s^{-1}$)	Rychlost šíření světla ve vakuu ($c \approx 3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$)
C	(F)	Kapacita
CI	(-)	Karbonylový index
E_a	($J \cdot mol^{-1}$)	Aktivační energie
E_p	(V/m)	Elektrická pevnost
f	(Hz)	Frekvence
h	(J·s)	Planckova konstanta ($h \approx 6,625 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)
k_r	(s)	Reakční rychlost
I	(A)	Elektrický proud
l, d	(m)	Délka, tloušťka měřeného vzorku
LOI	(-, %)	Limitní kyslíkové číslo
M_{av}	(-)	Střední molekulová hmotnost
MFR	(g/10 min)	Index toku taveniny (při 190 °C a 2,16 kg)
N_a	(mol^{-1})	Avogadrova konstanta ($N_a \approx 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)
PI	(-)	Polarizační index
q	(W, $W \cdot g^{-1}$)	Tepelný tok
R	(Ω)	Elektrický odpor
R_u	($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	Molární plynová konstanta ($R_u \approx 8,3145 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
t	(s)	Čas
$tg\delta$	(-)	Ztrátový činitel
T	(°C, K)	Teplota
U	(V)	Elektrické napětí
w	(cm^{-1})	Vlnočet
Z^*	(Ω)	Komplexní impedance
ε^*	(-)	Komplexní relativní permitivita
$\varepsilon', \varepsilon''$	(-)	Reálná a imaginární část komplexní relativní permitivity
$\varepsilon_b, \varepsilon_y$	(-, %)	Poměrné prodloužení při přetržení a na mezi kluzu
λ	(m)	Vlnová délka
ρ_v	($\Omega \cdot m$)	Vnitřní rezistivita
σ_b, σ_y	(Pa)	Mechanické napětí v tahu při přetržení a na mezi kluzu
ω	($rad \cdot s^{-1}$)	Úhlová rychlost

Zkratky polymerů a dalších materiálů

ATH	Hydroxid hlinitý (aluminiumtrihydrát)
EVA (EVAC)	Kopolymer ethylen-vinylacetát
HDPE (PE-HD)	Vysokohustotní polyethylen
HNT	Tubulární Halloisit
LDPE (PE-LD)	Nízkohustotní polyethylen
LLDPE (PE-LLD)	Lineární nízkohustotní polyethylen
MDH	Hydroxid hořečnatý (magnesiumdihydrát)
MMT	Montmorillonite
PA	Polyamid (PA6, PA11 atd.)
PE	Polyethylen
PET	Poly(ethylenetereftalát)
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Poly(vinylchlorid)
XLPE	Sítovaný polyethylen
HFFR	Bezhalogenový retardér hoření

Zkratky měřicích technik a ostatní zkratky

BDS	Širokopásmová dielektrická spektroskopie
BET	Metoda určení specifické plochy povrchu (Brunauer-Emmett-Teller)
ČSN (EN, ISO)	České technické normy (evropské a mezinárodní normy)
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HV, VN	Vysoké napětí
IR	Infračervené (záření)
NN	Nízké napětí
PNE	Podniková norma energetiky
SDT	Simultánní termická analýza (simultánní DSC a TG)
STA	Simultánní termická analýza (obecně)
TG	Termogravimetrie
UV	Ultrafialové (záření – dle λ rozlišováno UVA, UVB a UVC)

Pozn.: Názvy a zkratky polymerů jsou uvedeny dle normy ČSN EN ISO 1043-1. Výjimkou je polymer EVA, v jehož názvu je termín etylen nahrazen termínem ethylen v souladu s názvy pro ostatní polymery a např. dle literatury [1]. Použitá terminologie se tak termínem polyethylen odchyluje od použité jazykové příručky [2].

1 Úvod

Neustálé inovování *elektroizolačních materiálů*¹ směřující k co nejdokonalejšímu provedení elektroizolačního systému představuje jeden z velmi důležitých předpokladů pro komplexní pokrok v elektrotechnice. Kromě zajištění optimální funkčnosti vyráběných elektrotechnických celků je třeba zaručit také vysokou míru jejich spolehlivosti a bezpečnosti. V případě běžného provozu je uvažováno, že nedochází k vystavení elektrotechnických celků okolním vlivům způsobujícím tak významnou degradaci použitých materiálů, aby došlo až k nepředvídatelné ztrátě funkčnosti celku. Když však dojde k výjimečnému stavu, kdy začnou náhle působit na použité elektroizolační materiály vlivy značně urychlující jejich degradaci (hlavně nadměrné tepelné a elektrické zatížení), tak dochází u použitých materiálů k viditelné změně užitných vlastností a může dojít až k ohrožení funkčnosti celého elektrotechnického celku. Při vývoji nových perspektivních izolačních materiálů je tak třeba se zaměřit i na hodnocení chování materiálů při výjimečných (havarijních) stavech, kdy dochází např. k elektrickému přetížení či k požáru.

Jako elektroizolační materiály se dnes velmi často uplatňují materiály polymerního charakteru. Tyto materiály se čím dál tím častěji nepoužívají ve své základní podobě, ale jsou dále zpracovány s přidavkem aditiv zlepšujících určité vlastnosti. Přidáváním různých aditiv do základního polymeru, způsobem zpracování směsi polymeru a aditiv či také kombinováním aditiv i odlišných základních polymerů lze vytvořit nepřeberné množství materiálů. Odolnost jednotlivých materiálů odvozených od základního polymeru, např. polyethylenu (PE), vůči různým vnějším vlivům se může ve výsledku i velmi výrazně lišit. Proto je potřeba právě vývoji těchto odvozených materiálů, kterými jsou často *kompozitní materiály*², věnovat velkou pozornost. Mezi významné vlivy působící na elektroizolační materiály (obvykle negativně) patří zvýšená teplota, která může vést při překročení určité hodnoty až ke kompletní dekompozici materiálu. Tepelně iniciovaná dekompozice (rychlý rozklad) materiálu je v prostředí s přítomností oxidantu provázena hořením. V tomto případě dochází běžně k nevratné ztrátě funkčnosti izolačního systému.

¹ *Elektroizolační materiály* jsou obecně materiály tzv. dielektrického podsystemu [3], které mají schopnost vytvářet v ideálním případě elektricky nevodivou bariéru mezi dvěma místy v elektrotechnickém celku. Přesněji slouží elektroizolační materiály primárně k oddělení dvou míst s rozdílným elektrickým potenciálem a umožňují tak dle potřeby elektricky izolovat vodivé cesty, ať už vzájemně nebo od okolního prostředí.

² *Kompozitní materiál* (běžně používáno zkrácené označení kompozit, *composite*) je v této práci definován primárně jako heterogenní materiál tvořený minimálně dvěma složkami s rozdílnou chemickou strukturou a s významně odlišnými materiálovými vlastnostmi, přičemž dochází k vytvoření rozhraní mezi jednotlivými složkami, které se úplně nerozpouští a neslučují [4, 5].

U mnoha aplikací elektroizolačních materiálů (uvažována především aplikace materiálů jako izolace silových kabelů) je třeba posunout bod vzplanutí materiálu do vyšších teplot nebo alespoň zajistit pomalejší průběh kompletní dekompozice polymeru, aby byla i při vzniku požáru co nejdéle zajištěna elektroizolační funkce systému a byl tak získán čas pro bezpečný přechod do nouzového provozu elektrotechnického celku a následně i pro jeho odpojení. Existuje řada možností, jak zvýšit celkovou tepelnou odolnost polymeru nebo kompozitu s polymerní složkou a rovněž snížit hořlavost daného materiálu. V případě snahy zachovat nebo dokonce vylepšit i ostatní užité vlastnosti (mechanické, dielektrické) se ale výčet těchto možností výrazně zkracuje. Jednou z možností celkového vylepšení vlastností elektroizolačního materiálu založeného na polyethyleny, kterou se zabývá předkládaná disertační práce, by mohlo být dle provedené rešerše využití v této aplikaci inovativního plniva nazývaného tubulární halloysit. Jedná se o přírodní jílový materiál, který vykazuje oproti příbuzným anorganickým materiálům unikátní strukturu přispívající mimo jiné také k lepší dispergaci (rovnoměrnému rozptýlení) plniva v polymeru i bez jeho zdlouhavého a finančně nákladného zpracování po vytěžení a případné další modifikace.

2 Současný stav v oblasti elektroizolačních systémů

Elektroizolační systémy v současné době průmyslově využívaných elektrotechnických celků jsou často velmi sofistikované systémy tvořené komponenty z moderních materiálů, které by měly pro danou aplikaci splňovat často velmi přísné standardy. I v případech, kdy jsou využívány elektroizolační systémy funkční a splňují současné standardy, je snaha je stále zdokonalovat a využívat nové poznatky neustále probíhajícího výzkumu a vývoje. Jednou z nejvíce se rozvíjejících oblastí výzkumu a vývoje elektroizolačních systémů je oblast syntetických polymerů a kompozitních materiálů (kompozitů), jejichž minimálně jednou složkou je polymer. Polymery nebo kompozity s polymerní složkou, především s polymerní maticí, tvoří velmi významnou a početnou skupinu elektroizolačních materiálů. Tyto materiály dnes nachází uplatnění ve většině elektrotechnických oborů a umožňují s výhodami nahradit jiné materiály, které vykazují horší dielektrické vlastnosti, nižší odolnost vůči určitému typu degradace a vůči mechanickému poškození, vyšší cenu, zdravotní závadnost, vyšší hustotu (potažmo hmotnost), horší zpracovatelnost atd.

Velkou výhodou běžných *polymerních materiálů*³, které jsou skutečně využívány v technické praxi a lze mezi ně zařadit i materiály na bázi polyethylenu, je obecně velmi dobrý poměr mezi schopností dlouhodobě odolávat běžným klimatickým a provozním podmínkám a cenou daných materiálů. Cílem úspěšného vývoje nových elektroizolačních materiálů pro běžné technické aplikace je zlepšit jejich odolnost a zároveň zachovat jejich přijatelnou finanční nákladnost. Mezi velmi perspektivní materiály patří kompozity s polymerní maticí, při jejichž optimálním navržení lze dosáhnout *synergického efektu*⁴ matrice a dispergované složky (výztuž, plnivo). Využívané kompozity mohou být tvořeny i více než dvěma složkami, může být začleněno více polymerních složek a také mohou být např. kombinovány odlišné dispergované složky (vlákna a částice, viz Příloha A).

2.1 Současné polymerní elektroizolační systémy kabelů

Při omezení oblasti zájmu na kabelový průmysl a konkrétně jen na silové kabely využitelné v distribuční soustavě (pro napěťové hladiny do 35 kV, detailněji v Příloze C) se poměrně značně zužuje i spektrum polymerních materiálů vhodných pro danou aplikaci.

³ Termín *polymerní materiál* bez bližší specifikace vyjadřuje v textu veškeré materiály s polymerní složkou. Jedná se o čisté polymery, polymerní směsi, polymery s přidavkem libovolných aditiv, a tedy i o kompozity s polymerní složkou (v práci řešena problematika kompozitů s polymerní maticí a částicovým plnivem).

⁴ *Synergický efekt* může vzniknout při spojení minimálně dvou materiálových složek a znamená, že vzniklý kompozit vykazuje lepší materiálové vlastnosti než samostatně hodnocené složky (více viz Příloha A).

Elektroizolační systémy kabelů tvořené standardně několika vrstvami (komponenty) jsou založeny majoritně na bázi *termoplastů*⁵, mezi které patří polymery rozdělené podle chemického složení hlavně do skupin polyolefinů, polyhalogenolefinů, polyesterů, styrenových polymerů a polyamidů [1, 6]. Dlouhodobě jsou pro výrobu izolačních vrstev kabelů (např. dle [7]) nejrozšířenějšími termoplasty poly(vinylchlorid) se zkratkou PVC a polyethylen, přičemž PE je většinou síťovaný (dále vysvětleno v Příloze B). Pro speciální aplikace nachází často uplatnění polymerní směsi (*polymer blends*), mezi které patří směsi pro výrobu izolačních vrstev kabelů se sníženou hořlavostí označované např. zkratkou HFFR (*Halogen Free Flame Retardant*). Základní složení HFFR materiálu vyráběného např. společností Arkema [8] je následující: kopolymer ethylen-vinylacetát ve zkratce EVA (případně kopolymer ethylen-akrylát), polyethylen (s funkcí vazebného materiálu) a minerální plnivo (definováno v následující kapitole). Jako perspektivní se ukazuje používání speciálních polymerních materiálů založených např. na *silikonovém kaučuku*⁶, které při hoření keramizují. Informace o keramizujících i dalších polymerních materiálech pro kabelový průmysl uvádí Příloha C.

Z hlediska dielektrických vlastností se především pro vyšší napěťové hladiny jeví jako nejvhodnější nepolární polymery, mezi které patří ze zmiňovaných polymerů PE. Základní chemická struktura polyethylenu je velmi jednoduchá, ale v závislosti na délce hlavního řetězce, úrovni rozvětvení a charakteru bočních řetězců se jednotlivé typy polyethylenů nezanedbatelně liší ve svých materiálových vlastnostech. Proto je vždy třeba polyethylen blíže specifikovat, čemuž se věnuje Příloha B. Využívání čistého polyethylenu, případně zesíťovaného, je možné, ale především kvůli nízké teplotní stabilitě se elektroizolační materiál na bázi polyethylenu často modifikuje přidáním aditiv. Použitelných aditiv existuje nepřeberné množství, ale v souvislosti s problematikou přípravy materiálu na bázi PE pro kabelový průmysl se lze omezit na aditiva shrnutá v následující kapitole.

2.2 Aditiva pro polymerní elektroizolační systémy kabelů

Za aditiva (*additives*), označovaná také jako přísady [9], pro polymerní materiály je možné považovat veškeré látky, které se přidávají k základnímu polymeru pro dosažení

⁵ *Termoplasty* při zvyšování teploty měknou a pozvolna přechází z pevného stavu do stavu kapalného (viskózní tavenina). Jedná se o skupinu polymerů, která je definována na základě chování při změně teploty (změny vlastností v proměnném teplotním poli) v souvislosti s fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Dále jsou definované skupiny reaktoplastů (*thermosets*) a elastomerů (*elastomers, rubbers*) [10, 11, 12, 13, 14].

⁶ Silikony (včetně *silikonového kaučuku*) jsou obvykle zařazeny mezi polymery, i když je v jejich struktuře jedním ze základních prvků kromě uhlíku také křemík a nejedná se tak o typickou strukturu polymeru [1, 6].

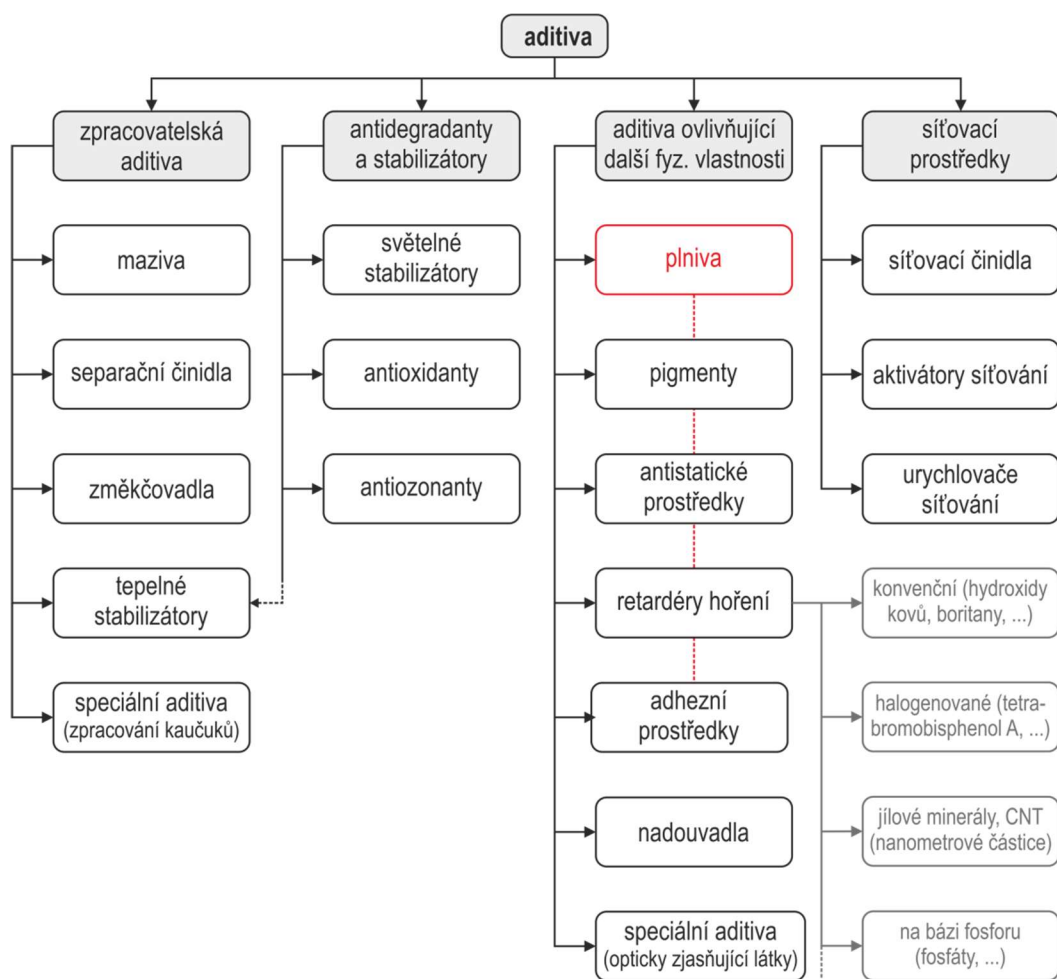
výhodnějších konkrétních vlastností. Přidání aditiv může ovlivnit i samotnou chemickou strukturu základního polymeru. K přidávání aditiv dochází v průběhu výroby polymerního materiálu již při polymerizaci nebo dochází k mísení aditiv s již připraveným polymerem. Polymerní materiály s určitým obsahem aditiv se poté standardně dodávají ke zpracování v podobě granulátu, prášku či tvarově nedefinované hmoty. Polymerní materiál s aditivou může být poté zpracován (tvarován) do podoby finálního výrobku nebo jej lze použít jako koncentrát aditiv (*masterbatch* [15, 16]) pro další mísení s polymerním materiálem.

Aditiv přidávaných do polymerů existuje velké množství, přičemž každé aditivum lze charakterizovat z různých úhlů pohledu a může mít vliv na více vlastností materiálů. Nelze tak jednoduše provést jednoznačné *dělení aditiv*⁷. Například dle literatury [9] jsou přísady rozděleny na maziva (*lubricants*), změkčovadla (*plasticizers, softening agents*), separační činidla (*mold-release agents*), tepelné stabilizátory, antidegradanty (světelné stabilizátory, antioxidanty) a přísady ovlivňující další fyzikální vlastnosti, mezi které patří plniva (*fillers*), adhezni prostředky, nadouvadla (*blowing agents*), pigmenty (*colorants, dyes*), opticky zjasňující látky, antistatika a prostředky snižující hořlavost neboli retardéry hoření (*flame retardants*). Mezi aditiva jsou dále dle [17] zařazeny též síťovací prostředky (*cross-linking agents*). Komplexní dělení použité v této práci vychází z informací uvedených v [6, 9, 13, 15-18] a je graficky zpracováno na Obr. 2.1. V rámci používaného dělení jsou primárně odděleny skupiny zpracovatelských aditiv, antidegradantů a stabilizátorů, aditiv ovlivňujících další především fyzikální vlastnosti a samostatně jsou uvedeny síťovací prostředky. Do skupiny zpracovatelských aditiv jsou zařazena též aditiva označovaná jako speciální, mezi které se kromě aditiv pro zpracování kaučuků řadí i nukleační činidla (např. na bázi fosfátů) ovlivňující krystalinitu semikrystalických polymerů (včetně PE) [19].

Při kategorizaci aditiv ovlivňujících další hlavně fyzikální vlastnosti jsou zvýrazněna plniva jako aditiva, po jejichž přidání standardně vznikají kompozitní materiály a které významně ovlivňují mechanické vlastnosti vytvořených materiálů. Plniva však často ovlivňují i další materiálové vlastnosti a přesahují tak i do dalších skupin aditiv, jak je naznačeno na Obr. 2.1. Všechny uvedené skupiny aditiv lze dále dělit ještě např. podle chemického složení, přičemž takovéto dělení je částečně naznačeno pro retardéry hoření.

⁷ Kromě *dělení aditiv* uvedeného v hlavním textu práce se lze setkat např. v literatuře [11] se základním rozdělením látek přidávaných do polymerů na aditiva a plniva, kdy aditiva ovlivňují chemické vlastnosti a plniva udělují polymernímu materiálu specifické fyzikální vlastnosti. Poměrně časté je také primární dělení aditiv na aditiva modifikující fyzikální vlastnosti a aditiva omezující degradaci polymeru [20].

V souvislosti s řešenou problematikou je třeba se podrobněji zaměřit především na plniva a retardéry hoření. Nelze však opomenout ani zpracovatelská aditiva, antidegradanty a stabilizátory. Ve směsi (koncentrátu) aditiv použitého při výrobě některých testovaných materiálů (viz experimentální část této práce) jsou použity antidegradanty a zpracovatelské přísady, které mají především ulehčit zpracování základního polymeru (polyethylenu) a začlenění plniva (tubulárního halloysitu) pomocí extruze.



Obr. 2.1: Komplexní dělení aditiv pro polymery.

2.2.1 Plniva

Plniva (*fillers*) představují aditiva, která jsou obecně svým chemickým složením, strukturou a vlastnostmi výrazně odlišná od polymeru. Jejich přidání může zásadně ovlivnit fyzikální vlastnosti polymeru [9] a může docházet i ke změně chemických vlastností polymerů [16]. Důležitý vliv na změnu vlastností výsledného systému má vytváření rozhraní mezi polymerem a plnivem, kdy může, ale také nemusí, docházet k chemickým interakcím mezi jednotlivými složkami. Konkrétní plnivo je pro danou aplikaci vybíráno na základě mnoha vlastností a charakteristik, mezi které patří např.

mechanické, optické a elektrické vlastnosti, hustota a tvar útvarů plniva, interakce plniva s ostatními použitými aditivami, odolnost vůči vnějším vlivům, zdravotní nezávadnost a v neposlední řadě cena (podrobněji viz [16]). V současné době existuje velké množství především anorganických plniv (minerálů často vznikajících geologickou činností) ale také organických plniv (plniva na bázi celulózy, dřevný prach nebo speciální polymerní plniva), u kterých je možné realizovat jejich začlenění do polymerních materiálů [16]. Jednou z podskupin anorganických plniv jsou dále detailněji popisované jíly.

Kromě původu a chemického složení se mohou plniva rozdělovat také podle tvaru a rozměrů primárních prostorových útvarů (obecně hlavně částice a vlákna). Za níže zmiňovaná částicová plniva jsou považována plniva tvořená prostorovými útvary, jejichž délka je menší než 100 μm a *poměr stran*⁸ je menší než 10:1 [21]. Tvar primárních částic může být kulovitý, krychlový, vločkovitý, destičkovitý, válcovitý, trubičkovitý atd. Částice jsou dále definované svými rozměry (řádově od nanometrů po milimetry) a poměrem stran, který se pohybuje od hodnoty jedna (kulovitý či krychlový tvar) k vyšším hodnotám [16].

Při podrobnějším popisu plniva je také vhodné zjišťovat distribuci velikostí jednotlivých částic v určitém objemu materiálu a tendenci ke shlukování jednotlivých částic. Vznikající shluky částic se nejčastěji označují jako aglomeráty (*agglomerates*) nebo agregáty (*aggregates*). *Aglomeráty*⁹ vznikají shlukováním primárních částic především vlivem přitažlivých, povrchových, sil a adheze (obecně přilnavosti povrchových struktur s fyzikální podstatou v působení slabých vzájemných sil mezi částicemi) [16]. Aglomeráty nejsou stabilními shluky částic a mohou se vlivem působení vnějších vlivů zmenšovat a zvětšovat. Tvorba agregátu představuje z fyzikálně-chemického pohledu tvorbu krystalické struktury jako při slinování práškových keramických hmot [16]. Při hodnocení *specifické plochy povrchu*¹⁰ je standardní zjištění, že velikost specifické plochy povrchu primárních

⁸ *Poměr stran* prostorového útvaru (*aspect ratio*) je standardně definovaný jako poměr délky útvaru (a) vůči jejímu průměru (b), jinak také poměr délky delší strany vůči kratší straně, a zapisuje se obvykle ve tvaru $a:b$ nebo se udává jen číselnou hodnotou (poměr stran jedna odpovídá zápisu 1:1).

⁹ Definice *aglomerátu* není vždy jednoznačná a může tak vzniknout při porovnání několika literárních zdrojů problém s odlišením termínů aglomerát a agregát, čemuž se věnuje článek [23]. Aglomeráty často vznikají konkrétně působením van der Waalových sil a tvorbou vodíkových můstků, přičemž vznik aglomerátů může být výrazně ovlivněn povrchovou modifikací částic [16]. V literatuře [24] jsou definovány *soft agglomerates* (rozdělitelné aglomeráty) a *hard agglomerates* (pevně propojené částice, lze nazvat slinutými aglomeráty).

¹⁰ *Specifická plocha povrchu* (*specific surface area*) je plochou zahrnující plochu vnějšího a vnitřního povrchu externě přístupných pórů analyzovaného vzorku, která je vztahována na hmotnost vzorku. Jedná se o materiálový parametr se základní jednotkou $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, který se určuje na základě množství plynu, které se adsorbuje za daných podmínek (teplota, tlak) na povrchu vzorku [25]. Číselnou hodnotu specifické plochy povrchu lze získat např. metodou BET (Brunauer-Emmett-Teller) izotermy dle normy ISO 9277.

částic a z těchto částic vytvořeného aglomerátu se příliš neliší. Agregáty vykazují dle literatury [22] menší specifickou plochu povrchu než původně nevázané částice.

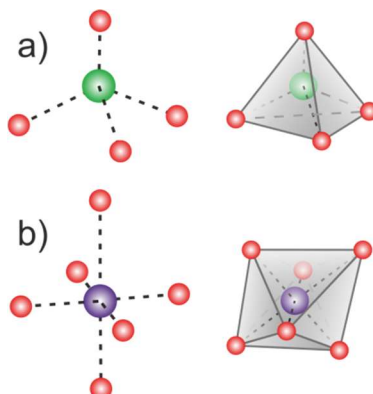
Již výše zmíněné jíly (*clays*) představují materiály, které lze charakterizovat různými způsoby. Především lze rozlišit pohled na jíl jako na přírodní složku (tvořenou minerály) zemské kůry a pohled na jíl jako materiál, který je využíván jako surovina v oblasti výroby keramických materiálů i v dalších oblastech průmyslové činnosti, mezi které patří také výroba kompozitů s polymerní matricí. Pro potřeby této práce je jíl definován jako přírodní materiál složený z jemnozrnných minerálů, který je při přiměřeném obsahu vody zpravidla plastický a při vysušení a výpalu tvrdne [26-28]. Jíly obsahují dle [26] primárně fylosilikáty (vysvětleno níže), ale mohou obsahovat i jiné materiály, které dodávají *plasticitu*¹¹ a při sušení a výpalu tvrdnou. Přidružené fáze jílu mohou tvořit i materiály, které nedodávají plasticitu, a organická hmota.

Jílové minerály (*clay minerals*), z kterých se formují jíly, patří z chemického hlediska mezi silikáty (*silicates*, křemičitany), které jsou standardně vždy tvořeny základními silikátovými jednotkami $(\text{SiO}_4)^{4-}$ pojmenovanými také jako ortosilikátové anionty [28]. Tyto základní jednotky znázorněné na Obr. 2.2a představují čtyřstěny nazývané jako křemíko-kyslíkové tetraedry (*tetrahedrons*) tvořené centrálním křemíkovým kationtem Si^{4+} a čtyřmi atomy kyslíku ve vrcholech čtyřstěnu [29, 30]. Silikáty je možné dělit do několika skupin podle strukturního uspořádání a podle sdílení určitého počtu kyslíkových atomů v základních silikátových jednotkách. Standardně se uvádí dělení na nesilikáty (křemíkové tetraedry pouze s nesdílenými atomy kyslíku), sorosilikáty (dvojice tetraedrů s jedním sdíleným atomem kyslíku a samotné tetraedry), cyklosilikáty (tetraedry vzájemně propojené do kruhů), inosilikáty (tetraedry propojené do velmi dlouhých řetězců), fylosilikáty (trojice sdílených atomů kyslíku, vznik plošné struktury) a tektosilikáty (všechny atomy kyslíku sdílené, vznik provázané prostorové struktury) [30].

V rámci této práce jsou důležité fylosilikáty (*phyllosilicates*), které sdílejí tři atomy kyslíku v každém tetraedru a vytváří tak vrstevnaté struktury. Existují planární fylosilikáty s rovinnou strukturou a neplanární fylosilikáty s modulovanou nebo výrazněji prostorově deformovanou (např. spirálovitě stočenou) strukturou [29]. Pro získání lepší prostorové představy je možné uvést, že jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje kolmo k rovině tetraedrů (u planárních fylosilikátů na libovolnou stranu) [29].

¹¹ *Plasticita* znamená v daném kontextu materiálou vlastnost, která umožňuje tvarování materiálu (jílu) při určitém tlaku bez prasknutí a při zachování docíleného tvaru po ukončení působení tlaku [26].

Do skupiny fylosilikátů se dle literatury [27, 31-33] řadí montmorillonite (MMT nebo Mt), halloysit, flogopit, muskovit, chryzotil, mastek, kaolinit a mnoho dalších minerálů.



Obr. 2.2: Znázornění základních jednotek aluminosilikátů:
a) křemíko-kyslíkové tetraedry, b) hliníko-kyslíkové oktaedry.

Dále popisované fylosilikáty, nazývané rovněž aluminosilikáty (*aluminosilicates*), jsou tvořeny nejen prostorovými strukturami z tetraedrů s centrálními křemíkovými kationty (tetraedrickými sítěmi), ale též prostorovými strukturami nazývanými oktaedrické sítě, které jsou tvořené oktaedry primárně s centrálním hliníkovým kationtem Al^{3+} [29], viz Obr. 2.2b. V základních útvarech aluminosilikátů jsou tetraedrické a oktaedrické sítě díky sdílení aniontů (kyslíkových) propojovány (kombinovány) a vznikají tak aluminosilikátové strukturní vrstvy. Mezi těmito vrstvami vznikají mezivrstvy, v jejichž prostoru se mohou vytvářet např. vodíkové vazby představující slabé spojení jednotlivých vrstev nebo zde mohou být přítomné skupiny kationtů např. draslíku, vápníku, sodíku. Některé centrální kationty tetraedrů a oktaedrů mohou být substituovány jinými kationty (např. Fe^{3+} , Mg^{2+}) a celková struktura vazeb mezi tetraedrickými a oktaedrickými sítěmi může být relativně složitá (popsáno např. v literatuře [27, 29, 31]). Ze všech aluminosilikátů, které mohou být po optimálním zpracování teoreticky využité jako plnivo v polymerních materiálech, se v této práci věnuje pozornost především tubulárnímu halloysitu (jen v rámci srovnání je dále zmíněn např. i montmorillonite). Struktura, vlastnosti a možnosti využití tubulárního halloysitu jsou detailněji popsány v samostatné kapitola 2.3.

2.2.2 Retardéry hoření

Retardéry hoření jsou do polymerních materiálů začleňovány kvůli zvýšení odolnosti výsledného materiálu proti vznícení a v případě, kdy již ke vznícení dojde, je úkolem retardérů hoření zpomalovat šíření plamene, snižovat množství uvolňované tepelné energie a případně také omezovat produkci nebezpečných produktů hoření [13]. Obecně lze

definovat čtyři fáze procesu spalování (úplné degradace) materiálu, kdy se konkrétně jedná o ohřev, pyrolýzu, vznícení a šíření plamene [13]. Jednotlivé retardéry hoření se mohou odlišovat principem účinkování. Mezi hlavní principy účinkování patří snížení koncentrace uhlovodíkových sekvencí zředěním polymeru, snížení koncentrace kyslíku nebo omezení jeho přístup k polymeru, snížení koncentrace hořlavých monomerů vznikajících depolymerizací, snížení množství tepla v prostoru, kde dochází k hoření, šíření řetězových reakcí snižováním množství atomárního kyslíku a aktivních radikálů a např. také využití specifického *intumescentního*¹² chování některých retardérů hoření [13, 20, 34].

Dle uvedených způsobů účinkování retardérů hoření lze rozdělit procesy probíhající při retardaci hoření na procesy vyvolané fyzikálním působením retardérů a na procesy chemického charakteru. Mezi fyzikální účinky retardérů hoření patří především působení chladicích a nehořlavých látek a poté vytváření prostorových bariér v objemu nebo na povrchu polymeru. K uvolňování chladicích a nehořlavých látek dochází při endotermních reakcích (dehydroxylace, dekarboxylace, dehydrochlorace) vhodných materiálů zahřátých nad určitou teplotu. Za retardéry hoření s fyzikálními účinky lze považovat např. jíly a aditiva na bázi hydroxidů kovů, mezi které patří hydroxid hlinitý (aluminiumtrihydrát – ATH) či hydroxid hořečnatý (magnesiumdihydrát – MDH) [18]. Chemickými účinky retardérů je především jejich aktivování jako zachytávačů volných radikálů při exotermní reakci (s radikálovým mechanismem) a iniciování řetězových reakcí a sít'ování [18].

Také lze kategorizovat retardéry hoření čistě na základě chemického složení. Takto lze dle [35] provést dělení na halogenové retardéry (brómované a chlorované látky), fosforové retardéry (červený fosfor), silikonové retardéry, retardéry na bázi anorganických plniv (hydroxidy kovů, jílové minerály) a dusíkaté retardéry (melamin). Podrobnější informace o retardaci hoření a konkrétních retardérech hoření uvádí zdroje [15, 18, 36, 37].

V rámci této práce je důležité věnovat pozornost především retardérům hoření na bázi jílových minerálů (jílovým plnivům s oheň retardačními vlastnostmi), mezi které patří též tubulární halloysit, jehož využití v kompozitech s PE je hlavním tématem předkládané práce. Stále se nejedná o běžné retardéry hoření, ale jejich využívání se stále rozvíjí. O potenciálu využití jílu při retardaci hoření polymerů pojednává např. literatura [39]. Jak

¹² *Intumescentní* (bobtnající) retardéry hoření (*intumescent flame retardants*) účinkují tak, že při vystavení vysoké teplotě významně zvětší svůj objem. V případě, kdy hoří vrstva z materiálu s intumescentním chováním, se z této vrstvy stane účinná izolační bariéra, která lépe odolává erozi hořením. Bobtnající retardéry hoření jsou založeny např. na oxidu antimonitém nebo častěji na expandovatelném grafitu [38], při jehož hoření dochází k tvorbě porézní pěnové uhlíkové hmoty s výrazným bariérovým efektem [36].

již bylo naznačeno, tak jíly přispívají k retardaci hoření endotermní reakcí (uvolňováním strukturně vázané vody) v určitém teplotním intervalu a vytvořením bariérového efektu při šíření oxidačního činidla a produktů hoření polymerem (podrobněji viz [39]).

2.2.3 Zpracovatelská aditiva

Podle dělení aditiv uvedeného na Obr. 2.1 se mezi zpracovatelská aditiva řadí maziva, která v případě termoplastů usnadňují zpracování především snížením viskozity taveniny (vnitřní účinek maziv) a změnou adheze povrchu polymerního materiálu (vnější účinek maziv). Snížení viskozity přispívá ke snížení množství tepla vyvíjeného při zpracování a změna adheze povrchu umožňuje lepší oddělení materiálu od částí zpracovatelského stroje, s kterými přijde materiál do přímého kontaktu [9]. Mezi maziva patří např. parafíny, vosky na bázi syntetických esterů, polyethylenu nebo etylen-vinylacetátu, mastné kyseliny a jejich deriváty [9]. S mazivy (s vnějším účinkem) poměrně úzce souvisí aplikace separačních činidel, jejichž účelem je co nejnějněji oddělit polymerní materiál od tvarovacího přípravku (formy). Separační činidla jsou tak využívána především při zpracování vstřikováním či lisováním a jsou reprezentovány silikonovými oleji nebo nátěrovými hmotami na bázi polytetrafluorethylenu (PTFE) [9].

Poměrně často využívanými zpracovatelskými přísadami jsou změkčovadla, která se využívají především při zpracování kaučuků, ale mohou se přidávat také do termoplastů především kvůli snížení teploty skelného přechodu (amorfní fáze) a snížení viskozity polymeru [6, 9]. Pro dosažení dostatečné účinnosti je potřeba, aby změkčovadlo proniklo mezi makromolekulární řetězce základního polymeru (působilo jako rozpouštědlo). V případě nepolárních semikrystalických polymerů (např. polyolefinů) se změkčovadla téměř nepoužívají, protože síly působící mezi molekulami a zajišťující krystalizaci jsou zde tak velké, že při krystalizaci polymeru z taveniny probíhá vylučování změkčovadla [6]. Pro polární polymery se používají např. estery dikarboxylových kyselin [6]. V případě provádění kopolymerizace nebo přidání určitých aditiv (především plniv) do polymerního materiálu jsou používány také další aditiva jako např. kompatibilizátory (*compatibilizers*) a surfaktanty, které zajišťují lepší provázání jednotlivých složek [19]. V neposlední řadě lze zmínit aditiva zlepšující kvalitu povrchu (minimalizující šupinatost) polymerů zpracovávaných např. extruzí [19].

2.2.4 Antidegradanty a stabilizátory

Mezi antidegradanty a stabilizátory lze zařadit aditiva, která mají přímou vazbu na změnu degradačních procesů v polymerech vznikem chemických reakcí. Antidegradanty a stabilizátory jsou aditiva zabraňující chemické degradaci způsobené řadou vnějších faktorů, mezi které patří především působení slunečního záření (včetně ultrafialového záření), tepelné namáhání, přítomnost atmosférického kyslíku, ozonu či jiné chemické látky [17]. Označení antidegradanty se obecně volí pro aditiva, jejichž působení po přidání do polymeru je dlouhodobé [17]. Vůči antidegradantům se často vymezují tepelné stabilizátory, u kterých je vyžadována především krátkodobá účinnost při zpracování (při tavení) polymeru, kdy zabráňují rychlé tepelně indukované degradaci (odštěpování chlorovodíku u polyvinylchloridu) [17]. Mezi tepelné stabilizátory patří hlavně chemické sloučeniny na bázi solí anorganických a organických kyselin s obsahem kationtů např. olova, stroncia, zinku, hořčíku nebo lithia, dále i organocínicité stabilizátory či organické sloučeniny na bázi močoviny [6, 9]. Při přístupu oxidačního činidla je funkce tepelných stabilizátorů úzce propojena s funkcí antioxidantů (uvedených mezi antidegradanty).

Ze skupiny dlouhodobě účinkujících antidegradantů je vhodné zmínit především antioxidanty a prostředky ochrany před ultrafialovým (*ultraviolet* – UV) zářením neboli UV stabilizátory (někdy také světelné stabilizátory [9]). Antioxidanty lze rozdělit podle mechanismu narušení degradačního procesu, představujícího řetězovou oxidační reakci, do dvou základních skupin. Do první skupiny patří tzv. primární antioxidanty zastoupené látkami zachytávajícími volné radikály (*free-radical scavengers*) [36, 40]. Ve druhé skupině jsou zařazeny tzv. sekundární antioxidanty schopné rozkládat hydroperoxydy (*hydroperoxide decomposers*) [36, 40].

Primární antioxidanty zpomalují (přerušují) oxidaci díky reakcím s volnými (peroxy) radikály a jedná se především o stericky (prostorově) stíněné fenoly a aminy (sekundární aromatické a stericky stíněné). Konkrétně stíněné fenoly jsou schopné deaktivovat radikály v širokém teplotním intervalu (cca od 0 °C až do 300 °C) [41]. Mezi antioxidanty schopné rozkládat hydroperoxydy patří sloučeniny obsahující síru (thioly a sulfidy) a estery kyseliny fosforité (fosfity, *phosphites*), které lze díky jejich schopnosti reagovat v teplotním intervalu cca od 150 °C do 300 °C [41] využít jako stabilizátory při zpracování polymerů (*processing stabilizers*) [9, 36, 42]. Pro co nejlepší ochranu před oxidační degradací (termo-oxidací) se často využívají současně primární i sekundární antioxidanty. Např. přímo pro nízkohustotní polyethylen (LDPE), který se využívá při výrobě izolačních vrstev

silových kabelů, je dle literatury [43] vhodné použít antioxidant zařazený do skupiny stíněných fenolů s chemickým názvem Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) s často používaným obchodním označením Irganox 1010.

Stejně jako při tlumení oxidace (termo-oxidace), tak i v případě působení světelného záření (foto-oxidace) je vhodné kombinovat více látek s rozdílným účinkem na degradační procesy. Primárně využívané světelné stabilizátory jsou jednoduché stínící látky (saze, uhličitán vápenatý, oxid titaničitý), které nepropouští UV záření, a absorbéry UV záření (deriváty benzofenonu a benzotriazolu), které pohlcují záření rychleji než polymer a přeměňují jej na záření s menší energií (např. infračervené záření), které již nezpůsobuje foto-oxidační degradaci polymeru [1, 42]. Pro tlumení foto-oxidace se dále používají tzv. deaktivátory (*quenchers*), kterými jsou např. niklové stabilizátory [40] zprostředkovávající určitou výměnu energie v oxidačním procesu a jednoduše řečeno navracející excitované molekuly do stabilního stavu [36]. Poslední skupinou látek využívaných při utlumování foto-oxidace jsou určité zachytávače volných radikálů, mezi které patří stericky stíněné aminy (*hindered amines light stabilizers*) [41, 42]. Další informace o antioxidantech a stabilizátorech jako o důležitých aditivech, které umožňují prodloužit životnost polymerů, uvádí např. literární zdroje [36, 42, 43].

2.3 Tubulární halloysit

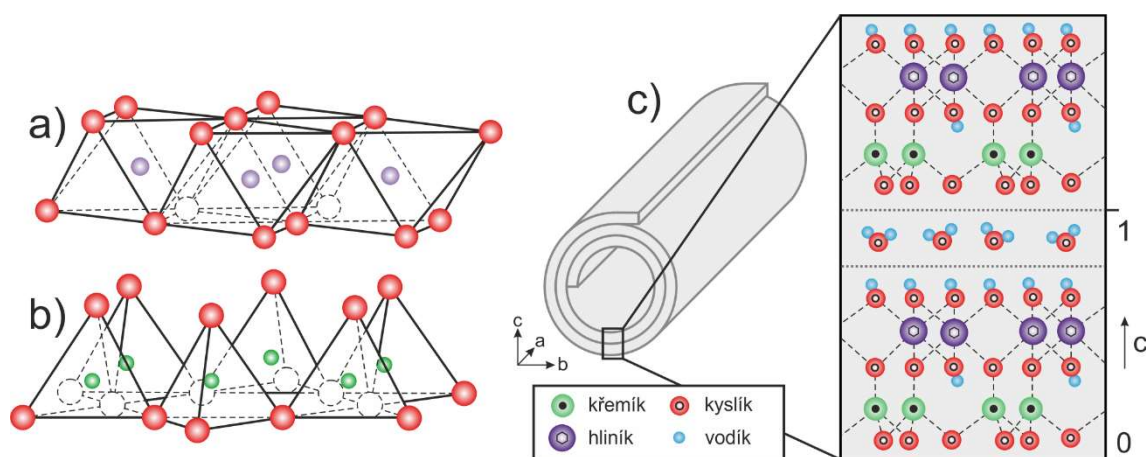
Halloysit je zástupcem skupiny jílových minerálů a lze jej na základě výše uvedených informací dále zařadit do podskupin fylosilikátů a aluminosilikátů. Jedná se o minerál, který lze považovat za horninotvorný [28] vyskytující se v přírodě v několika strukturně odlišných formách (s odlišnou morfologií), podrobně viz článek [44]. Běžně se uvádí, že halloysit se vyskytuje v planární formě (velmi podobné kaolinitu) nebo v tubulární (neplanární) formě [27, 29], která je předmětem výzkumu prezentovaného v této práci. *Halloysit v tubulární formě*¹³, jehož základní částice představují duté válcové útvary označované jako nanotrubičky, je v této práci nazýván tubulárním halloysitem a je pro něj zvolena zkratka HNT. Tubulární halloysit je díky svému chemickému složení a výjimečné struktuře materiálem využitelným v mnoha průmyslových aplikacích. Konkrétně nachází HNT uplatnění např. jako plnivo polymerních kompozitů, které je použitelné i bez nutnosti náročného zpracování po jeho vytěžení. Tubulární halloysit však může být také mnoha

¹³ *Halloysit v tubulární formě* je často i v literárních zdrojích psaných česky nazýván *halloysite nanotubes*, případně halloysit nanotrubičky. Z názvu *halloysite nanotubes* vychází i zkratka HNT (případně HNTs). Pro blíže nespecifikovaný halloysit nebo i halloysit nanotrubičky se používá také zkratka Hal.

způsoby dále zpracováván, aby bylo dosaženo co nejlepších vlastností pro konkrétní aplikaci (viz dále). Kromě aplikace HNT v kompozitech ve funkci standardního plniva je za významné považováno také využití nanotrubiček halloysitu jako nosičů řady účinných látek. V technické praxi se jeví jako perspektivní možnost zapouzdřit v nanotrubičkách rozptýlených v polymeru další aditiva tak, aby se uvolňovala postupně nebo až při určitém podnětu (např. realizace *self-healing* materiálů). Ve farmaceutickém průmyslu je možná aplikace nanotrubiček halloysitu jako nosičů léčiv. Další informace o struktuře HNT, jeho získávání a o jeho důležitých materiálových vlastnostech jsou uvedeny v následujícím textu.

2.3.1 Struktura tubulárního halloysitu

Halloysit s tubulární strukturou představuje minerál se *strukturní vrstvou*¹⁴ typu 1:1, dioktaedrickou *konfigurací*¹⁵ a s mezivrstvou, která může být vyplněna molekulami slabě vázané vody [27]. Názorné zobrazení struktury HNT ukazuje Obr. 2.3, přičemž Obr. 2.3a znázorňuje prostorovou síť tetraedrů s centrálním atomem hliníku a Obr. 2.3b představuje prostorovou síť oktaedrů standardně s centrálním atomem křemíku [31, 45]. Spojením tetraedrické a oktaedrické sítě vzniká základní aluminosilikátová vrstva. Idealizované zobrazení jedné částice (nanotrubičky) tubulárního halloysitu společně s řezem částicí vedeným v rovině kolmé k její ose uvádí Obr. 2.3c [46, 47]. Samostatná tetraedrická a oktaedrická síť zobrazená v rovině rovnoběžné s osou nanotrubičky je na Obr. 2.4 [48, 49].

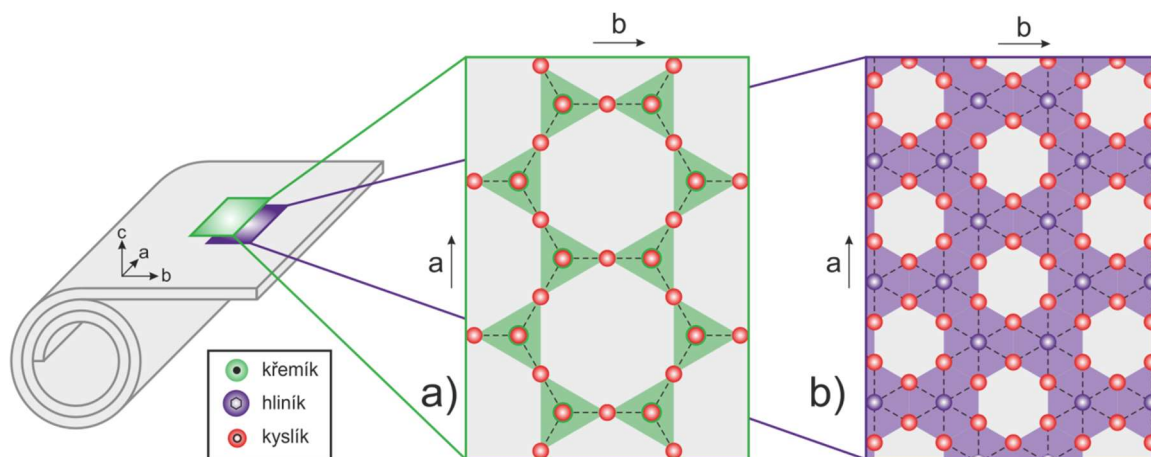


Obr. 2.3: Názorná zobrazení chemické struktury HNT: a) prostorové znázornění tetraedrické sítě, b) prostorové znázornění oktaedrické sítě, c) struktura HNT v rovině kolmé na osu částice HNT.

¹⁴ *Strukturní vrstvy* zmiňovaných aluminosilikátů mohou být dvojího typu. Vrstva typu 1:1 představuje spojení jedné tetraedrické a jedné oktaedrické sítě. Vrstva typu 1:2 je spojením jedné oktaedrické sítě a dvou tetraedrických sítí, které oktaedrickou síť uzavírají do sendvičové struktury a vykazují opačnou polaritu.

¹⁵ Dle *konfigurace* může být oktaedrická síť dioktaedrická nebo trioktaedrická. Trioktaedrická je taková oktaedrická síť, ve které jsou všechny oktaedrické pozice obsazeny kationty. Dioktaedrická síť vykazuje určitou neobsazenost (obsazeny čtyři z šesti pozic a dvě vakance) [27, 29].

Chemický vzorec halloysitu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde n vyjadřuje úroveň hydratace, tedy začlenění molekul vody ve struktuře nanotrubiček [27]. V případě přítomnosti vody v mezivrstvách je v chemickém vzorci $n = 2$ (hydratovaný halloysit, 10Å) a po dehydrataci struktury je $n = 0$ (úplně dehydratovaný halloysit, 7Å). Uváděné označení 10Å, respektive 7Å, reprezentuje tloušťku jedné základní aluminosilikátové vrstvy společně s mezivrstvou (tloušťka přibližně 1 nm, respektive přibližně 0,7 nm). V grafické interpretaci struktury HNT na Obr. 2.3c je zmiňovaná tloušťka vrstvy znázorněna ve směru osy c .



Obr. 2.4: Schematické znázornění chemické struktury HNT v rovinách rovnoběžných s osou částice HNT: a) tetraedrická síť, b) oktaedrická síť.

2.3.2 Získávání tubulárního halloysitu

Tubulární halloysit je minerál, který vznikl v zemské kůře přirozenými procesy, mezi které patří především *hydrotermální alterace*¹⁶ [45] a zvětrávání. Při hydrotermální alteraci vznikají společně s tubulárním halloysitem standardně i další minerály. Proto se HNT velmi často vyskytuje ve společných ložiscích například s těmito minerály: alunit, kaolinit, gibbsit a křemen [45].¹⁷ Při chemické analýze složení¹⁸ vytěženého HNT je často zjištěna přítomnost malého množství řady oxidů, které přímo nesouvisí s chemickou strukturou čistého HNT (např. oxid železitý, oxid hořečnatý a oxid titaničitý) [45, 50]. Průměrné

¹⁶ *Hydrotermální alterace* (*hydrothermal alteration*) je proces, při kterém vznikají minerály přeměnami již existujících hornin v zemské kůře při určitém tlaku a teplotě. Přeměny hornin jsou způsobené kontaktem s hydrotermálními vodnými roztoky, které vznikají např. při krystalizaci magmatu a vzniku vyvěřelých hornin. Chemické složení a strukturu alterací vznikajících minerálů udává hlavně působící tlak, teplota (od desítek až do několika set stupňů Celsia) a chemické složení hydrotermálního roztoku i původní horniny [55]. Podrobně je hydrotermální alterace řešena v [56] a graficky je tento proces tvorby HNT znázorněn v [57].

¹⁷ Přítomnost dalších minerálů (nečistot) ve vzorku se běžně zjišťuje rentgenovou difrakční analýzou [50].

¹⁸ Chemickou analýzou složení je v tomto případě myšlena rentgenová fluorescenční analýza, při které je analyzovaný vzorek vystaven teplotě přes 1000 °C a následně je zjišťována přítomnost jednotlivých oxidů. Při analýze detekované oxidy mají souvislost s kovovými ionty v základním materiálu. Základní strukturu HNT při rentgenové fluorescenční analýze reprezentují oxid křemičitý a oxid hlinitý [50].

procentní zastoupení HNT ve vytěženém materiálu se může i výrazně lišit v závislosti na geografické poloze těženého ložiska. Na světě existuje relativně hodně míst, kde byl dosud tubulární halloysit objeven. Významná místa výskytu HNT se nachází např. ve Spojených státech amerických (Dragon Mine ve státě Utah), v Číně (provincie Guangxi), na Novém Zélandu (lokalita Matauri Bay), v Austrálii (lokalita Camel Lake) či v Turecku (provincie Balıkesir) [45, 51]. HNT se nachází v menší míře i v Evropě, kde je významnou lokalitou s průmyslovou těžbou Dumino Mine v Polsku [52] a mezi méně významné naleziště HNT patří např. také lokalita Biela hora poblíž města Michalovce na Slovensku [53, 54].

V souvislosti s lokalitou výskytu HNT se i velmi výrazně odlišují rozměry jednotlivých nanotrubiček, které mohou ovlivnit využitelnost HNT z dané lokality pro konkrétní aplikaci. Na základě článku [50] lze uvést, že nanotrubičky halloysitu (souhrn z několika lokalit) mají délku v intervalu od 200 nm až do 5 μm , vnější průměr od 20 do 200 nm a vnitřní průměr od 5 do 70 nm. Pro každou lokalitu výskytu je typický jiný poměr rozměrů (průměru a délky) nanotrubiček a odlišná distribuce rozměrů (např. kvůli většímu sklonu k lámání dlouhých nanotrubiček). V závislosti na lokalitě těžby se HNT odlišuje též zastoupením hydratovaného a dehydratovaného typu. Dehydratovaný typ HNT převládá v ložiscích umístěných blízko zemskému povrchu, a naopak hydratovaný halloysit se častěji nachází ve větších hloubkách pod povrchem země [51]. *Dehydratace tubulárního halloysitu* (přechod z typu 10Å na typ 7Å)¹⁹ související s nevratnou změnou struktury je důležitým tématem, kterému se věnuje řada publikací [44, 45, 58, 59] a např. dle [59] je úplně dehydratovaná forma HNT jediná stabilní.

Průmyslovému využití HNT standardně předchází jeho čištění (*purification*) vedoucí k odstranění co největšího podílu ostatních minerálů a kovových iontů a k rozrušení přirozeně vzniklých aglomerátů (separování jednotlivých nanotrubiček). Využívají se postupy čištění začleňující např. drcení, prosévání, filtrování, propírání v různých roztocích a sušení. Postupy čištění popisované v [60] začleňující primárně procesy rozptýlení částic v roztoku (*dispersion*), odstředování (*centrifugation*) a sušení (*drying*). Rozptýlení částic může být realizováno např. ve vodném roztoku s 10 hm% HNT (vytěženého prachu) při

¹⁹ *Dehydratace HNT* ve smyslu přechodu z typu 10Å na typ 7Å znamená změnu struktury reprezentovanou zánikem definované mezivrstvy zaplněné molekulami vody dle [58]. Při ztrátě molekul vody v mezivrstvě dojde ke ztrátě přitažlivých sil mezi vrstvami a k rozvolnění celé struktury. Kromě této nevratné dehydratace probíhají v souvislosti s přítomností molekul vody v okolí také děje, které jsou vratné (reverzibilní). Jedná se o absorbování molekul vody z okolí v určitém objemu nanotrubiček halloysitu a následné odstranění vody vysušením. Absorbovaná voda nemění strukturu HNT a neprojevuje se tak posunem pásu ve výsledcích rentgenové difraktometrie jako v případě přechodu HNT z typu 10Å na typ 7Å [45]. Absorbovaná voda však může i výrazně ovlivnit chování HNT při jeho využití (např. ve funkci plniva v kompozitech).

teplotě 60 °C a při stálém míchání po dobu 12 h [61]. Po čištění vytěženého tubulárního halloysitu může následovat jeho *modifikace*²⁰ vedoucí ke zlepšení určitých materiálových vlastností podstatných pro konkrétní aplikaci (některé modifikace HNT viz kap. 2.4.1).

2.3.3 Klíčové materiálové parametry tubulárního halloysitu

Materiálové parametry, které lze považovat za klíčové, se liší v závislosti na konkrétní aplikaci. V souvislosti s výše uvedeným popisem nanotrubiček halloysitu lze obecně odlišit aplikace vyžadující charakterizaci primárně celkového vnitřního prostoru nanotrubiček včetně znalosti vlastností vnitřního povrchu a aplikace, pro které je důležité znát hlavně vlastnosti vnějšího povrchu HNT. Charakterizace vnitřního prostoru (dutiny) nanotrubiček je velmi důležitá v případě využití nanotrubiček halloysitu jako nosiče účinných látek. Naopak při začleňování HNT do polymeru je důležitý především vnější povrch, který představuje největší styčnou plochu s polymerem. Interakce HNT (případně libovolného plniva) s polymerem je založen na působení povrchových sil a tendenci ke vzniku chemických vazeb mezi polymerem a plnivem. Vznikající interakce HNT a polymeru výrazně ovlivňuje vznik povrchového elektrického náboje, jehož velikost a polarita je dána již samotnou chemickou strukturou částic plniva (polárnost vazeb závislá na vztazích vazebných elektronů). Pro charakterizaci povrchu materiálu z hlediska polarity se často využívá parametr nazývaný *zeta potenciál*²¹ (náhrada velmi komplikovaně určovaného povrchového náboje). Dle [62] dosahuje celkový zeta potenciál HNT při pH vyšším než 6 hodnoty nižší než -50 mV a pro hodnoty pH nižší než 2,4 je zjištěný zeta potenciál kladný. Bližší informace o zeta potenciálu v závislosti na hodnotě pH uvádí ([47] str. 72). Vysoký zeta potenciál je známkou stability koloidního roztoku [62]. Zeta potenciál na vnitřním povrchu odpovídá potenciálu oxidu křemičitého (SiO₂), je tedy kladný, a potenciál na

²⁰ *Modifikace* tubulárního halloysitu (i jiného plniva) představuje v rámci této práce, bez uvedení bližší specifikace, veškeré záměrně provedené změny základní struktury částic plniva včetně změn způsobených interakcí plniva s různými chemickými látkami (modifikátory), které i výrazně mění vlastnosti částic plniva. Modifikací je tak myšlena i funkcionalizace, která je velmi často povrchová a např. v případě využití plniva v kompozitech má za cíl zajistit co nejlepší dispergaci a provázání částic plniva v polymerní matici [60].

²¹ *Zeta potenciál*, také ζ potenciál, (jednotka mV) [63-66] je elektrokinetický potenciál stanovený v rámci Sternovy teorie, která řeší problematiku elektrické dvojvrstvy (*electric double layer*) vznikající na rozhraní kapaliny (roztoku) a elektricky nabitě struktury z pevné látky (částice rozptýlené v roztoku nebo stacionární vzorek v kontaktu s roztokem). Zeta potenciál je definován jako potenciál na skluzové rovině Sternovy vrstvy. Hodnota zeta potenciálu je tak prakticky měřena mezi vzdáleným objemem roztoku a hraniční vrstvou iontů roztoku pevně spojených s pohyblivou částicí či stacionárním vzorkem. Skluzová vrstva se nachází běžně jen několik desetin nanometrů od povrchu struktury z pevné látky a zeta potenciál tak lze považovat za měřítko náboje na povrchu částice nebo nepohyblivého vzorku. Hodnota zeta potenciálu závisí na charakteru roztoku (koncentraci iontů) použitého při měření a standardně je vztažena k hodnotě pH. Velmi často využívanou technikou měření zeta potenciálu (primárně pohyblivých částic) je elektroforéza.

vnějším povrchu odpovídá oxidu hlinitému (Al_2O_3) a je tedy záporný. Dle [62] se potenciál experimentálně zjištěný pro HNT přibližuje potenciálu oxidu křemičitého a prosazuje se tak vnější povrch. Dle [67] je průběh zeta potenciálu HNT v závislosti na pH více vzdálen od průběhu pro oxid křemičitý, což svědčí o větší přístupnosti vnitřní struktury (zlomy a další defekty struktury) u daného vzorku (zeta potenciál pro pH 6 je vyšší než -20 mV). Do vnitřního prostoru nanotrubiček se tak snadno absorbují záporně nabitě částice.

Důležitou materiálovou charakteristikou určující povahu interakce povrchu materiálu s vodou aplikovanou na povrch daného materiálu je hydrofobicita (*hydrophobicity*). Tato charakteristika představuje zjednodušeně míru odpuzování vody od povrchu vzorku daného materiálu.²² Kvůli odlišné chemické struktuře vnějšího a vnitřního povrchu nanotrubiček halloysitu se liší i hydrofobicita těchto povrchů. Vnitřní povrch nanotrubičky halloysitu a také oblasti se strukturními defekty kdekoli na nanotrubičce vykazují nízkou hydrofobicitu (přítomnost hydroxylových skupin, polární povrch). Vnější neutrální povrch vykazuje naopak vyšší hydrofobicitu (přítomnost siloxanových skupin, nepolární povrch, netvoří se vodíkové můstky s molekulami vody). Kvantitativně se hydrofobicita standardně určuje pomocí *kontaktního úhlu*²³ [45]. Kontaktní úhel vrstvy HNT (objemový materiál) bez chemické modifikace se pohybuje do 10° a analyzovaný povrch je tedy hydrofilní. Při použití specifické chemické modifikace primárně vnějšího povrchu lze dosáhnout výrazně vyšší hydrofobicity HNT (kontaktní úhel i přes 100°) [45].

Pro jednotlivé nanotrubičky halloysitu je v současné době možné určovat i mechanické vlastnosti a zjišťovat tak, jaký by mohl být teoretický dopad začlenění nanotrubiček HNT na mechanické vlastnosti výsledných kompozitů (nejen s polymerní maticí) při dokonalém rozptýlení částic a jejich provázání s maticí. Např. v článku [68] je řešena problematika určování modulu pružnosti (Youngův modul) na základě ohybové zkoušky nanotrubičky halloysitu. Na základě měření publikovaných právě v článku [68] byla stanovena hodnota modulu pružnosti 130 ± 24 GPa, přičemž bylo zjištěno, že velikost modulu pružnosti je závislá na vnitřním a vnějším průměru nanotrubičky. S rostoucím průměrem nanotrubičky

²² Opakem hydrofobicity je hydrofilita (*hydrophilicity*), která představuje zjednodušeně míru přitažlivosti povrchu materiálu a povrchu aplikované vody. Úroveň hydrofobicity/hydrofility závisí na velikosti energií mezi povrchem hodnoceného materiálu, kapkou vody a okolním plynným prostředím (tři rozhraní).

²³ **Kontaktní úhel** (úhel smáčení) u práškového materiálu (HNT) se měří jako vnitřní úhel mezi povrchem vrstvy materiálů a okrajem aplikované kapky vody o určitém objemu. Kapka vody je umístěna na vrstvě slisovaného práškového materiálu nanoseného na křemíkové destičce potřeně speciální pastou s vysokou adhezí [45]. V případě naměření kontaktního úhlu většího než 90° (a menší než 180°) je povrch hydrofobní (obecně nesmáčivý) a při naměření úhlu menšího než 90° se jedná o povrch hydrofilní (obecně smáčivý).

se zvyšuje pravděpodobnost výskytu strukturních defektů. Také je zajímavé zjištění určité flexibility nanotubiček halloysitu, které lze bez výskytu nevratné deformace ohnout o úhel přibližně 5° a k jejichž kompletní deformaci dochází až při ohybu o přibližně 90° [68]. Komplexní souhrn poznatků o parametrech (včetně již zmíněného modulu pružnosti), které charakterizují mechanické vlastnosti HNT, uvádí kniha ([45] kapitola věnovaná fyzikálně-chemickým vlastnostem HNT).

2.4 Perspektivní polymerní kompozity s halloysitem

Tubulární halloysit je možné využít ve funkci plniva v mnoha i velmi odlišných typech kompozitů s polymerní matricí. Na základě rešeršní činnosti bylo zjištěno, že byly prováděny rozsáhlé experimenty se začleňováním HNT především do termoplastů, ale stále častěji se vyskytují i aplikace HNT v kompozitech s matricí z reaktoplastů nebo elastomerů. Ze skupiny termoplastů již byly pro výrobu kompozitů s HNT využity např. tyto polymery: PE [69], poly(vinylchlorid) [70], ethylen-vinylacetát [71], polypropylen (PP) [54, 72], polyamid (PA) [73], poly(ethylen-tereftalát) (PET) [74], PTFE [75], polymer na bázi kyseliny polymléčné [76] a polyethersulfon [77]. Ze skupiny reaktoplastů jsou v souvislosti s využitím HNT uváděny hlavně epoxidové pryskyřice [78] a nenasycené polyesterové pryskyřice [79]. Mezi elastomery použité pro přípravu kompozitů s obsahem tubulárního halloysitu patří např. styren-butadienový kaučuk [80], silikonový kaučuk [81] či ethylen-propylen-dienový kaučuk [82].

Rostoucí zájem o polymerní kompozity s halloysitem lze podložit provedenou rešerší v databázi Scopus²⁴. Přibližně v průběhu posledních deseti let získává problematika polymerních kompozitů s HNT jednoznačně na významu a stále častěji jsou řešeny reálné průmyslové aplikace vyvíjených kompozitů. Vzhledem k rychlému pokroku v poznání

²⁴ Pro samotný termín *Halloysite* (vyhledávání v oblasti *Article title, Abstract, Keywords*) bylo ke dni 17. 2. 2019 nalezeno 3377 záznamů, přičemž do roku 2010 nevzniklo více než sto publikací za rok. Od roku 2011 počet publikací týkajících se halloysitu výrazně roste a v roce 2018 vzniklo více než 400 publikací s výskytem termínu *Halloysite*. Autoři s největším počtem publikací týkajících se halloysitu pochází z Itálie (např. Giuseppe Lazzara), Ruska (např. Yuri Lvov), Číny (např. Demin Jia), Malajsie (např. Hanafi Ismail) nebo z Austrálie (G. Jock Churchman). Po zadání termínu *Halloysite nanotubes* se statistiky příliš nezmění (kromě poklesu počtu záznamů). Při zadání kombinace termínů *Halloysite* a *Composite* dojde k vyhledání 764 záznamů, přičemž významnější výskyt publikací na toto téma je přibližně od roku 2011 (více než 40 publikací ročně). Na základě vyhledání kombinace termínů *Halloysite* a *Polyethylene* bylo nalezeno celkem jen 95 záznamů, přičemž nejvíce záznamů bylo nalezeno pro rok 2018 (28 publikací). Poměrně zajímavé je ještě výsledkem vyhledávání kombinace termínů *Halloysite* a *Flame*, kdy bylo nalezeno celkem 94 záznamů, z toho 71 záznamů pro období od roku 2014. Při porovnání počtu záznamů pro halloysit a častěji využívaný jílový minerál MMT představuje počet publikací o halloysitu přibližně 13 % publikací o MMT, přičemž počet publikací o MMT meziročně stagnuje či mírně klesá, ale počet publikací o halloysitu stále roste. Také bylo zjištěno, že halloysitu bylo věnováno celé číslo časopisu *Clay Minerals* (č. 3, sv. 51, 2016).

a využití zmiňovaných kompozitů existuje dosud jen poměrně málo literatury komplexně shrnující celou oblast polymerních kompozitů s HNT. Mezi důležitou souhrnnou literaturu patří především samostatné kapitoly v knihách o tubulárních minerálech (*Natural Mineral Nanotubes* [83] a *Nanosized Tubular Clay Minerals* [45]) a rozsáhlé články rešeršního charakteru [46, 61]. Dále např. článek [84] je obsáhlou rešerší týkající se termických a mechanických vlastností řady kompozitů s HNT (s matricí z PP, PA atd.).

2.4.1 Začleňování tubulárního halloysitu do polymeru

Základní postup začleňování HNT je obecně velmi jednoduchý a představuje pouze aplikaci přírodního HNT, který může být čištěný (viz kap. 2.3.2), do základního polymeru (směsi několika složek polymerního materiálu) při jeho výrobě nebo zpracování do podoby polotovaru i již finálního produktu. Ideální okamžik, v kterém je HNT k polymeru přidáno, závisí na konkrétním typu polymeru. HNT lze do polymeru obecně začlenit pomocí in-situ polymerace, lze využít roztokové postupy nebo postupy začlenění HNT do taveniny polymeru [61]. Při výrobě kompozitů s matricí z reaktoplastu (např. epoxidové pryskyřice) se HNT standardně přidává do nevytvrzeného systému, je provedeno víceřadové míchání a vakuování směsi a následuje vytvrzení. V případě kompozitů s matricí z polyethylenu se HNT standardně začleňuje do taveniny již vyrobeného PE. Při začleňování plniva do taveniny polymeru je důležitým parametrem *index toku taveniny*²⁵, který zjednodušeně charakterizuje viskozitu roztaveného polymeru.

Základní postup začleňování HNT do polymeru může však být zdokonalen přidáním kroku modifikace HNT. Cílem provedené modifikace je zajistit co nejvyšší kompatibilitu HNT a zvoleného polymeru. Kompatibilita ovlivněná primárně optimalizací povrchových vlastností nanotrubiček halloysitu (uvažována např. polárnost povrchů a povrchová napětí) se při následně vhodně nastaveném postupu zpracování kompozitu projeví co nejlepším oddělením jednotlivých nanotrubiček halloysitu a jejich rovnoměrným rozptýlením v celém objemu polymeru. Při navrhování vhodné modifikace se řeší problematika rozhraní mezi nanotrubičkami halloysitu, řetězci polymeru a případně dalšími aditivami [34]. Při vhodné volbě modifikace HNT může dojít při zpracování kompozitu i k přímému

²⁵ *Index toku taveniny* (*melt flow index*), případně tavný index (*melt index*), je materiálový parametr, který se často využívá v technické praxi při zpracování polymerů (termoplastů) v souvislosti s hodnocením viskozity taveniny. Index toku taveniny je definován jako: „*hmotnost materiálu, který proteče definovanou tryskou za 10 minut při daném zatížení pístu a dané teplotě*“ [85]. Běžné zatížení je 2,16 kg a testovací teplota je často 190 °C. Definovaný parametr, jehož jednotkou je g/10 min, se dle ČSN EN ISO 1133-1 (nebo ASTM D1238 a [86]) pojmenovává jako *Melt Mass-flow Rate* a obvykle se pro něj používá zkratka MFR.

chemickému provázání HNT s polymerem. Povrchová modifikace HNT se nazývá též jako funkcionalizace základní struktury HNT a představuje navázání rozličných organických látek na vnější i vnitřní povrch nanotrubiček. Základní dělení typů funkcionalizace je obecně na kovalentní a nekovalentní [61]. Při kovalentní funkcionalizaci probíhá navázání organické chemické látky na přístupné hydroxylové skupiny (primárně na vnitřním povrchu a v oblastech defektů struktury). Velmi rozšířeným typem kovalentní funkcionalizace je proces založený na reakci hydroxylových skupin se silanovými sloučeninami (*silane coupling*), při kterém se využívá např. organosilan s názvem 3-aminopropyltriethoxysilan [61]. Pro zvýšení četnosti hydroxylových skupin lze použít předběžnou úprava HNT např. peroxidem vodíku nebo hydroxidem sodným [45]. Mnoho dalších možností funkcionalizace HNT, které mohou být použitelné i pro zlepšení kompatibility polymeru a HNT při výrobě kompozitů uvádí kniha [45] v její 8. kapitole.

Z technologického hlediska lze postupy zpracování polymerních materiálů (včetně kompozitů začleňujících HNT) rozdělit primárně na postupy tvarování při zvýšeném tlaku (vytlačování, vstřikování, lisování, válcování, odstředivé lití a vyfukování) a postupy, které lze využít i při běžném tlaku (odlévání, vytváření povlaků a obrábění) [3]. Z uvedených tvarovacích postupů je pro výrobu elektroizolačních prvků (z termoplastů) často používána extruze (použita i při výrobě v rámci této práce navrhovaných materiálů), která představuje vytlačování pomocí šnekového vytlačovacího stroje neboli extrudéru. Existuje mnoho typů extrudérů, které se liší především provedením vytlačovacího ústrojí, jehož klíčovou částí je šroubovice (*extruder screw* [87]) běžně označovaná jako šnek. Lze se setkat s extrudéry s odlišným tvarem a rozměry šneku, s odlišným počtem použitých šneků (jednošnekové a dvoušnekové extrudéry), s odlišnou konstrukcí vytlačovací hlavy (přímé, nepřímé, šterbinové) atd. Vlastnosti polymerního materiálu po zpracování (tvarování) se mohou významně lišit v závislosti na konstrukci extrudéru (či jiného zpracovatelského zařízení), ale také podle nastavení vytlačovacího (obecně provozního) režimu, v rámci kterého se definuje např. teplotní profil, rychlost a směr otáčení šneků. Více informací o technologii zpracování polymerních materiálů s důrazem na extruzi je možné nalézt v [85, 87].

2.4.2 Kompozity z polyethylenu a tubulárního halloysitu

Kompozity tvořené polyethylenem a halloysitem v tubulární formě (dále označované jako PE/HNT) představují spojení polyethylenu (popis viz Příloha B) ve funkci matrice a tubulárního halloysitu ve funkci plniva. Za perspektivní elektroizolační materiály lze tyto kompozity označit díky spojení téměř nepolárního polymeru s výbornými dielektrickými

vlastnostmi a netoxického přírodního plniva se schopností účinně retardovat hoření kompozitu s polymerní matricí [88, 89]. Kompozity s polyethylenovou matricí a s plnivem tvořeným HNT jsou stále poměrně málo vyráběné a prakticky využívané a podrobněji se jim věnuje dosud jen málo informačních zdrojů (např. [69, 90, 91]). Některé články jsou zaměřeny konkrétně na tepelnou stabilitu a oheň retardaci polyethylenu podpořenou přidáním HNT (např. [89, 92, 93]). Mnohem častěji se lze stále setkat s kompozity s PE matricí obsahující jiné jílové minerály, především MMT (např. [94-96]). S ohledem na důležitost zlepšování tepelné odolnosti a oheň retardace jsou zajímavé i některé články (např. [39]), které jsou zaměřeny souhrnně na polymerní kompozity s MMT či podobnými jílovými minerály. Chování celé skupiny těchto kompozitů (včetně kompozitů tvořených PE a HNT) se totiž v některých ohledech dosti shoduje.

Na základě výsledků publikovaných v [9a] je však možné doplnit, že montmorillonite (s obchodním názvem Cloisite-20) vykazuje oproti HNT horší dielektrické vlastnosti a je tak pro aplikaci v elektroizolačních systémech méně vhodný.

Při navrhování nových kompozitních materiálů je velmi důležitá volba materiálů (uvažována matrice a částicové plnivo) s vlastnostmi výhodnými pro zamýšlenou aplikaci. Stejně tak je důležitá i správná volba technologie začleňování plniva do matrice a kvalita realizace procesu začleňování. V souvislosti s plánovaným využitím kompozitů PE/HNT v elektroizolačním systému kabelů (i v dalších aplikacích) je třeba věnovat pozornost také dielektrickým vlastnostem, které dosud nebyly v souvislosti s vyvíjenými kompozity řešeny. Právě dielektrické vlastnosti kompozitů významně závisí na technologii začlenění plniva, velikosti částic (agregátů a aglomerátů), jejich případné orientaci atd. Stejně jako dielektrické vlastnosti závisí na provedení začlenění plniva do polymeru též dosud nepříliš zmiňované mechanické vlastnosti, které se však obecně dle [45] přidáním HNT zlepšují.

Tubulární struktura HNT zaručuje menší kontaktní plochy, kterými se mohou dotýkat jednotlivé částice a u HNT je tak možné dosáhnout přirozeně lepšího rozptýlení částic než v případě běžných planárních jílových minerálů (montmorillonite) [45]. Kromě tvaru částic HNT způsobují jednodušší rozptýlení také slabé síly působící mezi jednotlivými nanotrubičkami (vodíkové můstky a van der Waalovy síly) oproti často iontovým vazbám mezi vrstvami planárních jílových minerálů (montmorillonitu) [45]. Jedinou nevýhodou při přípravě PE/HNT kompozitů je nepolární charakter PE, protože v souvislosti s tvorbou vodíkových vazeb vykazuje HNT lepší rozptýlení v polárních polymerech [45].

Dle základních poznatků o nehomogenních materiálových systémech [97] je možné předpokládat negativní vliv částic plniva rozptýleného v polymerní matici na dielektrické vlastnosti. Konkrétně lze očekávat např. pokles elektrické pevnosti, významnější sklon materiálu ke vzniku prostorového náboje a k šíření částečných výbojů. Šíření vnitřních částečných výbojů se projevuje vznikem vodivých cest v materiálu a jejich postupným větvením, které se označuje jako růst elektrického stromečku (stromečkování, *electrical treeing*) [98]. Současný výzkum kompozitů s polymerní maticí a s částicovými plnivými však ukazuje, že tomu takto nemusí být vždy.

Při využití plniv s velkými částicemi (řádově mikrometry až milimetry) a při vysoké nehomogenitě kompozitu (špatné dispergaci a distribuci částic) může skutečně docházet ke zhoršení dielektrických vlastností oproti čistému základnímu polymeru. V případě, kdy je použito nanočásticové plnivo a je dosaženo vyšší homogenity (nano)kompozitu, je možné dosáhnout i výrazného zlepšení dielektrických vlastností v porovnání se základním polymerem. V současnosti je tedy prokázáno, že dielektrické vlastnosti částicového kompozitu s polymerní maticí výrazně závisí na velikosti a provedení začlenění částic plniva do polymeru [99]. Dle řady studií (např. [100-103]) dochází přidáním určitého množství dobře dispergovaného anorganického nanopliva ke zlepšení dielektrických vlastností (např. zmírnění výbojové činnosti a mírné zvýšení elektrické pevnosti) konkrétně kompozitu s maticí z polyethylenu. V některých případech je diskutováno také přímo plnivo na bázi jílových minerálů [100, 103]. V rámci uváděných studií není řešena problematika dlouhodobého vystavení působení napětí (vysokého) a nejdelší hodnocený časový interval činí 120 min (průběh stromečkování při střídavém napětí 7 kV) [100]. Výslednou homogenitu lze ovlivnit již samotnou volbou procesu začleňování plniva do polymeru, kdy lze využít např. tři typy interkalace (interkalace z roztoku, interkalace z taveniny a interkalační polymerace) [99, 104].

2.5 Degradace elektroizolačních polymerních materiálů

Problematika *degradace*²⁶ polymerních materiálů, která se obecně zabývá příčinami, průběhem a důsledky nežádoucího narušování chemické struktury těchto materiálů, je velmi rozsáhlá. Existuje mnoho odlišných mechanismů narušování chemické struktury materiálů, jejichž průběh se navenek projevuje primárně zhoršováním užitečných vlastností.

²⁶ Termín *degradace* (degradační proces) je v rámci této práce použit pro obecné označení souhrnného procesu nevratného postupného znehodnocování materiálu, které souvisí s narušováním nebo změnou chemické struktury (včetně nadmolekulární) v určité oblasti nebo v celém objemu materiálu [106, 107].

Pro účely této práce je tak nezbytné se zaměřit jen na některé konkrétní degradační procesy (s definovanými mechanismy degradace), které souvisí s realizovanými experimenty zrychleného tepelného stárnutí a stárnutí definovaným ultrafialovým zářením.

Narušování chemické struktury představuje na základní úrovni změny v přítomných chemických vazbách (různé typy vazeb s danými parametry, jejich četnost, pořadí atd.) a případně také změny v prvkovém složení materiálu. Přímé narušování chemických vazeb (jejich rozpad) je děj podmíněný dodáním určité disociační energie, která může být dodána mnoha způsoby. V obecnějším pojetí je příčinou materiálové degradace působení degradačních faktorů, které mohou být odlišné v závislosti na prostředí a jejichž působení se může různě kombinovat. Působení degradačních faktorů může mít původ v přírodních procesech (působení slunečního záření) nebo v procesech uměle vyvolaných (průchod proudu vodičem v elektrickém obvodu).

Běžně probíhající degradací je degradace povětrnostními vlivy, která probíhá určitou rychlostí u každého polymerního materiálu, který není dokonale izolován od okolního prostředí (umístěn ve vakuu bez přístupu záření). Mezi povětrnostní vlivy patří především sluneční záření prostupujícího atmosférou Země, vzdušná vlhkost, dešťové srážky a výskyt ozonu. Při degradaci povětrnostními vlivy dochází standardně k narušování chemické struktury polymeru především oxidací, přijímáním tepelné energie a celkově působením elektromagnetického záření o určitých vlnových délkách (absorpce energie) [105].

Od základní degradace povětrnostními vlivy se reálně probíhající celková degradace může i velmi výrazně odlišovat v případech, kdy na materiál působí vysoké či nízké teploty (mimo rozsah teplot reálných při dopadu slunečního záření na zemský povrch), elektromagnetické záření s odlišnými parametry (vlnové spektrum a intenzita) oproti slunečnímu záření či agresivnější chemické látky (výrazně znečištěné ovzduší nebo přímý kontakt s chemickou látkou v průmyslových provozech). V některých případech je nutné doplnit také vliv mechanického namáhání (statického a dynamického dle [108]) nebo působení elektrického pole (střídavého nebo stejnosměrného) o určité intenzitě vedoucí např. k elektrickému stromečkování [109]. Všechny tyto degradační faktory je možné hodnotit samostatně, ale je třeba počítat s tím, že v reálných podmínkách působí vždy několik faktorů současně [106]. Při hodnocení působení elektromagnetického záření je třeba zvážit, zda je polymer v přímém kontaktu se slunečním zářením, zda na něj dopadá záření z umělého světelného zdroje, zda se nachází v blízkosti zdroje vysokoenergetického (ionizujícího) záření a zda je třeba uvažovat superpozici účinků více zdrojů záření [106].

V souvislosti s řešenou problematikou stárnutí polymerních materiálů a plánovaným výzkumem primárně kompozitů PE/HNT je důležité se věnovat především třem klíčovým degradačním faktorům, kterými je působení kyslíku, elektromagnetického záření (hlavně UV záření) a tepelné energie (zvýšené teploty).

2.5.1 Působení kyslíku

Působení kyslíku na polymer obecně způsobuje oxidaci a při uvažování přirozené atmosféry Země je degradace spojena s oxidací atmosférickým kyslíkem. V polymerech probíhá při přístupu oxidačního činidla stálá oxidace (autooxidace [1, 42]), která se standardně popisuje jako řetězová radikálová chemická reakce. Průběh této reakce (tvorba alkyl radikálů, peroxy radikálů, hydroperoxidů, alkoxy a hydroxyl radikálů) se graficky znázorňuje kruhovým diagramem mechanismu oxidace polymeru, do kterého lze doplnit i urychlení oxidace dalšími degradačními faktory, především tepelným namáháním nebo působením UV záření [42]. V případě, kdy dochází k iniciaci (urychlení) oxidace působením záření (UV), které je polymerem absorbováno, se jedná o foto-oxidaci (oxidace obecně iniciovaná slunečním zářením) a oxidace iniciovaná zvýšenou teplotou se označuje jako termo-oxidace [42]. Kromě zohlednění degradačních faktorů způsobujících urychlení autooxidace je možné uvažovat také přidání antidegradantů a stabilizátorů, které naopak degradaci potlačují (zohledněno v diagramech degradace uvedených v literatuře [42]). Míra potlačení (zpomalení) oxidace přidáním antioxidantů a stabilizátorů je dána jejich chemickým složením, kompatibilitou se základním polymerem a případnou kombinací více použitých aditiv. Pro oxidaci polymerů platí, že se jedná o reakci s autokatalytickým charakterem, což znamená, že oxidace je katalyzována vlastními reakčními produkty [9]. Při popisu procesů jednoznačně znehodnocujících materiály je vhodné oxidaci specifikovat jako oxidační degradaci (případně foto-oxidační a termo-oxidační degradaci).

2.5.2 Působení záření

Elektromagnetické záření představuje pohyb fotonů s obecně vlnovým i částicovým (korpuskulárním) charakterem [110]. Elektromagnetické záření lze charakterizovat jednak vlnovou délkou λ (m) a frekvencí při známé rychlosti šíření záření v okolí, tak i energií E nejčastěji udávanou s jednotkou $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (základní jednotka $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). Jako rychlost šíření elektromagnetického záření v atmosféře se standardně udává hodnota rychlosti světla ve vakuu c ($\approx 3\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), přičemž v jiných prostředích (např. voda, sklo) je rychlost šíření vždy nižší. Souvislost zmíněných charakteristik (E , λ a c) popisujících elektromagnetické

záření (pohyb fotonů) je dána vztahem (1) [111]. Pro každý typ elektromagnetického záření je dle zažitých konvencí typický popis určitou fyzikální veličinou, kdy např. rádiové vlny (nízkoenergetické záření) je běžně definováno frekvencí a jeho chování je spojováno spíše s vlnovým charakterem. Naopak např. rentgenové (vysokoenergetické) záření je primárně definováno energií kvůli uvažování především částicového charakteru [112].

$$E = N_a \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}), \quad (1)$$

kde h ($\approx 6,625 \cdot 10^{-34}$ J·s) je Planckova konstanta a N_a ($\approx 6,023 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹) představuje Avogadrovu konstantu.

V souvislosti s řešeným tématem interakce materiálů hlavně s elektromagnetickým zářením, které je vysíláno Sluncem a které částečně prochází atmosférou Země, se lze omezit jen na určitou část elektromagnetického spektra. Udává se, že ze Slunce se šíří záření o vlnových délkách přibližně od 0,7 nm do 1000 nm, což odpovídá části spektra rentgenového záření, kompletnímu spektru UV záření a viditelného záření a při nejvyšších vlnových délkách i části spektra infračerveného (*infrared* – IR) záření označovaného jako blízké IR záření [106, 113]. Sluneční záření o krátkých vlnových délkách však z velké části pohlcují jednotlivé vrstvy atmosféry (včetně ozonové vrstvy) a na zemský povrch dopadá jen záření o vlnových délkách delších než cca 290 nm [106]. Elektromagnetické záření může být obecně materiálem absorbováno, odraženo, propuštěno nebo rozptýleno. Pouze pokud dojde k absorbování záření, tak může docházet k přímým interakcím mezi materiálem a zářením (k ovlivňování chemické struktury materiálu) dle Grotthuss-Draperova zákona [111, 114]. Studium chemických reakcí (*photochemical processes*) a také fyzikálních změn (*photophysical processes*) vycházejících z interakce mezi hmotou (materiály) a viditelným či UV zářením se zabývá fotochemie (*photochemistry*) [111]. Zmíněné procesy vedou v materiálu k přechodu elektronů ze základního stavu do stavu excitovaného a vzniku tzv. elektronově excitovaných částic [111]. Excitované částice se snaží přejít do energeticky výhodnějšího stavu a zbavit se tak přebytečné energie dodané při excitaci. Různé typy přechodů do excitovaného stavu a následných zpětných přechodů uvádí Jablonského diagram [113, 114].

Při snaze molekuly zbavit se přebytečné energie získané excitací elektronů fotony může docházet také ke štěpení chemických vazeb. Ke štěpení vazeb může docházet při dodání takového množství energie zářením, které odpovídá disociační energii dané chemické

vazby [1]. Množství energie, které může materiálu dodat záření, závisí na vlnové délce záření dle vztahu (1). Např. pro UV záření o vlnové délce 310 nm lze vypočítat energii cca $386 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pro rozpad např. vazby C–O je třeba dodat disociační energii $364,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dle [106]. Dále je však třeba pro konkrétní polymer uvažovat také tzv. kvantový výtěžek a další zákonitosti, které podrobně popisuje literatura [106, 111, 114, 115].

V souvislosti s UV zářením je ještě vhodné uvést, že se standardně dělí dle vlnových délek na UVA (λ od 315 nm do 400 nm), UVB (λ od 280 nm do 315 nm) a UVC záření (λ od 200 nm do 280 nm) [116]. Někdy se uvádí i nižší spodní hranice λ pro UVC záření a to 100 nm [117]. S rostoucí vlnovou délkou klesá energie záření. Pro degradaci polymerů je obecně nejvíce nebezpečné UV záření o vlnových délkách od 290 nm do 400 nm [1]. Rozštěpení vazby působením záření způsobí vznik radikálů, které přispívají ke zrychlení výše popsané oxidační reakce vedoucí tak k foto-oxidační degradaci [42].

2.5.3 Tepelné působení

Tepelné působení, nebo také vliv zvýšené teploty, uvažované především v případě, kdy dochází k nárůstu teploty materiálu nad běžnou provozní teplotu, může mít na degradační procesy v polymerech velmi významný vliv. V případě vystavení materiálu velmi vysoké teplotě může docházet k nebezpečné tepelné degradaci (*thermal degradation*) materiálu i bez přístupu oxidačního činidla. Mnohem častěji je však třeba uvažovat termo-oxidační degradaci (*thermo-oxidative degradation*), při které tepelné působení urychluje oxidační reakci probíhající v polymeru [107]. Extrémním případem termo-oxidační reakce je hoření, které je stručně popsáno v následujícím textu a které je třeba zmínit také v souvislosti se snahou vyvinout polymerní materiál s oheň retardačními vlastnostmi.

Tepelné působení je zapříčiněno přenosem tepelné energie (tepla) z okolí, kdy může být energie přenášena vedením, konvekcí a zářením [118]. Vedením a konvekcí se teplo šíří při kontaktu tělesa z určitého materiálu (polymeru) s jiným pevným tělesem nebo s tekutinou (např. v horkovzdušné sušárně nebo při požáru). V případě záření se jedná např. o působení IR záření, které je také složkou slunečního záření (zmíněno výše). Ke štěpení vazeb dochází stejně jako při působení jiných vlivů (např. záření) po dodání dostatečné energie odpovídající disociační energii některé z vazeb v polymeru [119].

Při tepelné degradaci může probíhat odštěpování postranních skupin, náhodné štěpení vazeb nebo depolymerizace [107]. Proces popsaný jako odštěpování postranních skupin (substituentů) probíhá ve dvou krocích, kdy v prvním kroku probíhá odštěpení postranních

skupin navázaných na hlavní polymerní řetězec. K takovému odštěpování dochází v případě, kdy je vazebná energie mezi substituentem a atomem hlavního řetězce nižší než energie mezi atomy hlavního řetězce [120]. Následně probíhá štěpení na menší úseky, tvorba aromatických útvarů či formování kratších řetězců [107]. Náhodné (statistické) štěpení probíhá na základním řetězci a představuje rozpad základního řetězce na kratší řetězce často s rozdílným počtem uhlíkových atomů doprovázený vznikem volných radikálů. Při náhodném štěpení dochází k snižování polymerizačního stupně bez vzniku volných monomerních jednotek, snižuje se molekulová hmotnost a klesá také hmotnost vlivem vzniku produktů degradace, které se odpařují [107]. Depolymerizace, jako inverzní reakce k polymeraci, probíhá radikálovým mechanismem a dochází při ní k postupnému oddělování monomerů od konce řetězce při zachování aktivních center [107, 120].

2.5.4 Kombinovaná degradace polymerů a odvozených kompozitů

Komplexní popis degradace (kombinované) vyžaduje uvážení současného působení více degradačních faktorů, v některých případech i se synergickým účinkem. Na druhou stranu ale není vhodné automaticky počítat s kombinací všech faktorů, které mohou do degradace materiálu zasáhnout. Teoretický popis současného působení více degradačních faktorů (průběhu několika mechanismů degradace) na konkrétní materiál je obvykle značně komplikovaný, a navíc může být nejednoznačný kvůli problematickému určení možné synergie několika degradačních faktorů. V případě elektroizolačních materiálů (včetně polyethylenu) pro určité aplikace je opodstatněná nutnost uvažovat působení elektrického pole, které se projevuje minimálně jako oteplení vodiče způsobené průchodem elektrického proudu. Jako ukázkou důležitosti hodnocení konkrétních degradačních faktorů pro danou aplikaci lze zmínit např. případ navrhování vícevrstvé kabelové izolace. Zatímco při degradaci žilové izolace je velmi důležité uvažovat elektrické pole, tak pro plášťovou izolaci jsou již výrazně důležitější klimatické vlivy, přičemž hraje roli i uložení kabelu (v zemi, ve vzduchu atd.).

Kromě pozvolné degradace se mohou vyskytnout také extrémní případy degradace (při poruchových stavech), které zapříčiní velmi rychlé znehodnocení (ztrátu funkčnosti) elektroizolačního systému. K náhlé ztrátě funkčnosti elektroizolačního systému může dojít neočekávaně urychlenou degradační materiálů působením některého z výše uváděných faktorů nebo jejich nepředvídanou kombinací. Nebezpečnými faktory může být např. významné tepelné namáhání při požáru nebo působení příliš silného elektrického pole. Charakter selhání elektroizolačního systému se standardně liší podle toho, který degradační

faktor selhání způsobil. Obecně lze uvažovat buď selhání rozsáhlé (komplexní), kdy např. při požáru dochází k relativně rovnoměrnému znehodnocení izolačního systému v celé oblasti, kde působí degradační faktor. Nebo může dojít např. po vystavení materiálu příliš silnému elektrickému poli (přepětí v elektrickém obvodu nebo jinému poruchovému stavu) k lokálnímu selhání v místě, kde se v materiálu nachází nějaký defekt ve struktuře (např. dutinky vyplněné plyny a mikrotrhlíky). Nebezpečí rozsáhlého nebo lokálního selhání materiálu (uvedených konkrétních případů) lze jen těžko úplně vyloučit, ale lze snížit jejich riziko nebo oddálit jejich vznik různými bezpečnostními opatřeními (vícevrstvá izolace, přídavek aditiv atd.).

Atmosférická degradace polyethylenu

Při hodnocení atmosférické degradace PE (následující text hlavně dle literatury [106]) je zohledňována především foto-oxidace, ale také vliv působení různých chemických látek či tepelné působení. Pro průběh degradace PE je poměrně zásadní přítomnost strukturních nepravidelností vznikajících při polymeraci a následném zpracování. Mezi nepravidelnosti patří hlavně dvojné vazby mezi uhlíkovými atomy a karbonylové skupiny. Polyethylen je polymerem, který příliš dobře neodolává atmosférické degradaci. Klíčovým degradačním faktorem se v případě PE často stává působení slunečního záření (foto-oxidace) především kvůli již zmíněným nepravidelnostem (nedokonalostem) ve struktuře PE. Vliv foto-oxidace způsobené slunečním zářením se výrazně liší v závislosti na zeměpisné poloze a ročním období a nelze tak uvažovat jednotný průběh foto-oxidace při atmosférickém působení v rámci jakékoliv aplikace. Při foto-oxidaci PE (mechanismus postupně navazujících i souběžně probíhajících chemických reakcí např. dle [121]) dochází standardně ke vzniku karbonylových, hydroxylových a vinylových skupin, jejichž výskyt v PE obecně zhoršuje užité vlastnosti. Zmiňované produkty foto-oxidace lze detekovat a detailně popsat např. pomocí infračervené spektroskopie (hodnocení foto-degradace touto metodou dle [122]).

V průběhu atmosférické degradace dochází k chemickým reakcím, které se projevují také změnou morfologie. Konkrétně vzrůstá krystalinita (výrazně u lineárního PE), což je způsobeno štěpením řetězců amorfni fáze a následným procesem označovaným chemokrytalizací (*chemicrystallization* [115]). Reakční schémata atmosférické degradace PE uvádí [106]. Degradace atmosférickými vlivy způsobuje u PE (bez aditiv) nevratné změny povrchu v přímém kontaktu s okolím. Konkrétně dochází ke ztrátě lesku, zšednutí, povrchové erozi a tvorbě trhlinek. Větší sklon k tvorbě trhlinek vykazuje PE v případě, kdy je z něj vyrobeno těleso, které je pevně uchyceno a nemůže se v průběhu stárnutí volně

rozpínat a smršťovat. Méně odolný vůči vzniku trhlinek je lineární PE než rozvětvený PE. V rozvětveném PE vzniká síť drobných trhlinek a v lineárním PE se tvoří spíše delší trhlinky s nižší četností. Vznik trhlinek výrazně urychluje vystavení PE umělému zdroji UV záření (bez specifikace vlnových délek), kdy může docházet ke vzniku trhlinek již po několika desítkách hodin expozice [106]. Z hlediska změny rozměrů v průběhu stárnutí dochází nejdříve k mírnému prodloužení zkušebních vzorků a následně nastává jejich pozvolné smršťování. Ke změně rozměrů však dochází jen do určité míry, po jejímž dosažení již rozměrové změny neprobíhají.

V případě hodnocení mechanických vlastností dochází při degradování PE např. k výrazné změně pevnosti v tahu a tažnosti a k mnohem menší změně modulu pružnosti. Změny jsou výraznější pro lineární PE než pro rozvětvený PE. Lze např. uvést, že podle knihy [106] dochází při běžných atmosférických podmínkách (ve střední Evropě v jarních měsících) po 107 dnech k poklesu pevnosti v tahu cca o 28 % a k poklesu tažnosti cca o 49 %. Ve znečištěné průmyslové atmosféře je zhoršování mechanických vlastností pomalejší. Tato literatura také uvádí, že v počáteční fázi degradace především lineárního PE může docházet i k nárůstu pevnosti v tahu nejspíše vlivem rekrystalizace, ale od určitého okamžiku se začne pevnost snižovat. Stejně jako mechanické vlastnosti se vlivem atmosférické degradace výrazně mění také dielektrické vlastnosti. V literatuře [106] je publikován především pokles povrchové rezistivity a ztrátového činitele objevující se jako důsledek chemických reakcí, při kterých v materiálu vznikají např. karbonylové skupiny.

Tepelná a termo-oxidační degradace polyethylenu

Při tepelné degradaci je PE poměrně stálý a jeho rozklad začíná až při teplotě vyšší než 290 °C [94, 106]. V případě polyethylenu neprobíhá depolymerizace, ale uplatňuje se náhodné štěpení s řetězovým charakterem. Štěpením vznikají kapalné a plynné produkty degradace tvořené nasycenými uhlovodíky (alkany) a nenasycenými uhlovodíky (alkeny, dieny) [120]. Dle literatury [6] je pro tepelnou degradaci PE uvažována aktivační energie E_a s hodnotou nacházející se v intervalu od 251 kJ·mol⁻¹ do 293 kJ·mol⁻¹.

Při termo-oxidační degradaci PE dochází k iniciaci řetězové radikálové oxidační reakce při teplotě nižší než 190 °C [94]. Produkty termo-oxidace polyethylenu jsou podobné jako v případě foto-oxidace, ale vzhledem k odlišnostem v celkovém mechanismu probíhajících reakcí se vždy mírně liší [121]. Velmi podrobný diagram reakcí probíhajících při termo-oxidaci (termo-oxidační degradaci) je uveden v literatuře [94]. Konkrétními produkty probíhajících reakcí jsou především aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, estery a

laktony představující sloučeniny, které začleňují karbonylovou (případně karboxylovou) skupinu [94, 106]. Aktivační energie termo-oxidace PE (rozvětveného i nerozvětveného) se pohybuje okolo $135 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [106].

Extrémním případem termo-oxidační reakce materiálu s okolním prostředím je hoření. Intenzitu hoření zvyšuje koncentrace oxidačního činidla (kyslíku). Příčinou vzplanutí samotného polymeru je přijetí dostatku tepelné energie z okolního prostředí, které způsobí dekompozici polymeru a následný vznik plamene a tvorbu produktů spalování (hoření). Hořením vznikají obecně plynné, kapalné i pevné produkty, kdy pro další podněcování hoření jsou nebezpečné především plynné hořlavé látky. Při vzniku plyných hořlavých produktů spalování a při dostatečném přívodu oxidačního činidla dochází k postupné akceleraci dekompozice a hoření polymeru. Polymery (termoplasty) jsou jako skupina materiálů obecně dosti náchylné ke vzplanutí díky vysokému obsahu uhlíku a vodíku, přičemž jejich hořlavost se snižuje s přítomností heteroatomů (např. atomy chloru, bromu, fosforu) nebo začleněním složitějších struktur (např. aromatických kruhů) [18]. Již z této základní charakteristiky odolnosti polymerů vůči hoření je patrné, že polyethylen je polymerem s vysokou hořlavostí.

Pro základní popis mechanismu hoření je často využit trojúhelník hoření (*fire triangle*) představující propojení tří základních entit, kterými jsou palivo (*combustible material, fuel source*), kyslík (obsažený ve vzduchu) a tepelná energie [37]. Oblast spalování (*combustion region*) může být dle [123] rozdělena do pěti pomyslných vrstev. První vrstva je definována jako vrstva pevného polymeru, kde probíhá pyrolýza a celkově jen malá část oxidačních reakcí. Následuje povrchová vrstva, kde primárně probíhá termo-oxidace. Třetí vrstva je již plynná a dochází v ní k mísení nízkomolekulárních produktů hoření polymeru (šířících se z první a druhé vrstvy) se zahřátým vzduchem a k jejich rozkladu či oxidaci. Na tuto vrstvu navazuje vrstva, v které je dosažena taková koncentrace degradačních produktů, že dochází k růstu plamene a k uvolňování velkého množství tepelné energie (doprovázeno světelným zářením). V poslední vrstvě se koncentrují produkty spalování a probíhá zde doznívání oxidačních reakcí. Podrobnosti o hoření polymerů uvádí dále mnoho literárních zdrojů, např. knihy ([124] kapitola *The Burning of Plastics*) a ([125] kapitola *Polyolefins: From Thermal and Oxidative Degradation to Ignition and Burning*).

Degradace kompozitu s polymerní maticí

Dosud popisovaná problematika degradace se vztahuje jen k hodnocení základních chemicky stejnorodých materiálů vystavených působení vnějších vlivů. V případě

kompozitů se přidává vliv interakce mezi jednotlivými složkami (mezi matricí a dispergovanou složkou). Přímý kontakt odlišných materiálů může zapříčinit odlišné rozložení tepelného pole na rozhraní složek a změnit tak mechanismus tepelně indukované degradace. Přijímání tepelné energie z okolí a následně celý průběh hoření polymeru lze do značné míry ovlivnit využitím vhodných retardérů hoření, které jsou jako skupina aditiv podrobně popsány v kapitole 2.2.2. Poznatky z průmyslové praxe týkající se hoření polymerních materiálů využitých při výrobě elektroizolačních vrstev kabelů jsou zmíněny v Příloze C. Při zkoumání kompozitů je třeba uvažovat i možnost chemické reakce mezi jednotlivými složkami či vznik mechanického napětí mezi matricí a výztuží s rozdílnými koeficienty tepelné roztažnosti (především u kompozitů s vláknovou výztuží). Mechanická napětí mohou způsobovat vznik mikrotrhlin přispívajících k rychlejší degradaci.

V souvislosti s kompozity PE/HNT je důležité zjištění, že např. dle [94] může reálně docházet k chemické interakci mezi polymerem (PE) a jílovým minerálem (např. MMT) za vzniku volných radikálů. Probíhající reakce mezi montmorillonitem a PE mohou být způsobeny zachycením molekul kyslíku v místech defektů struktury montmorillonitu, přičemž tyto molekuly iniciují vznik aktivních center na řetězci PE [94]. Vzájemné chování polymeru a plniva (jílového) také velmi ovlivňuje přítomnost dalších aditiv a případná modifikace plniva. Při hodnocení hořlavosti je důležitým parametrem *kyslíkové číslo*²⁷ (*LOI – limited oxygen index*). Pro PE (lineární nízkohustotní PE) uvádí článek [89] kyslíkové číslo 17 % a pro kompozity PE s 30% (respektive 40%) podílem HNT je v článku uvedené kyslíkové číslo 19,7 % (respektive 20,5 %). Tyto hodnoty *LOI* dokazují, že přidání HNT skutečně snižuje hořlavost vytvořených kompozitů.

2.6 Přirozené a zrychlené stárnutí polymerních materiálů

V předchozí kapitole byly uvažovány při vystavení materiálu vlivu okolního prostředí pouze děje, které způsobují nevratné nežádoucí znehodnocení daného materiálu (degradace materiálu spojenou se zhoršením užitných vlastností). Popis samotných degradačních dějů probíhajících v materiálech je pro návrh optimálního řešení elektroizolačního systému velmi důležitý, ale je dobré si uvědomit i fakt, že u některých materiálů dochází v určitém časovém intervalu (obvykle hned po výrobě) a při působení určitých okolních vlivů i ke

²⁷ *Kyslíkové číslo* (limitní) je parametr určující hořlavost materiálu na základě charakteru jeho hoření v atmosféře o definovaném poměru dusíku a kyslíku. Postup zjišťování kyslíkového čísla a popis testovacího zařízení uvádí norma ČSN EN ISO 4589 (část 1, 2 a 3). Kyslíkové číslo je definováno jako koncentrace kyslíku ve směsi kyslíku a dusíku, která postačuje pro hoření (doprovázené plamenem) vzorku testovaného materiálu. Kyslíkové číslo se udává v procentech (např. 10% koncentrace kyslíku znamená *LOI* 10 %).

zlepšování užitných vlastností. V případě uvažování všech dějů probíhajících ve struktuře materiálu v určitém časovém intervalu (důležitost zohlednění časové závislosti) lze přejít k problematice stárnutí materiálu. Je možné charakterizovat přirozené stárnutí (*natural ageing*) v podmínkách, kterým je materiál vystaven při běžném provozu, nebo je možné definovat zrychlené stárnutí (*accelerated ageing*), při kterém dochází k intenzivnějšímu působení určitého faktoru nebo kombinace určitých faktorů [126].

Při reálném testování elektroizolačních materiálů není obvykle z časových i finančních důvodů možné nechat materiál stárnout přirozeně, protože takovéto testování by s velkou pravděpodobností trvalo příliš dlouho (i desítky let). Proto se uplatňuje zrychlené stárnutí, které lze na základě určitého teoretického nebo empirického modelu použít pro simulaci přirozeného stárnutí. Experiment založený na zrychleném stárnutí je časově výrazně méně náročný a úroveň degradace po zrychleném stárnutí trvajícím např. jen několik dní může být stejná jako po několikaletém přirozeném stárnutí. V některých případech je však třeba počítat s odlišnou kinetikou probíhajících dějů (degradačních), hodnotit jejich linearitu a zvažovat, zda vlivem zrychleného stárnutí (tepelného, radiačního) nedochází k takovým změnám v probíhajících chemických reakcích a ve výsledné struktuře materiálu, které by byly nezanedbatelné [127].

Na základě znalosti hodnot materiálových parametrů získaných v průběhu přirozeného nebo zrychleného stárnutí lze stanovit životnost (*useful lifetime*) materiálu [126]. Životnost materiálu lze definovat jako dobu, po kterou materiál splňuje požadavky na užité vlastnosti, pro které jsou standardně stanoveny životnostní kritéria. Životnostní kritérium lze interpretovat jako maximální míru degradace, která je ještě pro danou aplikaci únosná a při které ještě materiál neztrácí potřebné užité vlastnosti. Při zjišťování životnosti jsou měřeny různé materiálové parametry a získané hodnoty těchto parametrů jsou porovnávány s životnostními kritérii. Životnostní kritéria materiálu určeného pro konkrétní aplikaci (např. elektroizolační vrstva kabelu) mohou být stanovena dle výsledků výzkumné činnosti a zkušeností nebo mohou být uvedeny přímo v normativních dokumentech. Uznávaným a často využívaným životnostním kritériem je určitá změna hodnoty poměrného prodloužení při přetržení (v experimentální části práce definovaná charakteristika mechanické zkoušky v tahu). Kritériem definujícím životnost materiálu je pokles poměrného prodloužení při přetržení pod 50 % hodnoty, kterou vykazuje materiál v době krátce po výrobě, kdy se uvažuje nulová úroveň degradace zapříčiněné působením degradačních faktorů v provozu a případně i při skladování (využíváno i v kabelovém průmyslu [128]).

Zrychlené tepelné stárnutí

Stárnutí materiálů akcelerované zvýšenou teplotou, které je standardně realizováno v horkovzdušné sušárně za přístupu vzduchu (termo-oxidační degradace), je příkladem nejběžnějšího zrychleného stárnutí. V jeho případě lze využít řady modelů, které umožňují určitý přepočítání doby zrychleného stárnutí na dobu stárnutí přirozeného. Jeden ze základních a často užívaných popisů lineárního tepelného stárnutí polymerů představuje Arrheniův model popsáný rovnicí (2):

$$k_r = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R_u \cdot T}} \quad (\text{s}), \quad (2)$$

kde k_r (s) je teplotně závislá reakční rychlost (*reaction rate*) vyjadřovaná též jako délka experimentu [98], A je pre-exponenciální nebo frekvenční faktor, R_u je molární plynová konstanta ($\approx 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), E_a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) vyjadřuje aktivační energii uvažované chemické reakce a T (K) představuje absolutní teplotu [129, 130].

Vysvětlení faktoru A je poměrně komplikované, přičemž se běžně udává jeho souvislost s frekvencí molekulových kolizí a jeho jednotka je standardně s^{-1} [131]. Dle článků [132, 133] se hodnota A pro reakce (pyrolýzu) PE s aktivační energií $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ až $320 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pohybuje v intervalu od 10^{11} s^{-1} do 10^{21} s^{-1} . Naplánování zrychleného tepelného stárnutí však nevyžaduje při znalosti aktivační energie řešeného degradačního procesu faktor A zjišťovat a lze využít upravenou Arrheniovu rovnici (3) dle [129]:

$$t_1 = t_2 \cdot e^{\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R_u \cdot T_1 \cdot T_2}} \quad (\text{s}), \quad (3)$$

kde t_1 (s) je čas zrychleného stárnutí, t_2 (s) je vyžadovaná životnost materiálu, T_1 (K) je teplota zrychleného stárnutí a T_2 (K) je plánovaná provozní teplota [129]. Podrobnější informace o zrychleném tepelném stárnutí a podrobnosti týkající se Arrheniova modelu (Arrheniův graf jako závislost logaritmu reakční rychlosti na reciproké teplotě nebo životnostní křivky pro jednotlivé teploty stárnutí) uvádí [126, 134].

Stárnutí zrychlené působením intenzivního UV záření

Tento typ zrychleného stárnutí představuje stárnutí, které je oproti přirozenému stárnutí (při působení slunečního záření) zrychlené osvitem vzorků materiálu umělým zdrojem UV záření o vysoké intenzitě. Pro osvit vzorků lze využít několik odlišných zdrojů UV záření, mezi které patří především nízkotlaké a vysokotlaké výbojky (fluorescenční lampy,

xenonové nebo rtuťové výbojky). Stárnutí materiálů (konkrétně plášťů kabelů) prováděné v technické praxi s využitím zmíněných zdrojů UV záření popisuje podrobně norma ČSN EN 50289-4-17. Průběh primárně foto-oxidační degradace probíhající v osvitovém zařízení (navrženém pro zrychlené stárnutí) výrazně ovlivňuje emisní spektrum (závislost intenzity nebo relativního spektrálního výkonu záření na vlnové délce v určitém intervalu) [116]. Emisní spektrum dostupných fluorescenčních lamp se může lišit, přičemž v technické praxi nejběžněji využívané typy definuje norma ČSN EN ISO 4892-3.

Kromě vlnových délek, na kterých UV zdroj vyzařuje, ovlivňuje degradaci také intenzita záření, což potvrzuje např. literatura [135], v které je závislost míry degradace na intenzitě UV záření prezentována pro PVC. V souvislosti s testovanými materiály (PE a PE/HNT) lze ještě zmínit, že již např. v článku [136] bylo prezentováno, že po vystavení PE působení UVB záření (po dobu desítek dní) dochází k výraznému zvýšení hodnot absorpance vibračních pásů odpovídajících chemickým vazbám v produktech foto-oxidace. Norma ČSN EN 50289-4-17 definuje postup zkoušky polymerů pro kabelový průmysl, kdy jsou vzorky při využití fluorescenční lampy vystaveny UV záření po dobu 720 hodin. Celá zkouška se skládá z 60 cyklů, kdy v průběhu každého cyklu je vzorek ozařován po dobu 600 minut a následně po dobu 120 minut k osvitu UV zářením nedochází. ČSN EN 50289-4-17 také uvádí, že po vystavení LLDPE (stabilizovaného) působení UV záření (lampa UVA-340 dle ČSN EN ISO 4892-3) při dodržení uvedeného postupu zkoušky dochází k poklesu jeho pevnosti v tahu o 13 %.

3 Motivace k volbě tématu disertační práce

Hlavní motivací autora k zaměření se na problematiku elektroizolačních materiálů se sníženou hořlavostí je aktuálnost tohoto tématu v souvislosti se snahou stále zvyšovat bezpečnost a spolehlivost moderních elektrotechnických celků. V rámci tohoto tématu probíhá na pracovišti autora (Katedra technologií a měření FEL ZČU) systematický výzkum již několik let, a i problematika kompozitů tvořených polyethylenem a HNT, která je předmětem této práce, je zde řešena od roku 2013. Hlavním autorem myšlenky vytvořit levný perspektivní elektroizolační kompozit s dobrými oheň retardačními vlastnostmi, který začleňuje HNT, je Ing. Pavel Ritz, Ph.D. (toho času zaměstnanec Kabelovny Kabex). Spoluautory myšlenky jsou Ing. Michal Čermák, Ph.D. a doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D. Již v počátku výzkumu materiálů PE/HNT byla vypsána disertační práce obecně zaměřená na HNT a jeho aplikaci jako plniva polymerních materiálů pro kabelový průmysl [137].

Problematika využití HNT se však ukázala tak rozsáhlá (i při omezení se na využití HNT v kompozitech s polyethylenovou maticí), že bylo možné řešit toto téma z trochu jiného pohledu i v další disertační práci. Jiným pohledem je myšleno detailnější zaměření na komplexní charakterizaci HNT a následně extruzí připravených kompozitních materiálů s polyethylenovou maticí, která je spojena s realizací experimentů zrychleného stárnutí a zjišťováním skutečného vlivu HNT na polyethylen při jeho stárnutí. Za motivací k práci lze považovat také nalezení jen minima publikací týkajících se analýzy dielektrických vlastností zmiňovaných materiálů a celkově jejich aplikace v elektrotechnice. Poměrně málo informací bylo na základě prvních literárních rešerší zjištěno také o degradaci (termo-oxidaci a foto-oxidaci) probíhající v kompozitech PE/HNT a vedoucí ke zhoršování jejich užitečných vlastností v delším časovém intervalu.

Motivací k navázání na již probíhající výzkum byla také potřeba více se přiblížit průmyslové praxi technologií přípravy testovaných vzorků. Proto byly vzorky analyzované v rámci této disertační práce připraveny pomocí extruze běžně využívané v průmyslu při výrobě kabelů. Také byla využita standardní aditiva používaná v kabelovém průmyslu na omezení degradačních procesů v běžném provozu. Komplexní experiment na vzorcích připravených extruzí, který je shrnut v této práci navazuje na základní testování vzorků, které byly připraveny maloobjemovým hnětením a lisováním a jsou hodnoceny v první etapě experimentu prezentovaného v disertační práci též věnované HNT [137]. Realizaci komplexního experimentu podpořila společnost Kabelovna Kabex a. s., díky které bylo možné vyrobit vzorky pro testování a přiblížit se tak k aplikaci materiálů PE/HNT v praxi.

4 Cíle disertační práce

Hlavní cíl realizovaného výzkumu a vývoje kompozitů s polyethylenovou maticí a s HNT ve funkci plniva představuje navržení, přípravu a komplexní charakterizaci reálně využitelného perspektivního kompozitu s užitnými vlastnostmi, které jej předurčují pro aplikaci v elektroizolačních vrstvách kabelů. Dosažení tohoto cíle je podmíněno splněním dále definovaných dílčích cílů. Navržený kompozit by měl vykazovat prokazatelně sníženou hořlavost oproti PE (HNT by mělo fungovat jako retardér hoření) při zachování nebo dokonce zlepšení dalších důležitých materiálových vlastností, které jsou zjišťovány ve stavu krátce po výrobě i v průběhu degradace materiálu vlivem zvýšené teploty a UV záření. Před aplikací v kabelovém průmyslu je třeba na základě realizovaných experimentů definovat, pro jaké izolační vrstvy a v jakém prostředí je možné materiál použít.²⁸

Dílčí cíle činnosti autora realizované v rámci předkládané disertační práce jsou:

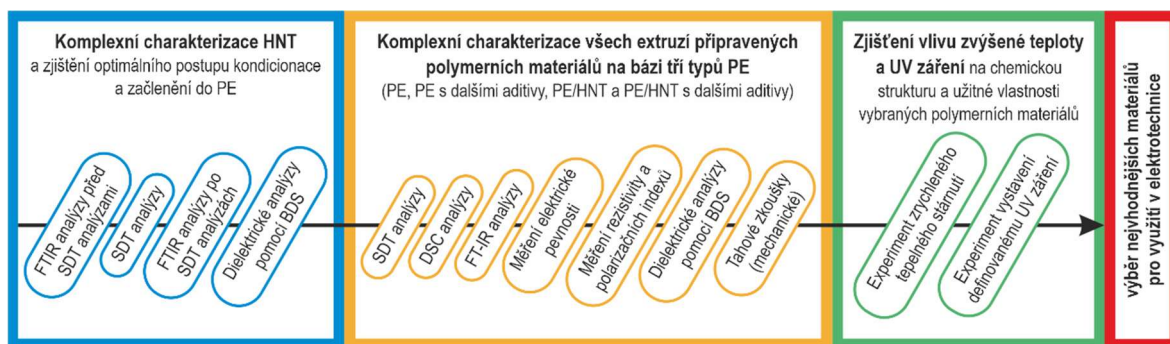
- základní charakterizace HNT z hlediska chemické struktury a materiálových vlastností sledovaných při začleňování plniva do polymeru včetně zjištění optimálního postupu přípravy (kondicionování) HNT před začleněním do PE,
- zjišťování chemické struktury a měření vybraných materiálových parametrů extruzí zpracovaných materiálů s ohledem na aplikaci v kabelech,
- realizace experimentů zrychleného tepelného stárnutí a zrychleného stárnutí UV zářením umožňujících co nejlépe zjistit změny chemické struktury a vybraných materiálových vlastností vyvolané působením klíčových degradačních faktorů,
- nalezení trendů ve vývoji klíčových materiálových parametrů testovaných materiálů při zrychleném stárnutí a zjištění míry ovlivnění vlastností čistého PE přidáním HNT a dalších aditiv,
- výběr nejvhodnějších kompozitů pro praktické využití (konkrétní úroveň plnění HNT a přítomnost dalších aditiv) na základě všech provedených měření a analýz,
- návrh úpravy složení vybraných kompozitů hlavně v souvislosti se zlepšením oheň retardačních vlastnostem při zachování dalších důležitých užitných vlastností.

²⁸ Minimálně v případě aplikace kompozitu jako žilové izolace kabelů je třeba nad rámec disertační práce stanovit na základě dalšího testování ještě maximální napěťovou hladinu, pro kterou je vybraný kompozit využitelný, aniž by docházelo při dlouhodobém provozu k jeho neúnosné degradaci působením elektrického pole. Při zjištění použitelnosti kompozitu pro VN by bylo vhodné doplnit především charakterizaci materiálů z hlediska částečných výbojů (specifikace viz Příloha C).

Obecný cíl disertační práce je prohloubit dosavadní znalosti o kompozitech PE/HNT z hlediska jejich reálného uplatnění v elektrotechnice, konkrétně v kabelovém průmyslu. V rámci práce je tak třeba provést rešerši zaměřenou na charakterizaci jednotlivých složek navržených kompozitů, ale také rešerši týkající se současných trendů v konstrukci kabelů primárně s ohledem na požární bezpečnost. Vzhledem k záměru hodnotit navržené materiály nejen ve stavu, v jakém byly dodány výrobcem, ale také ve stavu po jejich vystavení zvýšené teplotě a definovanému UV záření, je potřeba provést rešerši týkající se i degradace polymerů (hlavně PE) a kompozitů s polymerní matricí a jílovým plnivem.

Pro dosažení výše stanovených cílů je důležitým předpokladem zajištění výroby vzorků z navržených materiálů způsobem co nejvíce podobným průmyslové výrobě kabelových izolačních systémů. Tento předpoklad je splněn díky spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR, kde je zpracování navržených materiálů realizováno extruzí s podobnými parametry jako v průmyslu s tím rozdílem, že kvůli ekonomické únosnosti se pro výrobu vzorků využívá extruzní linka určená pro maloobjemovou laboratorní výrobu.

Důležitou součástí disertační práce je sestavení plánu realizace všech měření a analýz potřebných pro dostatečnou charakterizaci materiálů a pro dostatečný popis vybraných degradačních procesů probíhajících v materiálech. Plán komplexního testování navržený autorem práce je použitelný pro libovolný podobný soubor materiálů (základní polymer a série kompozitů s matricí z daného polymeru), přičemž provedení vybraných měření a analýz by mělo zajistit dostatek informací potřebných pro zhodnocení vhodnosti použití daných materiálů v elektroizolačních systémech (hlavně kabelů).²⁹ Zjednodušené rozvržení a návaznost měření a analýz realizovaných autorem práce graficky shrnuje Obr. 4.1.



Obr. 4.1: Grafické zobrazení přibližné časové návaznosti laboratorních činností.

²⁹ Plán měření je koncipován především na úrovni základního výzkumu (v souladu s konkrétní zamýšlenou aplikací). V rámci kompletního aplikovaného výzkumu (před průmyslovým využitím) by bylo třeba provést další testy, např. test hořlavosti (vývinu tepla) na větších vzorcích pomocí kónického kalorimetru. Dále by bylo nutné provést normované zkoušky na prototypch kabelů začleňujících izolační vrstvu z vyvíjeného materiálu též primárně pro zjištění odolnosti celého systému a jeho integrity při hoření (více viz Příloha C).

5 Popis navržených materiálů a provedených experimentů

Tato část disertační práce shrnuje veškeré důležité informace o materiálech navržených, vyrobených a následně testovaných na základě teoretických poznatků, které byly uvedeny v teoretické části předkládané práce. Nejdříve jsou představeny základní materiály (suroviny pro výrobu výsledných polymerních materiálů) a jsou uvedeny důležité informace o těchto materiálech, které byly zjistitelné z materiálových listů a je možné je zveřejnit dle rozhodnutí zainteresovaných stran. Na představení základních materiálů navazuje seznámení s výslednými materiály (zdůvodnění volby hmotnostních podílů aditiv). Je popsána technologie jejich přípravy s důrazem na průběh použité extruze, jejíž parametry se pro jednotlivé materiály liší. Odlišnosti ve výrobě mohou přispívat k následně zjištěným rozdílům ve sledovaných parametrech testovaných polymerních materiálů. Poté jsou uvedeny důležité informace o použitých diagnostických technikách se zaměřením na specifikaci nastavených parametrů pro jednotlivé postupy měření (zkoušení a analýzy). Poslední část před uvedením výsledků laboratorní činnosti v samostatné kapitole 6 představuje seznámení s realizovanými experimenty zrychleného stárnutí.

5.1 Základní materiály

Základní materiály představují tři komerčně dostupné polyethyleny dodávané v podobě granulátu, práškové anorganické plnivo Dragonite HP (obsahující primárně výše detailně popsany halloysit v tubulární formě) a směs dalších aditiv zpracovaná s PE a dodaná tak ve formě granulátu. Použité polyethyleny se vzájemně liší chemickou strukturou (tvarem polymerních řetězců), což souvisí s typem polymerace použité při jejich syntéze.

První typ polyethylenu je LLDPE vyráběný polymerací se Zieglerovými-Nattovými katalyzátory a pro potřeby této práce je dále označený zkratkou **LD1**. Druhý použitý typ polyethylenu označený **LD2** představuje lineární nízkohustotní polyethylen připravený jako kopolymer etylenu s α -olefinem (1-hexen). LD1 i LD2 jsou PE určeny pro aplikaci v elektroizolačních systémech kabelů (nízkonapětových napájecích). Je možné z nich vyrábět pláště kabelů (po přidání UV stabilizátoru a dalších aditiv) nebo připravit XLPE (síťovat je pomocí silanu). Připravený XLPE je poté standardně využíván ve funkci žilové izolace kabelů. Třetí typ polyethylenu označený v této práci zkratkou **HD** představuje HDPE vyráběný polymerací v plynné fázi [1] jako homopolymer se základní stabilizací. Přesnější specifikace použitých polyethylenů patří k know-how společnosti Kabelovna

Kabex a. s. a nelze ji v rámci disertační práce uvádět (záměrně nejsou uvedeny ani odkazy na materiálové listy).

Rozdíly hodnot vybraných materiálových parametrů testovaných PE, které vychází z odlišností jejich výroby, naznačuje Tab. 5.1. Za parametry uvedené v této tabulce, které jsou důležité pro základní charakterizaci PE a zároveň byly dohledatelné v materiálových listech, lze považovat hustotu, MFR, vybrané charakteristiky tahové zkoušky a tvrdost.

Tab. 5.1: Vybrané materiálové parametry testovaných polyethylenů (LD1, LD2 a HD).

	LD1	LD2	HD
<i>Hustota</i> (kg·m ⁻³)	918	926	956
<i>MFR</i> (g/10 min)	2,8	3,3	0,33
σ_y (MPa)	12	-	26
σ_b (MPa)	14	30	-
ε_y (%)	20	-	10
ε_b (%)	690	800	-
<i>Tvrđost</i> (-) ³⁰	47	56	61

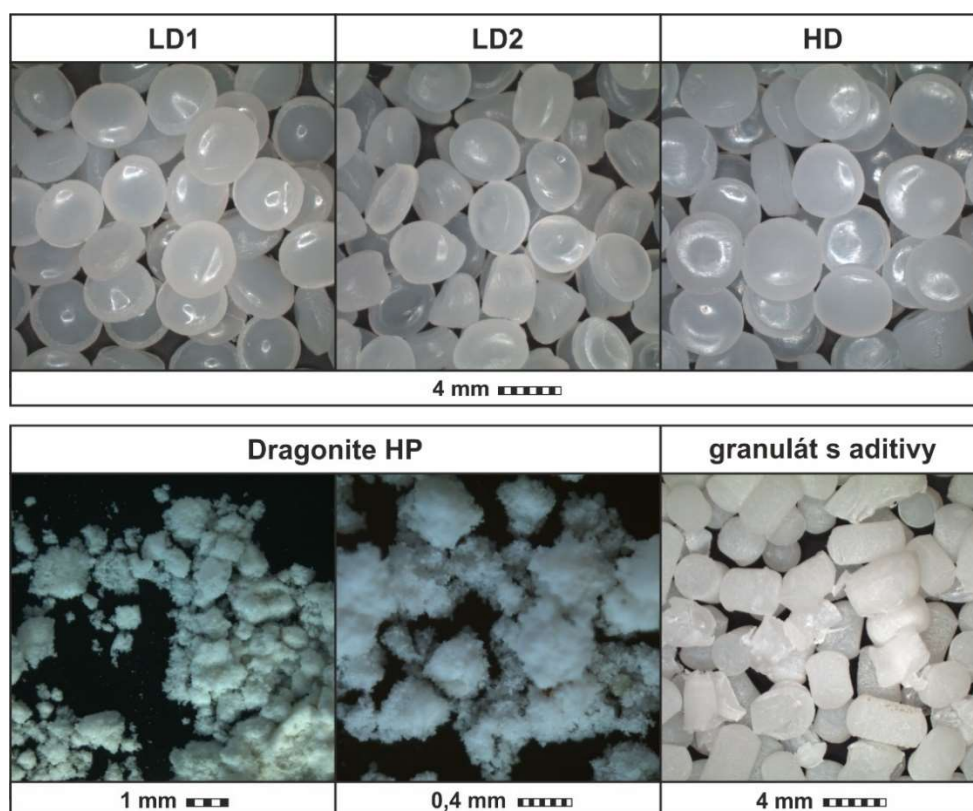
Dragonite HP představuje komerčně dostupné jílové plnivo těžené společností Applied Minerals ve Spojených státech amerických (důl Dragon Mine, těžební oblast Tintic district ve státě Utah) [138]. Výrobce udává podíl HNT vyšší než 95 % (určeno rentgenovou difraktometrií) a též uvádí, že plnivo obsahuje více než 89,9 % částic o velikosti menších než 10 μm a zároveň 49,4 % částic menších než 0,2 μm [138]. Z měření Dragonitu (stejná lokalita těžby) publikovaných v literatuře [50] však vyplývá, že Dragonite obsahuje jen 84 % HNT a zbytek jílu tvoří kaolinit, křemen a další minerály. Dle [50] lze předpokládat pro HNT přítomný v Dragonitu délku nanotrubiček od 50 nm do 1500 nm, vnitřní průměr od 5 nm do 30 nm, vnější průměr od 20 nm do 150 nm a specifickou plochu povrchu 57,3 m²·g⁻¹. Podrobnou charakterizaci HNT z dolu Dragon Mine dále uvádí článek [139], v kterém je prezentováno také zjištění, že tento typ HNT je primárně dehydratovaný (7Å).

Směs dalších aditiv dodala pro přípravu výsledných materiálů společnost Kabelovna Kabex a. s. a není možné uvést přesné složení této směsi s ohledem na obchodní tajemství. Lze uvést pouze to, že daná směs aditiv obsahuje některé výše popsané zpracovatelské přísady (maziva a aditiva pro dosažení lepší provázanosti polymeru s jílovým plnivem) a zástupce skupiny antidegradantů a stabilizátorů. Z hlediska degradace materiálů je

³⁰ *Tvrđost* vyjadřuje odpor povrchu testovaného materiálu vůči vnikání tělesa z tvrdšího materiálu [14]. Pro určení tvrdosti lze využít různé normované metody založené na hodnocení míry vtlačení zkušebního tělíska do testovaného vzorku. Zde uváděné hodnoty tvrdosti jsou určeny metodou Shore D dle ČSN EN ISO 868.

nejpodstatnější přítomnost antioxidantu, který patří do skupiny stíněných fenolů. Tato směs aditiv se běžně přidává do materiálů používaných v elektroizolačním systému kabelů vyráběných nejen zmíněnou společností. Jako vstupní surovina pro extruzi se základním polymerem se dodává granulát (*masterbatch*) tvořený nízkohustotním polyethylenem, v kterém je směs dalších aditiv rozptýlena, přičemž hmotnostní podíl všech aditiv je v řádu procent. Ve všech výsledných materiálech připravených extruzí, do kterých byl granulát s aditivou přidán (viz Tab. 5.2 na další straně), je hmotnostní podíl těchto dalších aditiv shodný. Antioxidant ze skupiny stíněných fenolů je ve výsledných materiálech, do kterých byl granulát s aditivou přidán, zastoupen hmotnostním podílem mírně vyšším než 1 %.

Následující Obr. 5.1 shrnuje snímky vzorků všech základních materiálů (granuláty polymerních materiálu a práškové plnivo Dragonite HP) pořízené optickým mikroskopem.



Obr. 5.1: Snímky vzorků základních materiálů pořízené optickým mikroskopem.

Z právě uvedených snímků jsou patrné především rozdíly mezi granuláty jednotlivých základních polyethylenů a PE se směsí dalších aditiv. Hlavně je patrný rozdíl tvaru granulí komerčně dostupných polyethylenů vyráběných ve velkých objemech a granulí granulátu obsahujícího směs aditiv připravovaného v menších objemech dle požadavků zákazníka. Granule polyethylenu LD1 mají přibližně válcový tvar (průměr $4,4 \pm 0,2$ mm). Granule LD2 mají podobné rozměry jako granule LD1, ale jejich průřez je více elipsovité. Granule

polyethylenu HD jsou nejvíce pravidelné (průměr $4,8 \pm 0,1$ mm). Tloušťkou granulí (včetně různých výstupků) LD1, LD2 i HD se pohybuje od 2 mm do 3 mm. Granule PE se směsí dalších aditiv jsou značně nepravidelné, jejich průměr je $2,5 \pm 0,5$ mm a variabilita jejich délky je minimálně v řádu milimetrů.

5.2 Polymerní materiály připravené extruzí

V rámci prezentovaného experimentu bylo připraveno celkem 24 materiálů vzájemně se odlišujících použitým typem základního PE (LD1, LD2 a HD), hmotnostním podílem plniva a zastoupením směsi dalších aditiv. Pro každý základní polyethylen byla vytvořena série osmi polymerních materiálů, které lze rozdělit do dvou skupin po čtyřech materiálech na základě skutečnosti, zda obsahují směs dalších aditiv (5% hmotnostní podíl) či nikoliv. V obou čtveřicích materiálů (s obsahem směsi dalších aditiv a bez směsi aditiv) se nachází materiál bez plniva na bázi HNT a tři kompozitní materiály s odlišným hmotnostním podílem tohoto plniva (1 hm%, 3 hm% a 7 hm%) v celém objemu daného materiálu. Přehledný soupis všech testovaných materiálů a jejich značení (včetně barevného značení využívaného v grafech a tabulkách při charakterizaci materiálů ve stavu krátce po výrobě), které je používáno v následujícím textu experimentální části, poskytuje Tab. 5.2.

Tab. 5.2: Soupis všech testovaných materiálů připravených extruzí.

barva grafů		základní polyethylen (matrice)			
Označení materiálů	Dragonite (hm%)	Ostatní aditiva (hm%)	Označení materiálů	Dragonite (hm%)	Ostatní aditiva (hm%)
LD1					
LD1	0	0	LD1-A	0	5
LD1-1HNT	1		LD1-1HNT-A	1	
LD1-3HNT	3		LD1-3HNT-A	3	
LD1-7HNT	7		LD1-7HNT-A	7	
LD2					
LD2	0	0	LD2-A	0	5
LD2-1HNT	1		LD2-1HNT-A	1	
LD2-3HNT	3		LD2-3HNT-A	3	
LD2-7HNT	7		LD2-7HNT-A	7	
HD					
HD	0	0	HD-A	0	5
HD-1HNT	1		HD-1HNT-A	1	
HD-3HNT	3		HD-3HNT-A	3	
HD-7HNT	7		HD-7HNT-A	7	

Polymerní materiály byly vyrobeny extruzí v laboratoři Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR. Čisté polyethyleny (LD1, LD2 a HD) byly zpracovány přímou extruzí, jejímž účelem je pouze zpracování granulátu do tvaru fólie. Ostatní materiály byly vyrobeny extruzí ve dvou krocích, kdy první krok představuje přípravu granulátu obsahujícího základní materiály v hmotnostním podílu podle Tab. 5.2 (probíhá příprava tzv. kompaundu) a v druhém kroku jsou z granulátu kompaundu připraveny testované fólie. Zvolenou technologii rozptýlení aditiv (primárně plniva s HNT) v polymeru lze nazvat interkalací z taveniny [99]. I když standardně tato technologie nezajišťuje nejlepší možné rozptýlení plniva, tak je často využívána díky dobré aplikovatelnosti v průmyslové praxi při výrobě velkých objemů materiálu.

V prvním kroku výroby polymerních materiálů s HNT a případně se směsí dalších aditiv (příprava granulátů kompaundů) byl využit dvoušnekový extrudér s protiběžným pohybem šneků (výrobce Brabender, typ DSK 42/5, extruzní šnek s průměrem 42 mm a délkou 210 mm). Při extruzi materiálů s polyethyleny LD1 a LD2 byl tento extrudér vyhříván maximálně na teplotu 180 °C (v oblasti hlavy extrudéru) a v případě extruze materiálů s HD dosahovala maximální extruzní teplota hodnoty 200 °C. Pro zpracování granulátů připravených kompaundů (v druhém kroku výroby polymerních materiálů s HNT a případně se směsí dalších aditiv) nebo při zpracování granulátů základních polymerů do podoby fólií byl použit jednošnekový třízónový extrudér (výrobce Buzuluk, extruzní šnek s průměrem 32 mm a délkou 384 mm). V případě materiálů s LD2 byly v jednotlivých topných zónách (od násypky k hlavě) nastaveny teploty 180 °C, 185 °C a 190 °C. Při zpracování materiálů s polyethylenem LD1 byly poté nastaveny teploty o 10 °C nižší a při extruzi materiálů s HD byly jednotlivé zóny vyhřívány na teploty 180 °C, 190 °C a 200 °C. Jednošnekový extrudér je vybaven šterbinovou hlavou, z které je vytlačovaný materiál naváděn na soustavu vyhříváných válců, která zajišťuje finální úpravu tloušťky a vyhlazení vyráběných fólií. Výsledné polymerní fólie mají šířku cca 10 cm, tloušťku $0,28 \pm 0,08$ mm a jejich délka se pohybuje dle množství zpracovaného materiálu v jednotkách metrů.

5.3 Základní informace o použitých diagnostických technikách

Diagnostické techniky používané při realizaci dále popisovaného komplexního experimentu lze rozdělit na techniky umožňující analýzy chemické struktury, termické analýzy, dielektrické analýzy a mechanické zkoušky. Jako doplňková diagnostická technika byla využívána optická mikroskopie jako zástupce zobrazovacích technik. Tato

kapitola uvádí pouze takové informace o diagnostických technikách, které jsou nezbytné pro následné vyhodnocování získaných výsledků měření a analýz. Podrobněji je problematika využitých diagnostických technik (postupů zvolených dle normativních dokumentů nebo na základě zkušeností a řešeršní činnosti) řešena v Příloze D.

5.3.1 Analýzy chemické struktury

Při charakterizaci materiálů se standardně nejdříve zmiňují přímé strukturální analýzy umožňující určovat chemické složení včetně kvantitativní analýzy zastoupení konkrétních prvků a rozpoznávat chemické vazby (funkční skupiny) v materiálu přítomné. Mezi tyto diagnostické metody patří různé typy vibrační spektroskopie, rentgenové spektroskopie či např. rentgenové difrakční analýzy [140, 141]. Z uvedených technik zjišťování chemické struktury (výskytu chemických vazeb) testovaných materiálů byla použita **infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací** (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), která představuje typ vibrační spektroskopie specifikované v Příloze D.1.

Pro analýzu chemických vazeb v testovaných materiálech byl konkrétně použit spektrometr Nicolet 380 (výrobce Thermo Scientific), který umožňuje získat spektrogram pro *vlnočty*³¹ ve standardním intervalu od 400 cm⁻¹ do 4000 cm⁻¹, který odpovídá intervalu vlnových délek od 2,5 μm do 25 μm. Pro analýzu vzorků plniva (peleta o průměru 13 mm) i zpracovaných fólií (čtvercové vzorky s délkou strany 35 mm) byl využit transmisní režim s rozlišením 1 cm⁻¹. Finální vyhodnocované spektrogramy byly složeny z 32 jednotlivých skenů. Infračervený spektrometr je ovládán softwarem Omnic, který umožňuje získané spektrogramy následně zpracovávat (např. byla využita korekce základní linie spektra). Dále uvedené spektrogramy představují záznam absorbancí (vysvětleno v Příloze D.1) pro jednotlivé vlnočty. Infračervená spektroskopie byla využita i k analýze rozptýlení plniva v kompozitech (hodnocení velikosti absorbancí pro konkrétní vlnočty), viz kap. 6.2.2.

5.3.2 Termické analýzy

Dále byly využívány termické analýzy, které umožňují přesné měření materiálových vlastností v průběhu řízené změny teploty v měřicí cele analyzátoru. Tyto techniky byly v rámci práce využity pro určování množství vzorkem přijímané nebo odevzdávané energie a sledování vývoje hmotnosti vzorku při řízeném ohřevu. Termické analýzy mohou

³¹ *Vlnočť* w (*wavenumber*) představuje reciprokou vlnovou délku (infračerveného záření) a standardně se udává v jednotkách cm⁻¹ [142]. Vlnočť je nejčastěji uváděnou veličinou v FTIR spektrogramech na ose x, ke které lze přiřadit odpovídající vlnovou délku, frekvenci a energii záření na základě výpočtů, např. dle [141].

dále sloužit také k měření změny rozměrů nebo parametrů popisujících chování materiálu při specifickém mechanickém namáhání vzorku v průběhu analýzy [98].

Konkrétní termická analýza použitá v rámci této práce se nazývá **simultánní termická analýza** (STA, *Simultaneous Thermal Analysis*), která umožňuje zaznamenávat současně průběh změny hmotnosti a průběh tepelného toku q vzorkem neboli tepelnou bilanci dějů probíhajících v materiálech (více viz Příloha D.2). Změna hmotnosti testovaného vzorku je konkrétně vyjádřena jako procentní podíl hmotnosti při dané teplotě (v daném čase) vůči počáteční hmotnosti vzorku. Pro simultánní termické analýzy prezentované v této práci byl použit analyzátor SDT Q600 (výrobce TA Instruments). Analýza plniva byla provedena s navázkou $11,0 \pm 0,5$ mg a u vzorků polymerních materiálů (připravených vyříznutím z pásu fólie) byla vždy dodržena hmotnost $9,0 \pm 0,5$ mg. Všechna prezentovaná měření byla realizována ve vzduchové atmosféře s objemovým průtokem vzduchu 100 ml/min. Byl zvolen jednotný teplotní intervalu od cca 25 °C do 800 °C a rychlost ohřevu 10 °C/min.

5.3.3 Dielektrické analýzy

V neposlední řadě je pro hodnocení použitelnosti elektroizolačních materiálů nezbytné zjišťovat chování materiálu po jeho vložení do elektrického pole a určovat tak jeho dielektrické vlastnosti.³² Při zjišťování dielektrických vlastností patří mezi běžné diagnostické metody měření elektrické pevnosti a rezistivity materiálu. Rezistivita může být stanovena vnitřní nebo povrchová podle použitého zapojení a na základě měření vnitřní rezistivity lze získat také hodnoty tzv. polarizačních indexů [97]. Dále lze provádět měření relativní permitivity, ztrátového činitele, rozložení prostorového náboje či přítomnosti částečných výbojů a vzniku vodivých cest v materiálu. Z hlediska charakteru elektrického pole lze rozlišit zkoušky ve stejnosměrném a střídavém elektrickém poli často s frekvencí 50 Hz nebo 60 Hz. Konkrétně elektrickou pevnost lze stanovit při zkoušce stejnosměrným, střídavým nebo také rázovým napětím a v závislosti na zvoleném průběhu zkušebního napětí je dosažena pro konkrétní materiál jiná hodnota elektrické pevnosti (více viz [97]).

Jako komplexní diagnostická metoda, která umožňuje uživatelsky jednoduché hodnocení chování elektroizolačního materiálu ve střídavém elektrickém poli s proměnnou

³² Dle normy ČSN EN 62631-1 jsou definovány odděleně izolační a dielektrické vlastnosti (pevných) elektroizolačních materiálů. Izolační vlastnosti materiálů jsou dle normy sledovány při stejnosměrném proudu v časové oblasti (vnitřní a povrchová rezistivita). Dielektrické vlastnosti jsou dle normy sledovány při střídavém proudu ve frekvenční oblasti (relativní permitivita). V rámci této práce jsou všechny vlastnosti sledované při umístění vzorku materiálu do elektrického pole označovány jako dielektrické.

frekvencí f (standardně v rozsahu od zlomků Hz do jednotek MHz) se stále častěji využívá tzv. širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS, *Broadband Dielectric Spectroscopy*). Při BDS lze hodnotit relativně jednoduše a přesně i závislost měřených dielektrických parametrů na teplotě T (v rozsahu až několika set °C), na základě čehož je možné BDS považovat též za dielektrickou termickou analýzu. Další informace o hodnocení materiálů v elektrickém poli včetně detailnějšího popisu zjišťovaných parametrů uvádí Příloha D.

Za **klíčové parametry charakterizující dielektrické vlastnosti** jsou v předkládané práci vybrány tyto: elektrická pevnost E_p vycházející z hodnoty průrazného napětí, vnitřní rezistivita ρ_v a polarizační indexy PI vycházející z měření ustáleného proudu při absorpci dielektrika a relativní permitivita. Konkrétně se stanovuje polarizační index PI_I jako poměr proudů v patnácté a šedesáté sekundě. Stanovován je též polarizační index PI_{10} , který je poměrem proudu odečteného po jedné minutě a proudu v desáté minutě od přiložení napětí. Relativní permitivita je komplexním parametrem, který je možné rozdělit na reálnou složku ε' a imaginární složkou ε'' . Pro samotné plnivo jsou zjišťovány pouze průběhy frekvenčně a teplotně závislé reálné a imaginární složky relativní permitivity. V případě polymerních materiálů (plošné vzorky) jsou poté kromě průběhů frekvenčně a teplotně závislé reálné a imaginární složky relativní permitivity zjišťovány také elektrická pevnost při frekvenci 50 Hz, vnitřní rezistivita a polarizační indexy.

Vnitřní rezistivita a polarizační indexy byly stanoveny na základě měření dle normy ČSN IEC 93 pomocí měřicí aparatury (výrobce Keithley) popsané v Příloze D.3. Testovací stejnosměrné napětí mělo hodnotu 1000 V. Před samotným měřením (před připojením testovacího napětí) bylo potřeba každý vzorek nejprve kondicionovat.³³ Vnitřní rezistivitu a polarizační indexy bylo možné určit z časové závislosti proudu protékajícího vzorkem umístěným mezi elektrodami měřicí aparatury jen pro materiály ve formě fólie. Konkrétně byly pro potřeby měření vyříznuty z polymerních fólií vzorky o rozměrech 10 cm × 10 cm. Pro práškové plnivo s HNT nebylo možné tyto parametry z technických důvodů určit.

Určování elektrické pevnosti bylo realizováno v souladu s normou ČSN EN 60243-1 a byla využita aparatura od výrobce HighVolt, která je podrobně popsána v Příloze D.4. Určována byla střídavá elektrická pevnost (testovací napětí s frekvencí 50 Hz). Rychlost

³³ Kondicionování představuje v případě měření vnitřní rezistivity co nejefektivnější odvedení elektrického náboje před měřením. Nejdříve je vzorek umístěn v tzv. zkratovací knížce na dobu 24 h a poté je přemístěn (uzemněným nástrojem) do elektrodového systému, kde je ještě 10 min ponechán v režimu vybíjení (pouhé uzemnění). Zkratovací knížka představuje uzemněnou soustavu spojených měděných plechů. Vzorek se při umístění do zkratovací knížky vkládá mezi dva plechy a celá zkratovací knížka je mechanicky zatížena.

nárůstu napětí v průběhu testů byla konstantní (1 kV/s). Elektrická pevnost byla určována stejně jako vnitřní rezistivita pouze pro polymerní materiály a byly testovány i stejné vzorky, které byly před měřením elektrické pevnosti použity pro měření ρ_v a PI .

Relativní permitivita byla analyzována pomocí BDS (spektrální analyzátor od výrobce Novocontrol Technologies). Konkrétně byly zaznamenávány průběhy frekvenčně a teplotně závislé reálné a imaginární složky relativní permitivity, které jsou definovány v Příloze D.5. Stručný princip fungování a specifikace možností použité BDS jsou rovněž uvedeny v Příloze D.5. Na základě zkušeností byl pro všechny analyzované materiály zvolen frekvenční rozsah testovacího napětí od 0,5 Hz do 1 MHz (pro každou zadanou teplotu měřeno od nejvyšší frekvence k nejnižší) a amplituda napětí byla nastavena na 1 V.

Plnivo Dragonite HP bylo pro potřeby BDS zpracováno do podoby pelet (specifikace pelety viz Příloha D.8), které byly testovány v několika teplotních intervalech (maximální interval od -150 °C do 200 °C). Testování polymerních materiálů pomocí BDS probíhalo v teplotní interval od -150 °C (případně jen od -50 °C) do 100 °C. Teplotní krok byl 5 °C a v některých případech byl proveden opakovaný ohřev. Peleta byla při měření stlačena mezi elektrody o průměru 10 mm a vzorek fólie byl umístěn mezi elektrody o průměru 30 mm.

5.3.4 Mechanické zkoušky

Za velmi důležité se při hodnocení technických (elektroizolačních) materiálů stále považují konvenční (často normované) mechanické zkoušky, na jejichž základě se běžně hodnotí mechanické vlastnosti (pevnost, houževnatost, pružnost a plasticita) [14]. Význam mechanických zkoušek ještě roste při využití elektroizolačního materiálu také ve funkci materiálu konstrukčního. Z hlediska způsobu namáhání existují zkoušky, při kterých je měřený vzorek zatěžován silou v tahu, tlaku, ohybu, smyku nebo v krutu [14].

V této práci je při testování materiálů na bázi termoplastu zvolena jako nejdůležitější **zkouška pevnosti v tahu**, která patří do skupiny zkoušek statických (konstantní nárůst působící síly). Hlavními sledovanými parametry získanými provedením tahové zkoušky jsou napětí na mezi kluzu σ_y (*stress at yield*), poměrné prodloužení na mezi kluzu ε_y (*strain at yield*), napětí při přetržení σ_b (*stress at break*) a poměrné prodloužení při přetržení ε_b (*strain at break*). Mez kluzu představuje oblast na deformační křivce (závislost napětí na poměrném prodloužení viz Příloha D.6), v které dochází k prvním projevům výskytu plastické (trvalé) deformace [14]. V rámci této práce jsou parametry na mezi kluzu vyhodnocovány v bodě, který je jednoznačně stanovený prvním lokálním maximem na

deformační křivce po strmém nárůstu napětí v oblasti pružných (elastických) deformací. Charakterizaci meze kluzu je možné provést i jinými způsoby a na základě zkoušky pevnosti v tahu lze stanovit i další často uváděné parametry, čemuž se věnuje Příloha D.6.

Zkoušky pevnosti v tahu prezentované v rámci předkládané práce byly realizovány pomocí univerzálního zkušebního stroje LabTest 3.030 (výrobce LaborTech), který umožňuje v daném provedení měřit sílu od jednotek newtonů do 1 kN. Testovány byly vzorky ve tvaru oboustranné lopatičky (*dog-bone specimen* nebo *dumbbell specimen*), jejichž rozměry vychází z normy ČSN EN ISO 527-2 (typ vzorku 5A). Rychlost oddalování čelistí zkušebního stroje při tahové zkoušce (zkušební rychlost) byla volena v souladu s ČSN EN ISO 527-1 a po testovacích měřeních byla jako optimální zvolena hodnota 20 mm/min.

5.3.5 Zobrazovací techniky

Jen jako doplňkové, ale přesto důležité pro získání co nejucelenějšího pohledu na testované materiály, jsou v rámci práce brány zobrazovací techniky. Tyto techniky umožňují zobrazit mnohonásobně zvětšenou skutečnou strukturu testovaného vzorku materiálu a patří mezi ně různé typy optické mikroskopie a elektronové mikroskopie (transmisní nebo skenovací). Tyto metody jsou při hodnocení polymerních materiálů velmi přínosné především pro monitorování rozptýlení plniva v polymerní matici a vzniku defektů v materiálové struktuře (např. vzduchových bublinek a mikrotrhlin) především již ve stavu krátce po výrobě (bez uvažování následné degradace). Po testování materiálů mohou zobrazovací techniky umožnit názorně a objektivně zhodnotit dopady zvolených materiálových zkoušek (např. zjišťování elektrické pevnosti) na materiály. O mikroskopii a příbuzných diagnostických technikách se lze více dozvědět např. z literatury [141].

V rámci této práce jsou prezentovány pouze snímky pořízené **optickou mikroskopií**, která byla využita při základním hodnocení rozptýlení plniva v matici či při hodnocení otvorů vzniklých při elektrickém průrazu. Konkrétně byl použit optický stereomikroskop SZX10 (výrobce Olympus) osazený kamerou Infinity 1-3C (výrobce Teledyne Lumenera) umožňující záznam sledovaného objektu. Všechny uváděné snímky jsou doplněny reálným měřítkem. Další informace o použitém mikroskopu a o nasvícení vzorků uvádí Příloha D.7.

5.4 Představení experimentů zrychleného stárnutí

Na základě komplexního vyhodnocení dále uvedených výsledků měření polymerních materiálů ve stavu krátce po extruzi byla pro následný experiment zrychleného stárnutí

vybrána jen jedna skupina materiálů. Skupina materiálů začleňuje jeden základní polyethylen a všechny materiály na bázi tohoto PE (viz Tab. 5.2 na straně 53) a celkem byl tedy experiment zrychleného stárnutí realizován pro osm materiálů. V rámci experimentu zrychleného stárnutí jsou realizovány principiálně shodné analýzy chemické struktury, termické a dielektrické analýzy a tahové zkoušky jako v případě charakterizace materiálů krátce po extruzi (ve stavu bez dodatečné degradace). Četnost všech měření je shodná jako v případě charakterizace materiálů krátce po extruzi.

Experiment stárnutí intenzivním UV zářením probíhal po dobu tří měsíců (včetně měření všech parametrů) a vzorky byly vystaveny působení UV záření ve třech různě dlouhých časových intervalech, konkrétně v intervalech trvajících 50, 100 a 150 h. Pro uskutečnění experimentu zrychleného stárnutí působením UV záření bylo zkonstruováno osvitové zařízení (popis konstrukce uvádí Příloha E.1), které integruje jako zdroje UV záření trubicové fluorescenční lampy (*tubular fluorescent lamps*) [116]. Trubicové lampy umístěné v osvitovém zařízení (detailněji popisuje Příloha E) je možné dle emisního spektra přirovnat k lampám značeným UVB-313 (typ 2) dle ČSN EN ISO 4892-3. U použitého zdroje UV záření je výrobcem definovaný interval vlnových délek, ale s dostupným přístrojovým vybavením nebylo možné dodefinovat intenzitu ozáření (spektrální ozáření pro dané vlnočty), což by bylo potřebné pro provedení experimentu přesně dle norem. Podrobnější informace o provedeném experimentech stárnutí uvádí Příloha E.1.

Experiment zrychleného tepelného stárnutí probíhal v horkovzdušné sušárně po dobu přibližně pěti měsíců. Vzorky byly ze sušárny odebírány po šesti různě dlouhých časových intervalech. Tyto časové intervaly trvaly 50, 100, 150, 250, 400 a 1000 h. Tři nejkratší časy stárnutí byly zařazeny kvůli možnosti jednoznačného porovnání výsledků tepelného stárnutí s výsledky stárnutí působením UV záření. Již dle teoretických předpokladů byly očekávány minimální dopady zvýšené teploty v těchto časech (viz Příloha E.2). Vzhledem k omezené kapacitě dostupné sušárny nemohly být umístěny do sušárny všechny vzorky najednou. Bylo tak hledáno optimální řešení pro postupné umístění a odebírání vzorků, tak aby byl celý proces přehledný a při tom realizovatelný v co nejkratším čase (popsáno v Příloze E.2). Stárnutí probíhalo při teplotě 95 °C, což je téměř maximální teplota, při které ještě nedochází k viditelnému měknutí a deformaci vzorků. Experiment zrychleného tepelného stárnutí byl realizován v souladu s ČSN EN 60811-401 a ČSN EN 60216-1.

6 Dosažené výsledky provedených experimentů

Tato kapitola shrnuje všechny podstatné výsledky dosažené v rámci komplexních analýz materiálových vlastností zpracovaných autorem předkládané disertační práce na základě provedených dílčích měření. Nejprve jsou uvedeny výsledky měření získané pro vzorky plniva Dragonite HP. Následují výsledky měření vzorků všech výše představených polymerních materiálů (souhrn v Tab. 5.2 na straně 53) ve stavu krátce po výrobě extruzí a poté výsledky pro vybranou skupinu polymerních materiálů ve stavu po jejich vystavení působení degračních faktorů v průběhu experimentů zrychleného stárnutí. Prezentované výsledky měření již byly z velké části publikovány a v textu práce jsou průběžně použity odkazy na příspěvky následně uvedené v seznamu publikací autora. Měření probíhala za klimatických podmínek prostředí odpovídajících přibližně podmínkám označovaných dle normy ČSN EN 60212 za normální podmínky B.³⁴ V případě provádění určitého měření konkrétního parametru s četností vyšší než jedna byly zavedeny základní statistické charakteristiky získaného souboru dat, kterými jsou aritmetický průměr, směrodatná odchylka a variační koeficient.³⁵

6.1 Charakterizace plniva Dragonite HP

V rámci charakterizace plniva Dragonite HP je nejdříve zjišťována chemická struktura plniva pomocí FTIR. Následuje základní analýza termických vlastností a zjišťování chování plniva v elektrickém poli s proměnnou frekvencí při řízené změně teploty okolí.

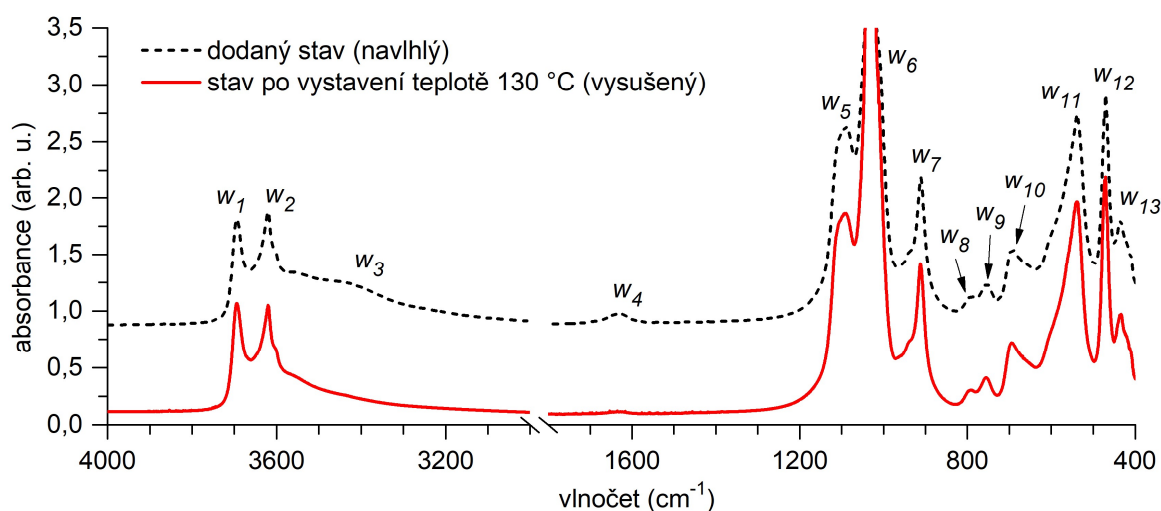
6.1.1 Výsledky analýzy chemické struktury

Při charakterizaci samotného plniva je důležité ověřit, zda odpovídá jeho chemické složení a struktura předpokladům získaným z odborné literatury a od dodavatele plniva. Z dostupných diagnostických metod byla využita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací v transmisním režimu. Měřené vzorky představují pelety o průměru 13 mm tvořené ze 180±1 mg bromidu draselného (KBr) a pouze 1,9±0,1 mg Dragonitu HP, jejichž postup přípravy a umístění ve speciálním přípravku pro transmisní měření uvádí Příloha D.

³⁴ Pro podmínky B určený teplotní rozsah 23±2 °C byl dodržen vždy. Naměřené hodnoty relativní vlhkosti okolí byly v některých případech i o 10 % nižší než minimální hodnota stanoveného intervalu (50±10 %).

³⁵ Používané statistické charakteristiky souboru dat představují základní nástroje popisné statistiky. Prostý aritmetický průměr představuje charakteristiku polohy a směrodatná odchylka a variační koeficient jsou charakteristiky variability. Směrodatná odchylka je charakteristika absolutní variability (ve stejných jednotkách jako sledovaná proměnná) a variační koeficient (bezrozměrné číslo) jako poměr směrodatné odchylky a aritmetického průměru určuje relativní variabilitu souboru dat [143].

Spektrogramy pro plnivo Dragonite HP ve stavu, ve kterém bylo dodáno po vytěžení (navlhlý stav), a ve stavu po jeho vysušení (při teplotě 130 °C) uvádí Obr. 6.1. Tab. 6.1 a Tab. 6.2 následně uvádí konkrétní hodnoty vlnočtů zvýrazněných na Obr. 6.1 pro vybrané molekulové vibrace společně s přiřazením chemických vazeb dle literatury [45, 47, 144]. Zde prezentované spektrogramy jsou uvedeny také v autorském článku [8a], kde je navíc zpracován průběh změn chemických vazeb při následném zahřívání HNT až do teploty 800 °C. Spektrální pásy s centrálními vlnočty w_3 a w_4 (viz Obr. 6.1) lze přiřadit především adsorbované vodě, která se při zahřátí materiálu na teplotu 130 °C (po dobu 24 h) odpaří. Ostatní zvýrazněné spektrální pásy (centrální vlnočty) odpovídají vazbám ve struktuře HNT dle Obr. 2.3 v kapitole 2.3.1. Vlnočet w_1 je přiřazen deformační vibraci hydroxylové skupiny (O–H vazby) reprezentující vnitřní povrch aluminosilikátové vrstvy. Vlnočet w_2 je přiřazen deformační vibraci hydroxylové skupiny navázané v prostoru mezi křemíko-kyslíkovými tetraedry a hliníko-kyslíkovými oktaedry. Vazby hydroxylových skupin jsou rozrušeny při dehydroxylaci, což se ve spektrogramech projeví výrazným utlumením až zánikem vrcholů pro karboxylové skupiny [8a]. Při zahřívání HNT byla také pozorována změně poměru absorbancí pro vlnočty w_1 a w_2 , čemuž se věnuje autorský článek [20a].



Obr. 6.1: Spektrogramy pro plnivo Dragonite HP (HNT).

Tab. 6.1: Vybrané deformační vibrace přiřazené k chemickým vazbám tubulárního halloysitu.

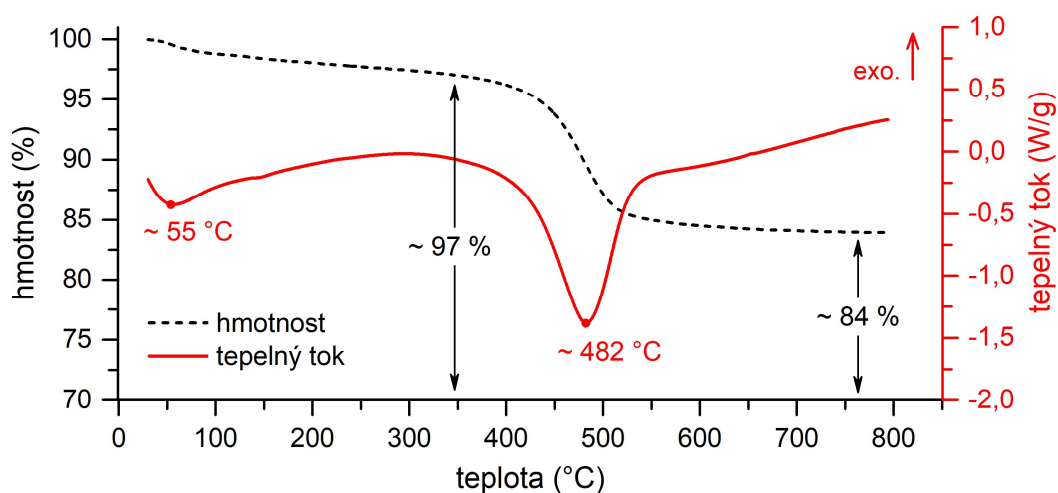
Vlnočet (cm ⁻¹)	w_1	w_2	w_3	w_5	w_6	w_8	w_9	w_{10}
	3697	3621	3450–3554	1096	1035	793	753	693
Chemická vazba	O–H	O–H	H–O–H	Si–O–Si	Si–O–Si	Si–O	Si–O	Si–O

Tab. 6.2: Vybrané valenční vibrace přiřazené k chemickým vazbám tubulárního halloysitu.

Vlnočet (cm ⁻¹)	w ₄	w ₇	w ₁₁	w ₁₂	w ₁₃
		1634	912	537	471
Chemická vazba	H–O–H	O–H	Al–O–Si	Si–O–Si	Si–O

6.1.2 Výsledky simultánní termické analýzy

Po hodnocení chemické struktury následovalo zjišťování chování plniva Dragonite HP při jeho řízeném ohřevu pomocí simultánní termické analýzy. Uskutečnění této analýzy je důležité především kvůli ověření mechanismu dehydratace a následně také dehydroxylace jako reakce přispívající k oheň retardačním vlastnostem polymerního kompozitního materiálu obsahujícího HNT. Výsledky analýzy, konkrétně trend úbytku hmotnosti vzorku a průběh tepelného toku při nárůstu teploty, ukazuje Obr. 6.2. Výsledky provedených měření pomocí STA uvádí též některé autorské články (např. [2a, 8a, 20a]). Ze získaných výsledků termické analýzy plniva Dragonite HP je důležité uvést především informace o dehydrataci a dehydroxylaci. Dehydratace, představující odstraňování absorbované a slabě vázané krystalické vody v určitém objemu práškového plniva, probíhá v prostředí vysušeného vzduchu postupně již od počátku měření. Úbytek hmotnosti způsobený nejprve dehydratací HNT dosahuje přibližně 3 %. Zhruba při teplotě 400 °C začne u testovaného HNT probíhat dehydroxylace (odštěpování karboxylových skupin) doprovázená úbytkem hmotnosti, který činí přibližně 13 %.

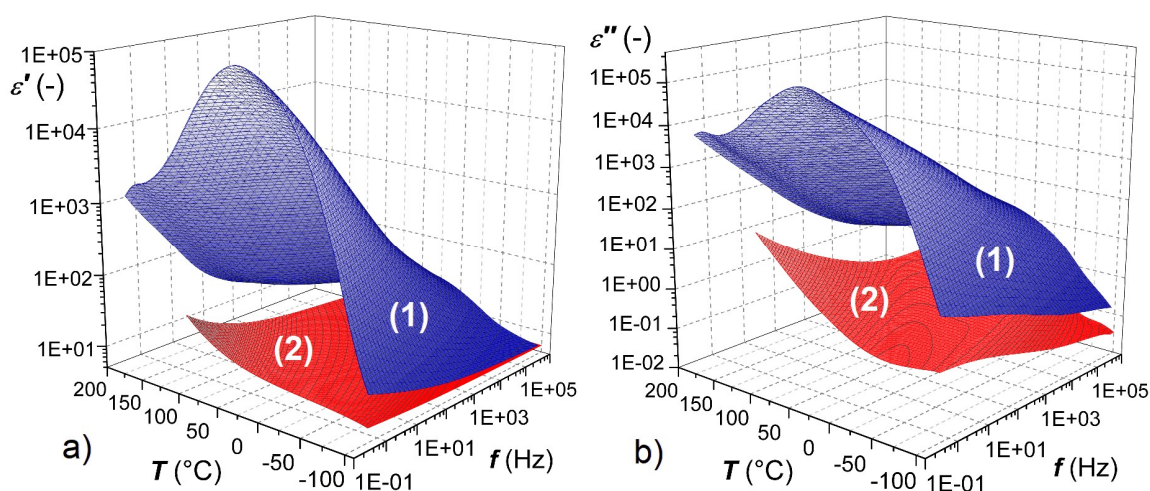


Obr. 6.2: Výsledky simultánní termické analýzy pro plnivo Dragonite HP.

6.1.3 Výsledky dielektrické spektroskopie

V poslední části charakterizace plniva Dragonite HP provedené autorem práce byly hodnoceny dielektrické vlastnosti na základě výsledků BDS (testovány pelety připravená

z cca 200 mg slisovaného plniva a využita aparatura popsána v Příloze D.5). Dielektrické vlastnosti tak byly interpretovány pouze pomocí průběhů reálné a imaginární složky relativní permitivity. Zde prezentované základní testování plniva pomocí BDS bylo realizováno ve třech krocích, kdy závislosti ϵ' a ϵ'' stanovené v prvním a třetím kroku uvádí Obr. 6.3. V prvním kroku byla peleta zahřívána z počáteční teploty $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následně byl vzorek ochlazen opět na teplotu $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poslední krok testování představuje opětovné zahřátí (*reheating*) vzorku, tentokrát pouze na teplotu $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla zvolena proto, že se jedná o maximální teplotu, které bylo plnivo vystaveno při extruzi některých připravovaných kompozitních materiálů. V případě prvního kroku testování tak lze hovořit o přibližné simulaci změny dielektrických vlastností HNT v průběhu extruze. Ohřev do teploty $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rezervou pokrývá teplotní oblast možného využití testovaných kompozitů v reálném provozu.



Obr. 6.3: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) ϵ' a b) ϵ'' pro plnivo Dragonite HP (1 – první ohřev, 2 – druhý ohřev).

Z průběhů ϵ' a ϵ'' na Obr. 6.3 je patrné, že při prvním ohřevu pelety připravené z plniva Dragonite HP v dodaném stavu, tedy v nevysušeném stavu po vytěžení, dochází nejprve k výraznému nárůstu hodnot permitivit a následně k jejich poklesu. K poklesu permitivit dochází v celém frekvenčním intervalu, ale nejvíce výrazný je pokles při nízkých frekvencích. Pokles hodnot ϵ' a ϵ'' je s největší pravděpodobností způsoben výše zmíněnou dehydratací při vyšších teplotách reprezentovanou uvolňováním slabě vázané vody. Při opakovaném ohřevu jsou zaznamenány již jen zanedbatelné změny průběhů ϵ' a ϵ'' . Např. pro frekvenci 50 Hz a teplotě $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ lze uvést z průběhu prvního ohřevu hodnoty $\epsilon' = 4461$ a $\epsilon'' = 5919$ a z průběhu druhého ohřevu hodnoty $\epsilon' = 9,79$ a $\epsilon'' = 0,39$ [20a].

Rozsáhlejší popis výsledků analýz s využitím BDS (s rozdílnými teplotními programy) je popsán v několika autorských člancích, např. [5a, 7a, 8a, 20a]. V článku [7a] je např. prezentováno zjištění, že mezi prvním a druhým ohřevem v případě, kdy je materiál v prvním ohřevu zahříván pouze do teploty cca 110 °C, dochází k podstatně menšímu rozdílu hodnot ε' a ε'' než při uvedeném zahřívání až na teplotu 200 °C.

6.2 Základní charakterizace polymerních materiálů

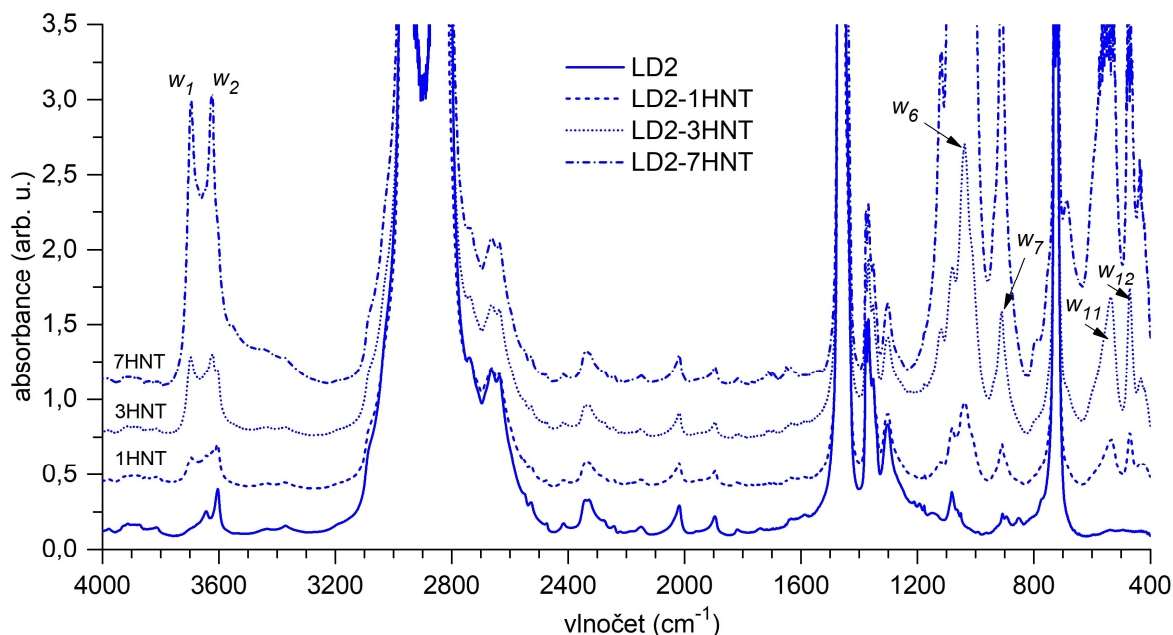
V této části práce jsou prezentovány výsledky měření a analýz navržených polymerních materiálů realizovaných krátce po zpracování těchto materiálů extruzí do podoby fólií. Materiály jsou tak testovány ve stavu, kdy lze zanedbat působení degradačních faktorů působících po vytvoření výsledných vzorků. V rámci komplexních analýz vybraných materiálových vlastností je vždy provedeno měření referenčního vzorku, který je připraven z čistého polyethylenu (LD1, LD2 a HD) případně z polyethylenu s přidavkem směsi dalších aditiv (LD1-A, LD2-A a HD-A). Výsledky měření referenčního materiálu jsou poté porovnávány s výsledky pro kompozity s plnivem Dragonite HP, které jsou hlavním objektem prováděného výzkumu.

6.2.1 Analýza chemického složení pomocí FTIR

V rámci charakterizace polymerních materiálů jsou nejprve prezentovány výsledky analýz provedených pomocí infračervené spektroskopie (použité přístrojové vybavení a režim analýz dle kap. 5.3.1 a Přílohy D.1). Vzhledem k velmi podobné chemické struktuře základních testovaných polyethylenů jsou téměř shodné i spektrogramy získané pro tyto materiály. Též bylo zjištěno, že spektrogramy pro kompozitní materiály s konkrétní úrovní plnění se v závislosti na použitém PE téměř neliší. Dokonce i přidavek směsi dalších aditiv se na spektrogramech materiálů ve stavu krátce po extruzi projevuje jen minimálně a z několika nevýrazných a překrývajících se vrcholů nelze definovat konkrétní chemické vazby. Proto lze považovat za dostatečné provést analýzu chemického složení testovaných materiálů na základě spektrogramů jen pro jeden základní PE (vybrán LD2) a odvozené kompozity s 1%, 3% a 7% podílem plniva Dragonite HP.

Spektrogramy pro sérii materiálů s LD2 bez přidavku směsi dalších aditiv jsou uvedeny na Obr. 6.4. Ze spektrogramu samotného polyethylenu LD2 i ze spektrogramů kompozitů s HNT jsou patrné výrazné absorpční pásy vibrací metylenových skupin (centrální vlnočty cca 2916 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} a 719 cm^{-1} dle [145]), jejichž maxima překračují pro

testované fólie zobrazené hodnoty absorbance. Dále jsou u všech materiálů patrné pásy pro méně výrazné valenční i deformační vibrace vazeb PE např. dle [146-148].



Obr. 6.4: Spektrogramy materiálů na bázi polyethylenu LD2 s rozdílnými hmotnostními podíly plniva.

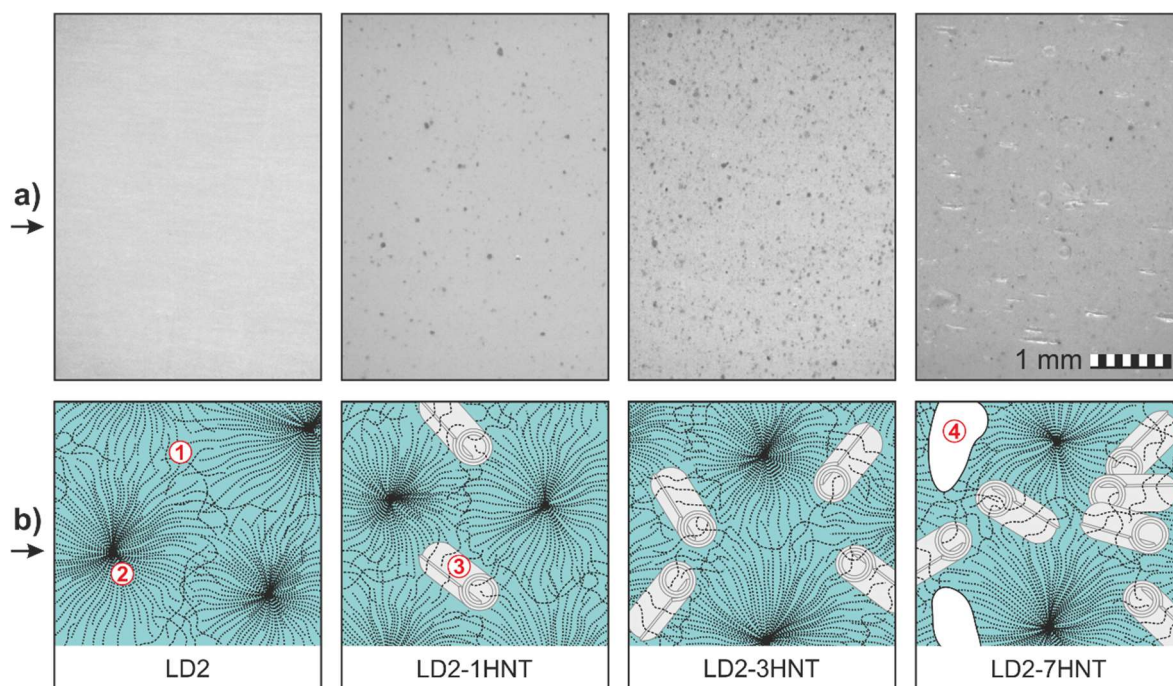
V kompozitech se s rostoucí úrovní plnění více projevují vibrace vazeb ve struktuře HNT a ve spektrogramech tak roste absorbance odpovídajících pásů (centrální vlnočty uvedené výše v Tab. 6.1 a Tab. 6.2). Výrazný je např. vznik dvojitého vrcholu (vlnočty w_1 a w_2 dle Tab. 6.1), který svědčí o výskytu vibracím hydroxylových skupin. Strmý nárůst absorbance v oblasti tohoto vrcholu koresponduje s nárůstem hmotnostního podílu HNT. V kompozitech nejsou zaznamenány žádné vazby dokazující vznik propojení (interakce) struktury PE a HNT. Obdobná spektra jsou uvedena také v autorských článcích [1a, 2a].

6.2.2 Analýza rozptýlení plniva v polymeru

Nejprve byla v rámci analýzy rozptýlení plniva provedena pouze vizuální kontrola rozmístění shluků částic plniva v objemu vzorků materiálů. Pro získání co nejnázornější představy o rozptýlení částic HNT ve větším objemu PE byly vzorky materiálů sledovány pomocí optické mikroskopie.³⁶ Z výsledků optické mikroskopie s malým zvětšením nelze

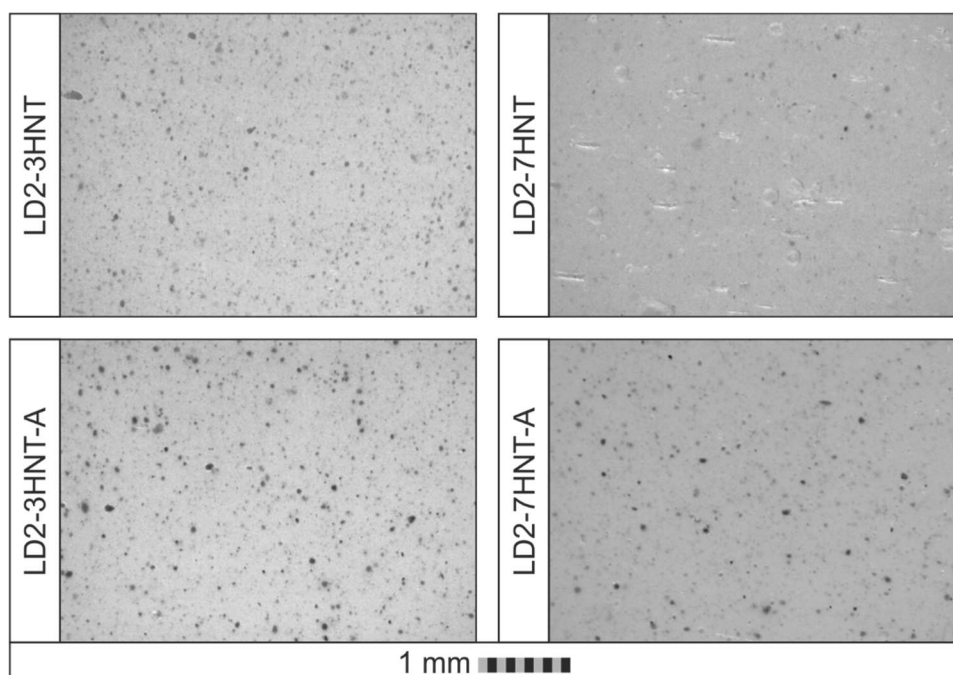
³⁶ Využití standardních metod pro hodnocení dispergace plniva v polymeru založených na elektronové mikroskopii je v případě hodnocení dispergace HNT v tenkých fóliích na bázi PE velmi komplikované. Přístrojové vybavení, které by bylo potřeba, neměl autor práce k dispozici a byly tak hledány alternativní možnosti pro zjištění alespoň přibližného rozptýlení HNT v PE. Standardně uznávanou detailní analýzu rozptýlení částic minerálního plniva v PE lze dle moderních trendů realizovat ideálně pomocí skenovací elektronové mikroskopie např. na základě vyhodnocení vzdáleností (nejmenších či průměrných) mezi sousedními částicemi (případně aglomeráty) detekovanými ve snímané rovině např. dle [244, 245].

detailně charakterizovat ani vznikající aglomeráty, ale lze popsat alespoň četnost výskytu a pravidelnost rozptýlení největších aglomerátů, což je pro praktické využití velmi důležité. Snímky pořízené mikroskopem pro vybrané materiály na bázi PE2 uvádí Obr. 6.5a.



Obr. 6.5: Obrazová dokumentace k analýze rozptýlení plniva: a) snímky z optického mikroskopu pro vybrané materiály na bázi PE2, b) zjednodušená interpretace předpokládané morfologie daných materiálů (1 – amorfni fáze PE, 2 – krystalická fáze PE, 3 – nanotrubička halloysitu, 4 – dutina).

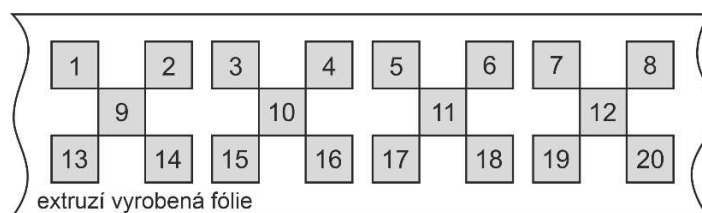
Z výše uvedených snímků je viditelný především nárůst výskytu opticky rozlišitelných aglomerátů HNT mezi 1% a 3% úrovní plnění. Následně je u materiálu se 7% úrovní plnění patrná tvorba bublinek a otevřených dutin. Na základě teoretických předpokladů a pozorování reálných vzorků polymerních materiálů byl vytvořen Obr. 6.5b, který názorně ukazuje změny v morfologii materiálů způsobené začleňováním rostoucího podílu HNT. Dále byla snaha zhodnotit také vliv přidavku směsi dalších aditiv na viditelné rozptýlení plniva a případný vznik dutin ve struktuře PE. Z tohoto důvodu je uveden Obr. 6.6, z kterého je patrný především rozdíl v morfologii kompozitů LD2-7HNT a LD2-7HNT-A (rozdíl mezi PE se 7% HNT a bez dalších aditiv a PE se 7% HNT a s dalšími aditivy). V případě, kdy není použita směs dalších aditiv, dochází k tvorbě viditelných bublin a také otevřených dutin (světlé stopy na snímku vpravo nahoře na Obr. 6.6), jejichž tvar je často protáhlý a orientovaný ve směru extruze. Vznik dutin ovlivňuje též úroveň vysušení HNT.



Obr. 6.6: Snímky z optického mikroskopu pro vybrané materiály (3% a 7% hmotnostní podíl plniva) na bázi LD2 s a bez obsahu směsi dalších aditiv.

Hlavní analýza rozptýlení částic HNT byla provedena pomocí FTIR. Výsledky optické mikroskopie nedokazují, že dochází skutečně ke sledování částic HNT (označení částic HNT vycházející jen z předpokladu o složení použitého plniva). Naopak analýza pomocí infračervené spektroskopie hodnotí přítomnost HNT přímo na základě detekce chemických vazeb struktury HNT. Při analýze rozptýlení částic HNT byly hodnoceny *absorpční koeficienty*³⁷ pro vybrané vlnočty odpovídající středním vlnočtům definovaným při popisu struktury HNT. Konkrétně se jedná o vlnočty značené w_1 , w_2 , w_6 , w_7 , w_{11} a w_{12} , jejichž přiřazení k chemickým vazbám je uvedeno v Tab. 6.1 a Tab. 6.2 a jejichž vyznačení ve spektrogramech testovaných materiálů s LD2 uvádí Obr. 6.4. Měření absorbance bylo pro vzorek každého materiálu provedeno na dvaceti místech, která leží ve středu polí o rozměrech 3 cm × 3 cm (šedá pole dle Obr. 6.7). V každém místě měření absorbancí byla změřena i tloušťka vzorku a všechny využívané hodnoty absorbance určené v daném místě byly na tuto tloušťku korigovány. Popisovaná analýza rozptýlení částic HNT v PE již byla publikována v autorském článku [22a].

³⁷ *Absorpční koeficient* vychází z hodnot absorbancí zjištěných pomocí FTIR v několika místech testovaného vzorku fólie polymerního materiálu. Hodnoty absorbancí jsou korigované pro tloušťky fólie v místech měření spektra. Při hodnocení absorpčních koeficientů není důležitá jednotka (uvedeno jen arb. u. – *arbitrary units*), ale důležité jsou především vypočítané variační koeficienty absorpčních koeficientů pro jednotlivé materiály.



Obr. 6.7: Znárodnění vzorku pro analýzu rozptýlení HNT v PE s rozmístěním míst měření.

Ze všech získaných hodnot absorpčních koeficientů pro konkrétní materiál a pro konkrétní vlnoučet byl určen absorpční koeficient (střední hodnota, směrodatná odchylka, variační koeficient). Výsledky pro kompozity s polyethylenem LD2 uvádí Tab. 6.3, z které je nejprve viditelný nárůst absorpčních koeficientů pro všechny hodnocené vlnoučty s rostoucí úrovní plnění. Rovněž rostou s úrovní plnění také variační koeficienty, což svědčí o zhoršení rozptýlení částic HNT v objemu materiálu s rostoucí úrovní plnění. Variační koeficienty se však nezvyšují příliš výrazně a jejich hodnoty nepřekročí nikdy 10 %. Při testování materiálů na bázi LD2 s přidavkem směsi dalších aditiv byly zjištěny jen minimální odchylky od měření materiálů bez přidavku směsi dalších aditiv, přičemž materiály s přidavkem dalších aditiv vykazují mírně vyšší hodnoty ν pro absorpční koeficienty. Toto zjištění dokazuje, že použitá směs dalších aditiv s velkou pravděpodobností nezlepšuje rozptýlení částic HNT (minimálně na úrovni pozorovatelné dostupným mikroskopem). Obdobné výsledky byly získány i pro ostatní materiály na bázi polyethylenů LD1 a HD.

Tab. 6.3: Výsledky analýzy rozptýlení HNT ve vybraných materiálech s LD2.

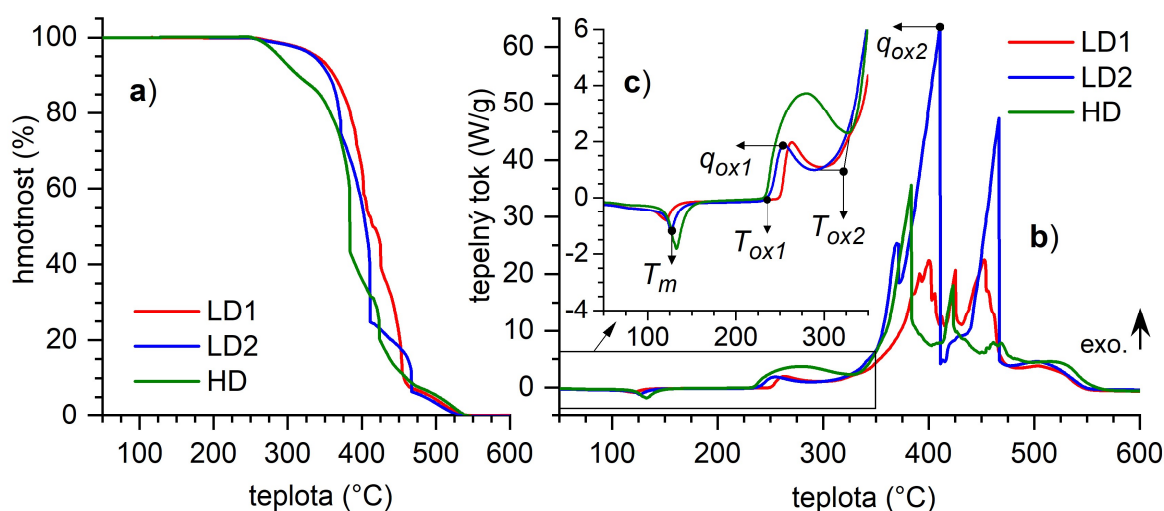
materiály	w (cm ⁻¹)					
	3697 (w_1)	3621 (w_2)	1035 (w_6)	912 (w_7)	537 (w_{11})	471 (w_{12})
absorpční koeficienty – střední hodnoty a směrodatné odchylky (arb. u.)						
LD2-1HNT	1,77±0,04	1,86±0,04	3,35±0,15	2,09±0,07	2,06±0,09	2,11±0,10
LD2-3HNT	2,74±0,13	2,80±0,10	7,68±0,64	3,82±0,19	4,39±0,28	4,53±0,37
LD2-7HNT	5,47±0,27	5,52±0,26	mimo rozsah měřitelné absorpance			
absorpční koeficienty – variační koeficienty (%)						
LD2-1HNT	2,43	2,27	4,55	3,18	4,16	4,93
LD2-3HNT	4,63	3,50	8,40	4,86	6,47	8,27
LD2-7HNT	4,92	4,64	mimo rozsah měřitelné absorpance			

6.2.3 Výsledky simultánních termických analýz

Realizované simultánní termické analýzy jsou v rámci práce velmi důležité, protože na jejich základě je možné provést relativně jednoduché hodnocení změn termických vlastností materiálů obsahujících plnivo a případně směs dalších aditiv oproti čistým PE. Hodnocené termické vlastnosti přímo souvisí s oheň retardačními vlastnostmi materiálů.

Simultánní termické analýzy byly provedeny pro každý materiál třikrát (uvažována časová náročnost a vytiženost přístrojového vybavení), což je dle zkušeností dostačující četnost měření. Alespoň takováto četnost měření byla volena proto, aby bylo možné zohlednit i určitou náhodnost (danou i mírně odlišným tvarem každého analyzovaného vzorku) některých dílčích dějů probíhajících při dekompozici materiálů na bázi PE. Pro každý materiál byly na základě tří analýz vypočítány průměrné průběhy změny hmotnosti a tepelného toku (bez směrodatných odchylek), které byly následně hodnoceny. Všechny termogramy uváděné pro polymerní materiály jsou v teplotním rozsahu maximálně od 50 °C do 600 °C. Mimo tento teplotní rozsah nedochází k žádným významným dějům, které by bylo potřeba komentovat.

Názorné srovnání rozdílů v chování základních PE při jejich tepelném namáhání poskytuje souhrn termogramů prezentovaných na Obr. 6.8. Zmíněný obrázek uvádí také značení všech parametrů, které jsou v rámci vyhodnocení termických analýz hodnoceny primárně. Jedná se o teplotu tavení T_m (melting peak temperature), počáteční teplotu prvního viditelného termo-oxidačního děje T_{on1} , počáteční teplotu následujícího složeného (hlavního) termo-oxidačního děje T_{on2} , maximální tepelný tok pro první termo-oxidační děj q_{max1} a maximum tepelného toku v oblasti hlavního termo-oxidačního děje q_{max2} společně s teplotou $T_{q(max)}$, při které je tohoto maxima tepelného toku dosaženo. Teploty T_{on1} a T_{on2} jsou určeny extrapolací (extrapolated onset oxidation temperature) [149].



Obr. 6.8: Souhrnné termogramy pro základní polyethyleny: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy tepelného toku v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů tepelného toku pro teploty do 350 °C.

Z uvedených termogramů je patrné, že teploty tavení polyethylenů LD1, LD2 i HD se liší pouze o několik stupňů Celsia. Minimální rozdíl mezi polyethyleny je i v případě T_{on1} .

Významnější je rozdíl hodnot q_{max1} . Hodnota q_{max1} pro HD je přibližně dvojnásobná než v případě LD1 a LD2. Konkrétní číselné hodnoty vyznačených parametrů uvádí Tab. 6.4.

Výskyt prvního vrcholu s hladkým průběhem ve všech uváděných termogramech (přičten prvnímu termo-oxidačnímu ději) charakterizuje např. dle [150] změny chemické struktury PE způsobené tvorbou radikálů v první fázi postupné tepelné degradace.³⁸ V této fázi degradace se nepředpokládalo významné ovlivnění chování PE přidáním HNT, ale určité ovlivnění bylo i tak zjištěno. Zjištěné ovlivnění souvisí nejspíše se zanesením molekul vody a hydroxylových skupin (ve struktuře HNT) do objemu PE, což může mít za následek změnu kinetiky i mechanismu některých probíhajících radikálových reakcí. Mnohem výraznější rozdíly v průběhu degradace jednotlivých materiálů (vliv typu PE a zastoupení HNT a dalších aditiv) jsou však zaznamenány při hodnocení složeného hlavního termo-oxidačního děje (obecně při teplotě nad 300 °C).

Souhrn hodnot sledovaných parametrů nejen pro základní polyethyleny, ale pro všechny testované materiály, uvádí Tab. 6.4. Dále jsou na Obr. 6.9 až Obr. 6.11 uvedeny souhrnné termogramy pro série materiálů na bázi polyethylenů LD1, LD2 a HD (materiály se všemi testovanými hmotnostními podíly plniva) bez přídavku směsi dalších aditiv. Termogramy pro materiály s přídavkem směsi dalších aditiv se v celém svém průběhu výrazně neliší od průběhů odpovídajících materiálů bez přídavku dalších aditiv, ale pro úplnost jsou uvedeny v Příloze F.1. Obdobné termogramy jsou prezentovány a hodnoceny také v některých autorských článcích (materiály s HD [12a], materiály s LD2 a HD [14a]).

V případě materiálů na bázi polyethylenu LD1, je již z průběhů změn hmotnosti patrné, že přidání jednotek hmotnostních procent HNT příliš neovlivňuje chování vytvořených kompozitů. Průběhy tepelného toku toto zjištění potvrzují. Konkrétně velmi důležité hodnoty tepelného toku q_{max2} jsou pro materiály s LD1 oproti materiálům s LD2 a HD nižší (pro odpovídající úroveň plnění přibližně poloviční). V teplotním intervalu cca od 300 °C do 500 °C (oblast druhého, případně hlavního, termo-oxidačního děje) se pro materiály s LD1 vyskytuje v průběhu tepelného toku nejvíce dílčích vrcholů, což svědčí o nejvíce

³⁸ Tvorba konkrétních radikálů při termo-oxidaci je popsána dílčími radikálovými reakcemi probíhajícími často obdobně jako při již zmíněné základní autooxidaci (viz kap. 2.5). Probíhající radikálové reakce lze obecně přiřadit k některé z fází autooxidace, které jsou např. dle [151] nazývány iniciace, propagace, větvení (*branching*) a terminace. Velmi detailně se popisují radikálových reakcí pro PE věnuje ve svých článcích např. François G. Gugumus ([152] a další). Jednotlivé radikálové reakce (celé mechanismy propojených reakcí) se vyskytují při termo-oxidaci PE s určitou pravděpodobností v závislosti na typu PE, koncentraci kyslíku a působení dalších faktorů. Proto se mohou i významně lišit meziprodukty (detekované při určité teplotě v průběhu tepelného zatěžování) i výsledné produkty kompletní hodnocené degradace, což popisuje [153].

pozvolném rozkladu (oproti LD2 a HD). Tato skutečnost může souviset s tím, že LD1 je dle teoretických předpokladů nejvíce rozvětvený PE s nejvyšším podílem amorfnní fáze.

Tab. 6.4: Souhrn hodnot sledovaných parametrů z STA – charakterizace všech testovaných materiálů.

materiál	T_m (°C)	T_{on1} (°C)	q_{max1} (W/g)	T_{on2} (°C)	q_{max2} (W/g)	$T_{q(max)}$ (°C)
LD1	121,3	251,4	1,97	334,2	22,5	400,9 a 450,7
LD1-1HNT	120,6	236,1	1,86	329,6	17,1	411,7
LD1-3HNT	121,7	238,6	1,57	316,6	22,0	439,8
LD1-7HNT	121,8	233,7	1,39	308,1	27,6	464,1
LD1-A	121,5	274,5	1,87	333,9	26,5	402,1
LD1-1HNT-A	119,9	271,2	1,84	325,7	20,6	395,5 a 467,1
LD1-3HNT-A	121,6	267,4	1,97	318,9	20,2	389,2
LD1-7HNT-A	121,3	257,9	1,96	314,5	27,2	445,4

LD2	126,4	237,6	1,87	329,9	63,4	411,1
LD2-1HNT	125,7	227,9	1,99	319,6	50,5	400,2
LD2-3HNT	125,5	220,1	1,58	311,7	75,3	424,2
LD2-7HNT	125,8	218,5	1,16	306,5	51,8	428,6
LD2-A	125,4	271,7	2,54	328,9	59,2	394,2
LD2-1HNT-A	125,6	270,6	3,03	326,2	67,9	420,2
LD2-3HNT-A	125,7	269,3	1,95	322,4	74,9	420,4
LD2-7HNT-A	125,4	260,5	1,71	316,6	44,4	463,2

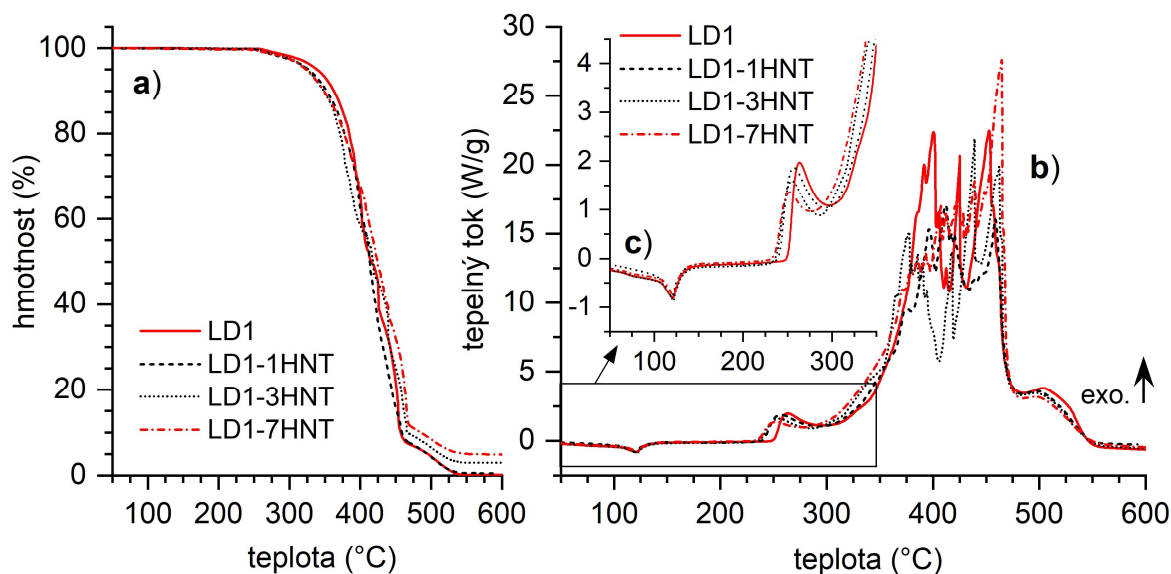
HD	132,8	235,8	3,71	347,1	35,2	384,2
HD-1HNT	132,6	213,9	2,76	381,7	55,8	425,3
HD-3HNT	133,5	215,2	2,48	403,3	34,1	427,4
HD-7HNT	132,2	217,7	1,53	403,5	93,2	464,3
HD-A	131,6	265,2	3,77	360,8	41,7	404,9
HD-1HNT-A	131,4	266,4	3,59	365,2	33,0	405,1
HD-3HNT-A	131,9	263,8	2,91	412,3	42,5	446,1
HD-7HNT-A	132,8	244,3	2,27	399,4	85,9	460,3

Pozn.: Kurzívou jsou vyznačeny hodnoty parametrů, jejichž trend vývoje je s rostoucím podílem plniva u konkrétní skupiny materiálů (např. materiály s LD1) jednoznačně pozitivní.

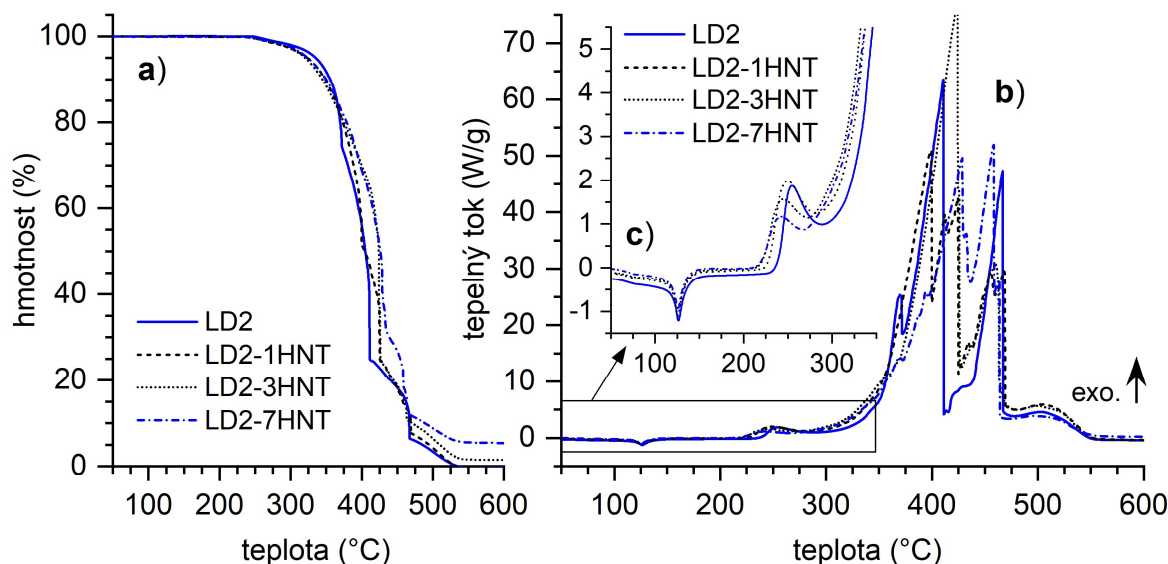
U materiálů s LD2 je ovlivnění průběhu tepelné degradace přidáním HNT a dalších aditiv významnější, hlavně co se týče výkyvů v hodnotách q_{max2} . Teplota T_{on2} je však stále jen minimálně závislá na přidání HNT a dalších aditiv (rozdíl do 25 °C mezi LD2 a LD2-7HNT(-A)). Zatím neobjasněn je výrazný nárůst q_{max2} pro LD2-3HNT(-A) oproti LD2.

Již na základě průběhů zjištěných změn hmotnosti je patrné, že chování materiálů s HD v teplotním poli je na přidání HNT dosti závislé. S výrazně strmějším poklesem hmotnosti

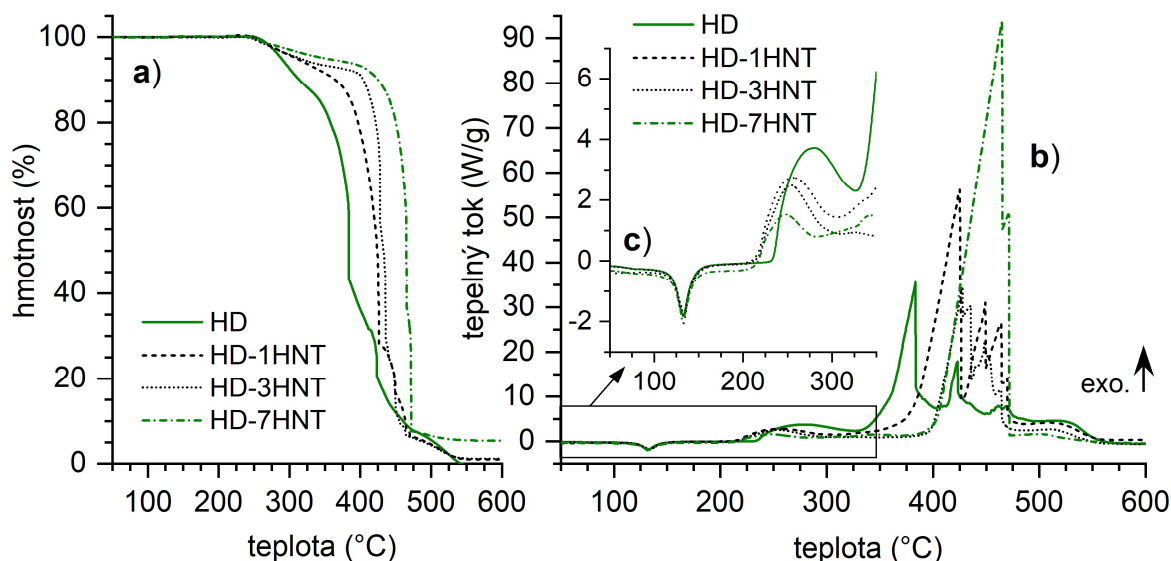
v teplotním intervalu cca od 250 °C do 450 °C souvisí významné zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje (přibližně o 50 °C vlivem přidání 7 % HNT). Hlavním negativem materiálů s HD je výrazné zvýšení maxima tepelného toku (přibližně o 60 W/g vlivem přidání 7 % HNT). V případě všech materiálů bylo zjištěno, že přidáním HNT se zvyšuje teplota, při které je naměřena maximální hodnota tepelného toku, což je žádoucí.



Obr. 6.9: Termogramy pro materiály na bázi LD1 bez přidavku směsi dalších aditiv: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.



Obr. 6.10: Termogramy pro materiály na bázi LD1 bez přidavku směsi dalších aditiv: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.



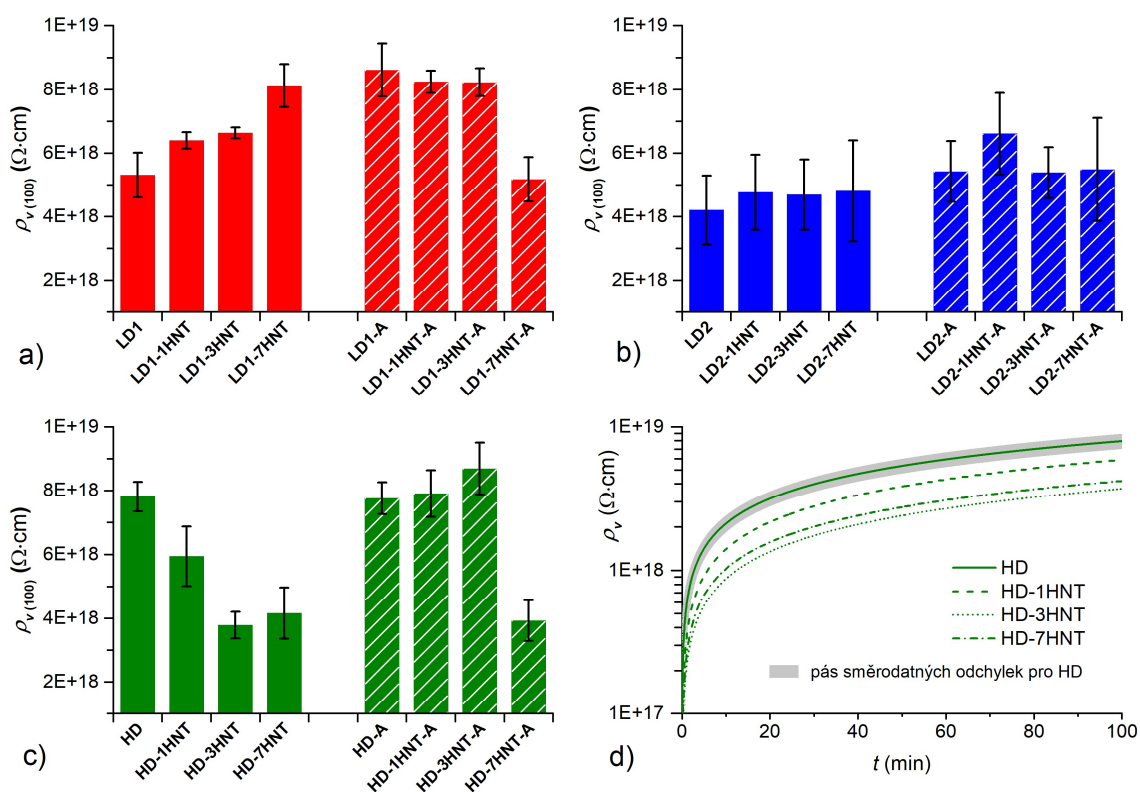
Obr. 6.11: Termogramy pro materiály na bázi LD1 bez přidavku směsi dalších aditiv: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.

Po komplexním zhodnocení realizovaných termických analýz lze uvést, že v případě materiálů na bázi LD2 je z testovaných úrovní plnění optimální 7% hmotnostní podíl HNT. V případě materiálů na bázi HD je optimální 3% hmotnostní podíl HNT jako kompromis po vyhodnocení T_{on2} , q_{max2} a $T_{q(max)}$. U materiálů na bázi LD1 je výběr pouze jedné úrovně plnění komplikovanější a zatím lze považovat za využitelnou 3% i 7% úroveň plnění. Přidání dalších aditiv se projevuje zvýšením teploty T_{on1} minimálně o 20 °C oproti teplotě pro odpovídající materiál bez přidavku dalších aditiv. Toto zvýšení T_{on1} je způsobeno přítomností antioxidantu, který tlumí termo-oxidaci až do teploty přesahujících 300 °C.

6.2.4 Měření vnitřní rezistivity a polarizačních indexů

Na základě výsledků realizovaných měření vnitřní rezistivity lze zjistit, do jaké míry se odlišují izolační vlastnosti základních polyethylenů LD1, LD2 a HD na základě tohoto klíčového parametru a následně jak hodnoty ρ_v ovlivňuje přidavek HNT a dalších aditiv. Hodnoty vnitřní rezistivity ve 100. minutě $\rho_{v(100)}$ (čas zvolený dle ČSN IEC 93) lze považovat za ustálené hodnoty vnitřní rezistivity a počítat tak s tím, že v tomto čase již skutečně dochází k odeznění většiny polarizačních dějů. Hodnoty $\rho_{v(100)}$ jsou pro všechny testované polymerní materiály zpracovány v podobě sloupcových grafů na Obr. 6.12. Příklady časových závislostí vnitřní rezistivity v průběhu celé zkoušky pro materiály s polyethylenem HD znázorňuje Obr. 6.12d, na kterém je z důvodu přehlednosti zobrazena včetně pásu směrodatných odchylek jen časová závislost ρ_v pro HD bez aditiv. Pro ostatní průběhy je variabilita naměřených hodnot podobná. Měření byla provedena pro všechny

materiály s četností tři (tři vzorky pro každý materiál). Hodnoty polarizačních indexů prezentuje Tab. 6.5 a konkrétní hodnoty $\rho_{v(100)}$ jsou uvedeny v Příloze F.1.



Obr. 6.12: Grafický souhrn výsledků měření vnitřní rezistivity; hodnoty vnitřní rezistivity ve stejné minutě zkoušky pro materiály na bázi a) LD1, b) LD2, c) HD a d) příklady průběhů časové závislosti vnitřní rezistivity pro materiály na bázi polyethylenu HD.

Z uvedených výsledků měření vnitřní rezistivity vyplývá, že nejstabilnější hodnoty v rámci skupiny materiálů se stejným základním polyethylenem vykazují materiály na bázi LD2. V případě skupiny materiálů s LD2 se liší hodnoty $\rho_{v(100)}$ přibližně jen v intervalu směrodatných odchylek. Největší rozdíly způsobené přidáním HNT jsou patrné pro materiály na bázi polyethylenu HD. Zajímavé je zjištění, že v případě materiálů s LD1 dochází při 7% úrovni plnění HNT ke skokovému zhoršení rezistivity přidáním směsi dalších aditiv. Mezi materiály na bázi LD1 a bez dalších aditiv vykazuje nejvyšší vnitřní rezistivitu ($\rho_{v(100)} \approx 8,13 \cdot 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$) materiál s nejvyšší 7% úrovní plnění (LD1-7HNT).

Vývoj polarizačních indexů v závislosti na hmotnostním podílu HNT je u materiálů na bázi LD1, LD2 i HD velmi podobný. Hodnoty PI_t i PI_{10} s nárůstem hmotnostního podílu HNT téměř výhradně rostou. Nárůst je významnější, pokud materiály obsahují rovněž směs dalších aditiv. Čím jsou hodnoty polarizačních indexů vyšší, tím je výraznější pokles proudu zaznamenaný ve sledovaném časovém intervalu. Pokles proudu v průběhu měření souvisí s odezníváním polarizačních dějů a na konci měření rezistivity by se měl proud

ustálit na hodnotě odpovídající pouze vodivostnímu proudu. Na základě nárůstu hodnot PI způsobeného přidáním HNT lze předpokládat, že částice rozptýlené v PE výrazněji ovlivní polarizační děje probíhající v materiálu a zajistí rychlejší pokles celkového proudu procházejícího materiálem na úroveň ustáleného vodivostního proudu. Již trend nárůstu PI_I poukazuje na skutečnost, že rozptýlení částic HNT v PE ovlivňuje celé spektrum polarizací (uvažovány hlavně ztrátové polarizace). Vyšší počáteční hodnoty celkového měřeného proudů společně s trendem vývoje PI svědčí o tom, že HNT zvyšuje četnost a intenzitu polarizací (včetně relaxačních a migračních) vyskytujících se v polymerním materiálu. Detailněji je polarizace testovaných materiálech představena na základě výsledků BDS.

Tab. 6.5: Souhrn hodnot polarizačních indexů PI_I a PI_{I0} pro testované polymerní materiály na bázi polyethylenu a) LD1, b) LD2, c) HD.

a)	PI_I (-)	PI_{I0} (-)	b)	PI_I (-)	PI_{I0} (-)
LD1	2,49±0,04	3,51±0,21	LD2	1,32±0,05	3,49±0,58
LD1-1HNT	3,35±0,41	3,90±0,39	LD2-1HNT	1,89±0,06	5,40±0,95
LD1-3HNT	4,00±0,40	4,81±0,47	LD2-3HNT	2,51±0,27	6,02±1,09
LD1-7HNT	4,79±0,05	7,27±0,77	LD2-7HNT	4,84±0,05	7,70±1,27
LD1-A	2,36±0,07	2,62±0,18	LD2-A	1,78±0,09	2,00±0,15
LD1-1HNT-A	3,36±0,10	4,10±0,44	LD2-1HNT-A	2,66±0,04	3,06±0,32
LD1-3HNT-A	4,10±0,16	7,09±0,66	LD2-3HNT-A	3,60±0,05	5,75±0,73
LD1-7HNT-A	3,87±0,18	7,30±0,28	LD2-7HNT-A	3,63±0,07	8,40±0,60

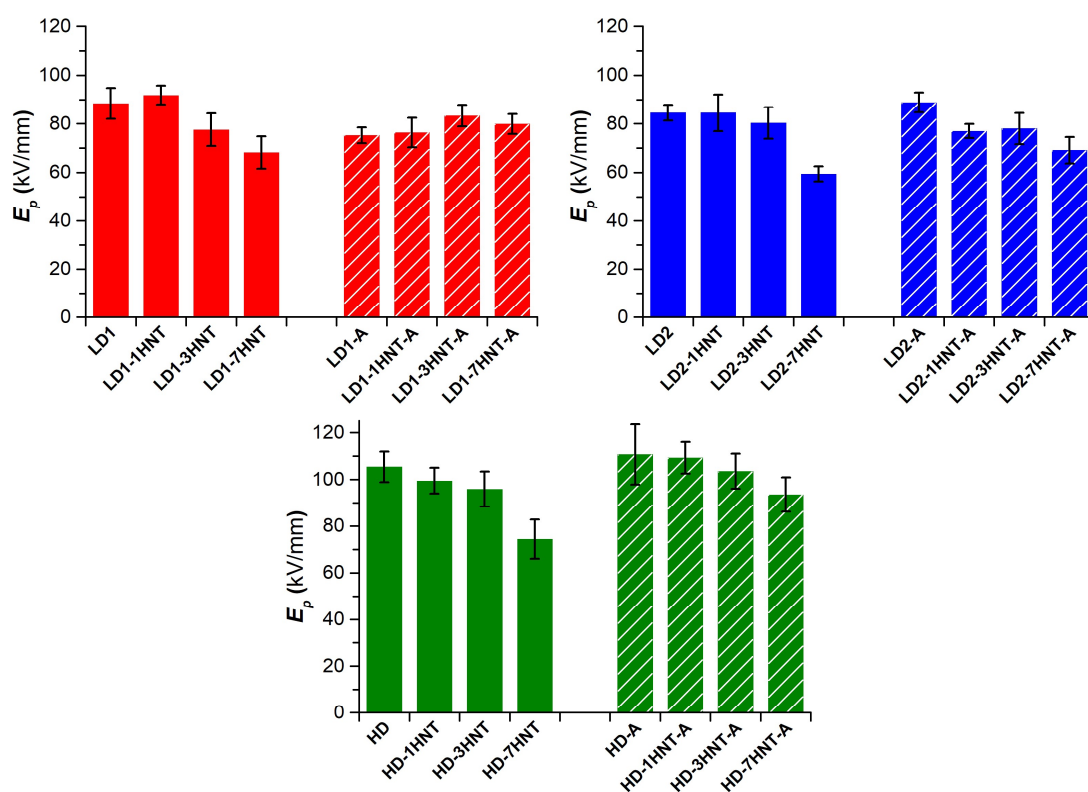
c)	PI_I (-)	PI_{I0} (-)
HD	1,98±0,41	3,22±0,72
HD-1HNT	3,11±0,13	4,30±0,32
HD-3HNT	3,18±0,21	4,06±0,16
HD-7HNT	4,06±0,56	4,37±0,95
HD-A	2,54±0,05	2,89±0,25
HD-1HNT-A	2,75±0,76	4,95±1,26
HD-3HNT-A	4,49±0,17	6,72±1,01
HD-7HNT-A	3,82±0,15	6,96±0,68

6.2.5 Měření elektrické pevnosti

Pro měření elektrické pevnosti byly vždy využity tři vzorky, na kterých byla nejdříve měřena vnitřní rezistivita a polarizační indexy. Na každém vzorku bylo provedeno pět elektrických průrazů (ve středu a ve čtyřech místech blíže k rohům) a celkově tak bylo pro každý materiál realizováno 15 elektrických průrazů. Souhrnnou tabulku s vypočítanými

průměrnými hodnotami E_p se směrodatnými odchylkami a variačními koeficienty uvádí Příloha F.1. V rámci této kapitoly jsou výsledky měření E_p prezentovány prostřednictvím grafů na Obr. 6.13. Měření elektrické pevnosti společně s měřením vnitřní rezistivity a PI jen pro materiály s LD2 (ve stavu krátce po výrobě) se věnuje autorský článek [11a].

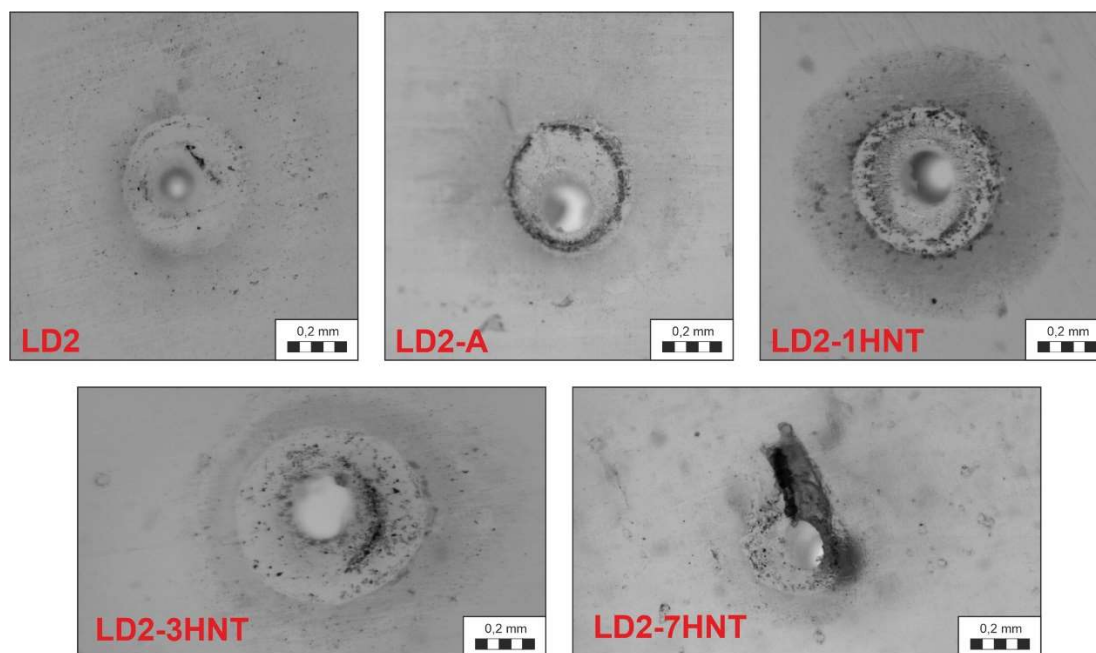
Z výsledků měření elektrické pevnosti je zřejmé, že základní polyethylen HD vykazuje jednoznačně vyšší E_p než polyethyleny LD1 a LD2 (přibližně o 20 kV/mm). Tento rozdíl mezi LLDPE a HDPE se projevuje i u kompozitů na bázi daných PE. Nejvýraznější pokles E_p oproti základnímu PE byl zjištěn v případě kompozitů LD2-7HNT a HD-7HNT. Přidání směsi dalších aditiv se především při 7% úrovni plnění HNT projevuje jako pozitivní a např. pro kompozit HD-7HNT-A je střední hodnota E_p přibližně o 19 kV/mm vyšší než pro HD-7HNT. Tento rozdíl je nejspíše způsoben významným snížením tvorby dutin (otevřených nebo vyplněných plynem s nižší E_p oproti PE) v kompozitech se 7% úrovní plnění HNT přidáním směsi dalších aditiv. Snížení tvorby dutin přidáním směsi dalších aditiv bylo prezentováno v rámci analýzy rozptýlení plniva (Obr. 6.6 pro materiály na bázi LD2).



Obr. 6.13: Grafický souhrn výsledků měření elektrické pevnosti pro všechny testované materiály.

Na následujících snímcích (Obr. 6.14) pořízených optickým mikroskopem jsou vidět místa, v kterých došlo u testovaných vzorků k průrazům. Jedná se jen o ilustrační snímky, na jejichž základě nelze jednoznačně popsat vliv HNT a dalších aditiv na změny struktury

materiálu vznikající v oblasti elektrického průrazu. Pouze je patrné, že při průrazu dochází tepelným namáháním k tavení PE v kruhové oblasti kolem místa průrazu a k soustředění pevných produktů degradace PE i aditiv v průrazem ovlivněné oblasti (primárně kruhové).



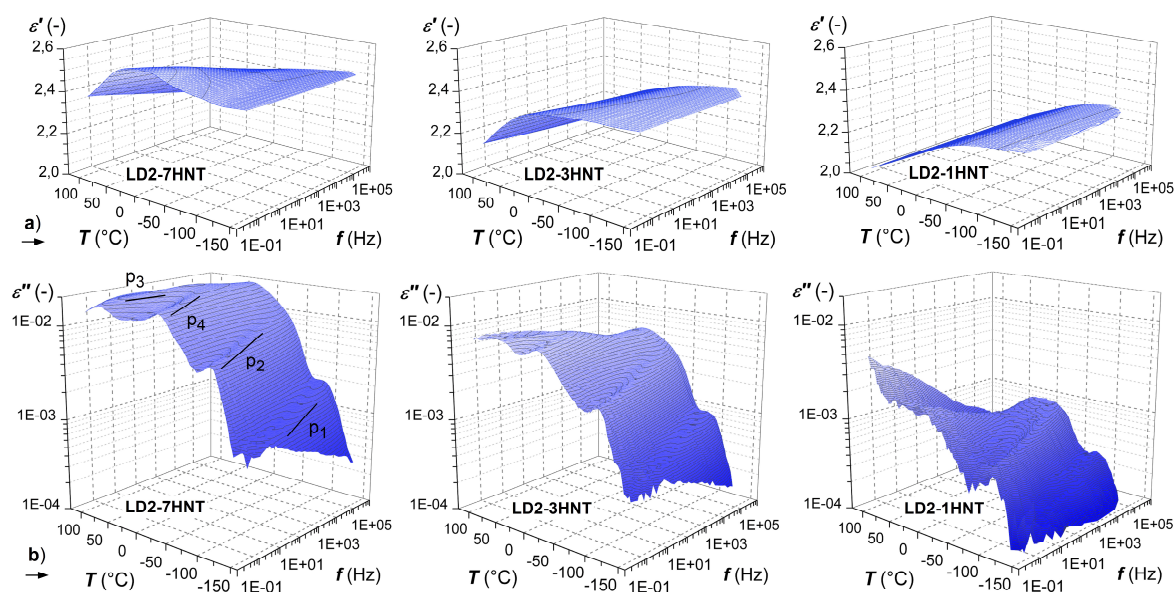
Obr. 6.14: Snímky míst s elektrickými průrazy ve vzorcích materiálů s LD2.

6.2.6 Analýza pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie

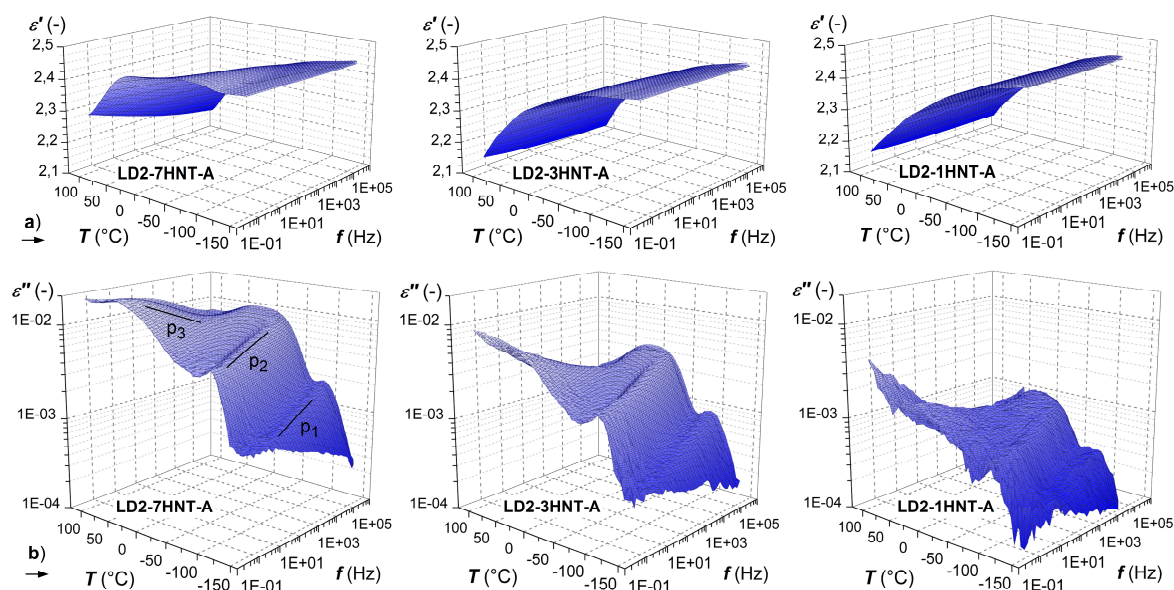
Poslední metodou hodnocení dielektrických vlastností materiálů využívanou v rámci předkládané disertační práce je analyzování materiálů pomocí BDS. Popis BDS jako komplexní diagnostické techniky i konkrétně použité instrumentace uvádí Příloha D.5. Pro měření materiálů zpracovaných extruzí do podoby fólií byly využity válcové elektrody (průměr 30 mm) a měřeny byly čtvercové vzorky (délka hrany 35 mm) vyříznuté z fólií.

Problematice využívání BDS při hodnocení dielektrických vlastností testovaných materiálů s obsahem plniva Dragonite HP a případně také s obsahem směsi dalších aditiv se věnuje řada autorských článků (např. [1a, 7a, 9a-11a, 22a]). V rámci této práce je zpracován ucelený souhrn většiny měření realizovaných pomocí BDS pro představované materiály. Nejprve je provedena základní charakterizace testovaných materiálů ve stavu krátce po jejich zpracování extruzí (zanedbání vlivu degradačních faktorů působících po zpracování) s důrazem na popis dějů probíhajících v materiálu při jeho vystavení vlivu elektrického pole. Následuje zhodnocení naměřených hodnot ε' , ε'' se zaměřením na aplikaci materiálů v energetice. Na závěr jsou prezentována zjištění získaná z měření při opakovaném ohřevu.

Na Obr. 6.15 jsou uvedeny teplotně-frekvenční závislosti ε' a ε'' pro materiály s matricí z LD2 a s 1%, 3% a 7% hmotnostním podílem HNT. Obr. 6.16 poté uvádí srovnání teplotně-frekvenčních závislostí ε' a ε'' pro obdobné materiály, které však navíc obsahují přísádek směsi dalších aditiv. Obdobné grafy pro materiály s matricí z LD1 a také s matricí z HD jsou uvedeny v Příloze F.1. V grafech teplotně-frekvenčních závislostí imaginární složky relativní permitivity pro materiály s nejvyšší úrovní plnění (LD2-7HNT a LD2-7HNT-A) jsou naznačeny nejvýznamnější změny v trendu vývoje ε'' při změně T a f . Tyto změny jsou označeny primárně z pohledu teplotní závislosti jako přechody p_1 , p_2 , p_3 a p_4 .



Obr. 6.15: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) reálné složky a b) imaginární složky relativní permitivity pro kompozity na bázi LD2 bez přísádku dalších aditiv.



Obr. 6.16: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) reálné složky a b) imaginární složky relativní permitivity pro kompozity na bázi LD2 s přísádkem dalších aditiv.

Kompletní teplotně-frekvenční závislosti ε' a ε'' pro základní PE a pro PE s přídavkem směsi dalších aditiv nejsou prezentovány, protože ve velké části využitého frekvenčního i teplotního rozsahu se určované hodnoty ε'' pohybují pod hranicí reálné rozlišovací schopnosti použité aparatury (na základě primárně měřených veličin). Z těchto závislostí jsou odhadovány jen vybrané trendy a jsou vybrané určité hodnoty (viz Tab. 6.6).

V oblasti zmiňovaných přechodů se projevují změny dielektrických vlastností charakterizované jako polarizační děje (polarizace). Pomocí BDS (ve využitém teplotním a frekvenčním rozsahu) jsou obecně detekovatelné ztrátové relaxační a migrační polarizace s delším časem potřebným pro jejich odeznění [97]. Detekované polarizační děje souvisí primárně se strukturními změnami probíhajícími v samotném PE, přičemž tyto strukturní změny jsou podpořeny přítomností HNT a také směsi dalších aditiv. Polarizační děje vycházející přímo z přítomnosti HNT a dalších aditiv se projevují hlavně v oblasti nižších frekvencí a vyšších teplot. Na základě teoretických předpokladů se jedná o dipólové relaxační a mezifázové polarizace [132].

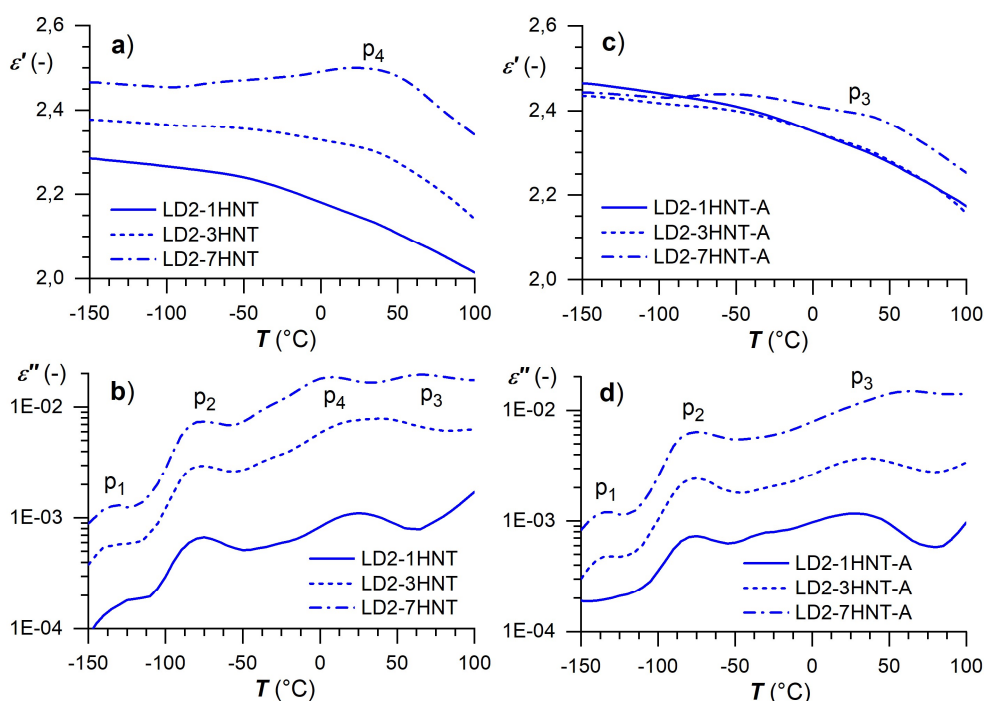
Přechody p_1 a p_2 jsou patrné u všech testovaných materiálů (minimálně přechod p_2 se v oblasti vysokých frekvencí objevují i u základních polyethylenů), což podporuje předpoklad jejich původu ve struktuře PE na základě článků [154, 155]. Přechod p_3 se stává výraznějším (viditelný nárůst hodnot ε'' a také ε' především v oblasti vyšších teplot a nižších frekvencí) při nárůstu úrovně plnění HNT. Jedná se pravděpodobně o projev polarizací vznikajících přímo ve struktuře HNT a také na rozhraní HNT a PE (v mezifázi). Podobné projevy mezifázových polarizací (označovány termínem *Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization*) v kompozitech s PE matricí a s jílovým plnivem uvádí [156].

Poslední uvedený přechod p_4 je viditelný v oblasti kladných teplot a v širší frekvenční oblasti (v Obr. 6.15 naznačen v oblasti nižších frekvencí) u kompozitů bez přídavku směsi dalších aditiv. Na základě tohoto zjištění lze tvrdit, že přidání směsi dalších aditiv ovlivní dielektrické vlastnosti vytvořeného materiálu významným omezením dějů vyvolávajících vznik přechodu p_4 v průběhu ε'' . V souvislosti s výsledky provedené analýzy rozptýlení HNT v kompozitech může významné omezení přechodu p_4 souviset s výrazným omezením tvorby dutinek (bublin) v materiálu (platí hlavně pro 7% úroveň plnění) a se změnami ve shlukování částic HNT po přidání směsi dalších aditiv.

Z průběhů reálné složky relativní permitivity pro všechny materiály je viditelné snížení hodnot ε' s rostoucí teplotou. Tento pokles ε' (strmější v oblasti vyšších teplot) je dán dle

článku [156] poklesem hustoty materiálu a vypařováním vody. Souvislost poklesu hustoty s rostoucí teplotou a snižování hodnot ε' popisuje pro PE jako pro téměř nepolární polymer Clausius-Mosottiho rovnice [157]. Komplexně jsou průběhy ε' a ε'' pro polyethylen (včetně poklesu ε' s teplotou) popisovány v článku [154].

Pro využití materiálů v elektrotechnice při výrobě izolačních vrstev napájecích kabelů je potřeba hodnotit dielektrické vlastnosti především při frekvenci 50 Hz (případně 60 Hz). Interpretace získaných teplotně závislých průběhů ε' a ε'' pouze pro danou frekvenci 50 Hz uvádí následující Obr. 6.17, v kterém jsou určitým úsekům průběhů ε' a ε'' přiřazeny výše popsané přechody p_1 až p_4 . Z tohoto obrázku jsou patrné především minimální rozdíly hodnot ε' a významné rozdíly hodnot ε'' .



Obr. 6.17: Teplotní závislosti při frekvenci 50 Hz a) reálné a b) imaginární složky permitivity pro kompozity s LD2, c) reálné a d) imaginární složky permitivity pro kompozity s LD2 a dalšími aditivy.

Využitý teplotní rozsah je pro běžné průmyslové aplikace velmi široký a v technické praxi se lze zaměřit na hodnocení dielektrických vlastností v teplotním rozsahu omezeném v oblasti záporných teplot a teplot blízkých se ke 100 °C. Do intervalu běžných provozních teplot patří např. teplota 30 °C. Právě pro tuto teplotu a pro frekvenci 50 Hz jsou uvedeny hodnoty ε' a ε'' v Tab. 6.6. Z této tabulky je zřejmé, že hodnoty $\varepsilon'_{(30\text{ °C}, 50\text{ Hz})}$ se pro všechny testované materiály pohybuje v úzkém intervalu od 2,1 do 2,5. Hodnoty $\varepsilon''_{(30\text{ °C}, 50\text{ Hz})}$ se zvýší přidáním 7% HNT (minimální vliv dalších aditiv) přibližně o dva řády. Takovéto zvýšení hodnot ε' a ε'' může již být v případě aplikace materiálu v žilové izolaci silových

kabelů problematické. Z norem ČSN IEC 60502-2 a PNE 347625, které řeší požadavky na VN kabely lze zjistit, že ztrátový činitel (*dissipation factor*) by neměl v případě izolace z PE (XLPE) pro distribuční sítě do 35 kV překročit hodnotu $4 \cdot 10^{-3}$. Při určení ztrátového činitele jako podílu hodnot ε'' a ε' uvedených v Tab. 6.6 je tato hodnota pro nejvyšší úroveň plnění vždy mírně překročena (např. pro LD2-7HNT je $\text{tg}\delta = 6,64 \cdot 10^{-3}$ a pro LD2-7HNT-A je $\text{tg}\delta = 4,81 \cdot 10^{-3}$). Měření dle normy navíc probíhá při napětí 2 kV.

Tab. 6.6: Souhrn hodnot reálné a imaginární složky relativní permitivity při teplotě 30 °C a frekvenci 50 Hz pro testované materiály na bázi polyethylenu a) LD1, b) LD2, c) HD (1. ohřev).

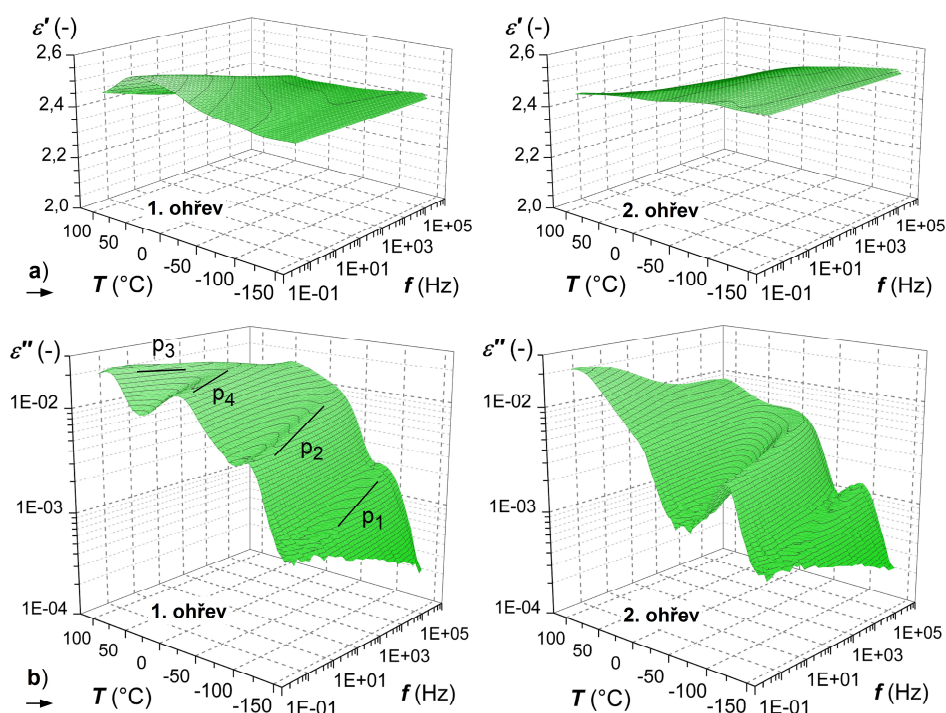
a)	$\varepsilon'_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})}$ (-)	$\varepsilon''_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})}$ (-)	b)	$\varepsilon'_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})}$ (-)	$\varepsilon''_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})}$ (-)
LD1	2,144	1,82E-04	LD2	2,138	1,05E-04
LD1-1HNT	2,240	3,83E-03	LD2-1HNT	2,151	1,09E-03
LD1-3HNT	2,282	8,60E-03	LD2-3HNT	2,307	7,77E-03
LD1-7HNT	2,446	1,46E-02	LD2-7HNT	2,499	1,66E-02
LD1-A	2,144	1,62E-04	LD2-A	2,169	3,43E-05
LD1-1HNT-A	2,202	1,36E-03	LD2-1HNT-A	2,309	1,17E-03
LD1-3HNT-A	2,220	3,69E-03	LD2-3HNT-A	2,315	3,66E-03
LD1-7HNT-A	2,363	9,54E-03	LD2-7HNT-A	2,393	1,15E-02

c)	$\varepsilon'_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})}$ (-)	$\varepsilon''_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})}$ (-)
HD	2,178	7,01E-04
HD-1HNT	2,237	2,26E-03
HD-3HNT	2,295	6,18E-03
HD-7HNT	2,480	1,76E-02
HD-A	2,184	1,30E-04
HD-1HNT-A	2,196	1,41E-03
HD-3HNT-A	2,254	3,53E-03
HD-7HNT-A	2,435	1,32E-02

Kromě výše popsaných měření polymerních materiálů ve stavu krátce po přípravě extruzí (označováno jako první ohřev) bylo se vzorky všech testovaných materiálů v rámci jednoho měřicího programu uskutečněno také druhé měření (druhý ohřev). Druhý ohřev (od -150 °C do 100 °C) je uskutečněn po procesu chlazení, který navazuje na první ohřev realizovaný ve stejném teplotním intervalu. Pro základní polyethyleny nebylo možné vliv prvního ohřevu na výsledky měření při 2. ohřevu hodnotit (kvůli již výše zmíněným velmi

nízkým dielektrickým ztrátám). V případě ostatních testovaných materiálů byl zjištěn velmi podobný vliv prvního ohřevu na výsledky měření v průběhu 2. ohřevu, přičemž významnější vliv byl zjištěn pro materiály bez dalších aditiv (jen grafické srovnání).

Provedení prvního ohřevu se následně projevuje především snížením dielektrických ztrát (poklesem hodnot ε'') v oblasti vyšších teplot a nižších a středních frekvencí. Při grafické interpretaci frekvenčně-teplotních závislostí ε'' (Obr. 6.18b) se jedná o změny v teplotním intervalu od odeznění dějů charakterizovaných přechodem p_2 směrem k vyšším teplotám (charakter přechodů p_1 a p_2 se ohřevem nemění). V případě materiálů bez směsi dalších aditiv se jedná o maximální utlumení přechodu p_4 a patrné utlumení přechodu p_3 . V případě materiálů s přidáním dalších aditiv dochází ohřevem k velmi významnému utlumení přechodu p_3 . Grafické porovnání získaných teplotně-frekvenčních závislostí ε' a ε'' pro 1. a 2. ohřev je pro materiál HD-7HNT uvedeno na Obr. 6.18. Průběhy ε' a ε'' pro kompozit HD-7HNT-A (porovnání vlivu přidání dalších aditiv) a také porovnání teplotních závislostí ε' a ε'' při frekvenci 50 Hz pro HD-7HNT a HD-7HNT-A uvádí Příloha F.1.



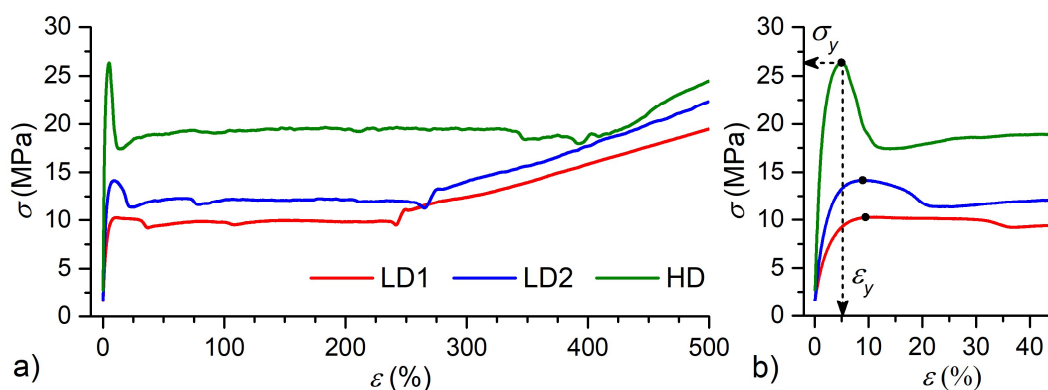
Obr. 6.18: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) reálné složky a b) imaginární složky relativní permitivity pro kompozit HD-7HNT při prvním a druhém ohřevu.

6.2.7 Výsledky tahových zkoušek

Pro každý testovaný materiál byly provedeny tahové zkoušky na sedmi vzorcích a byly získány průměrné průběhy závislosti napětí v tahu na poměrném prodloužení. Následně byly vypočítány průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami a variačními koeficienty

pro hlavní sledované parametry. Vzhledem k velkému objemu získaných dat byly celkové průběhy napětí v tahu zobrazeny a slovně zhodnoceny pouze pro polyetyleny bez HNT a dalších aditiv. Vzájemné porovnávání všech testovaných materiálů bylo dále provedeno již pouze na základě výše definovaných hlavních sledovaných parametrů (ε_y , σ_y , ε_b , σ_b).

Z výsledků realizovaných tahových zkoušek polyetylenů bez HNT a dalších aditiv (materiály LD1, LD2 a HD) je patrné, že získané průběhy napětí v tahu jsou obdobné jako typické průběhy uvedené pro polyetylen v knihách ([151] str. 129) a ([158] str. 316-318). Průběhy závislosti určovaného napětí v tahu na poměrném prodloužení pro testované typy PE bez aditiv jsou uvedeny na Obr. 6.19. Konkrétně Obr. 6.19a znázorňuje průběhy napětí v tahu do hodnoty poměrného prodloužení, při kterém došlo k přetržení prvního ze série sedmi testovaných vzorků, a Obr. 6.19b ukazuje takovou část průběhu napětí v tahu, z které je možné definovat mez kluzu (ε_y , σ_y).

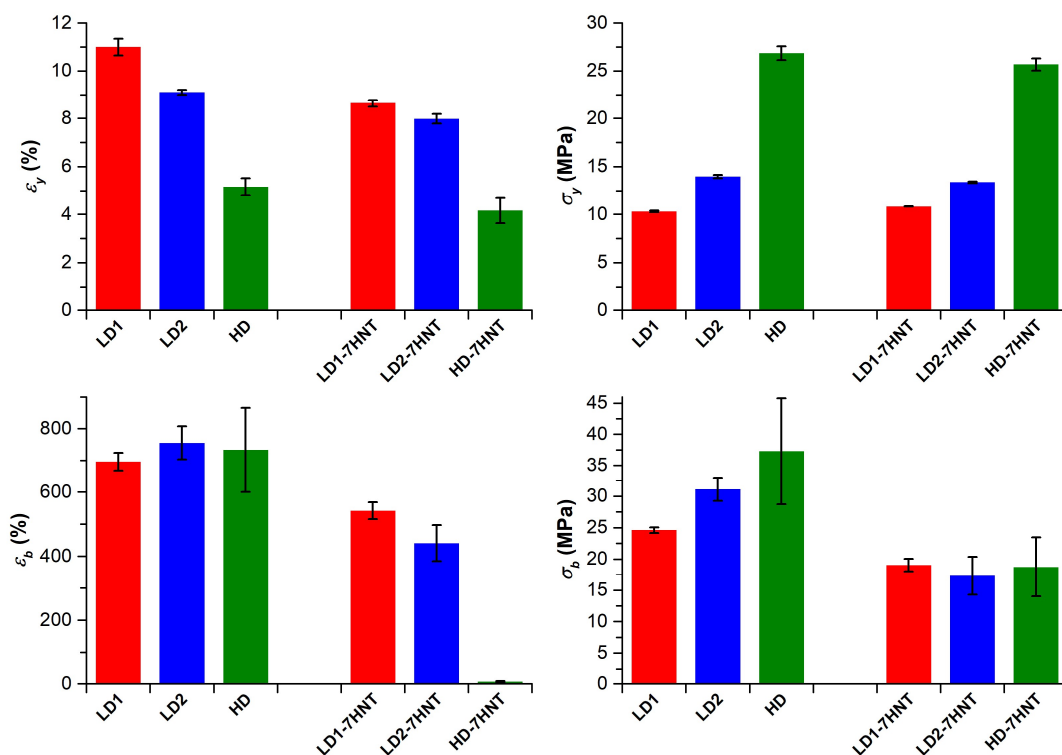


Obr. 6.19: Pracovní diagramy zkoušky v tahu pro PE bez aditiv: a) celkové průměrné průběhy napětí v tahu (bez koncového úseku), b) detaily průběhů napětí v tahu s vyznačením mezí kluzu.

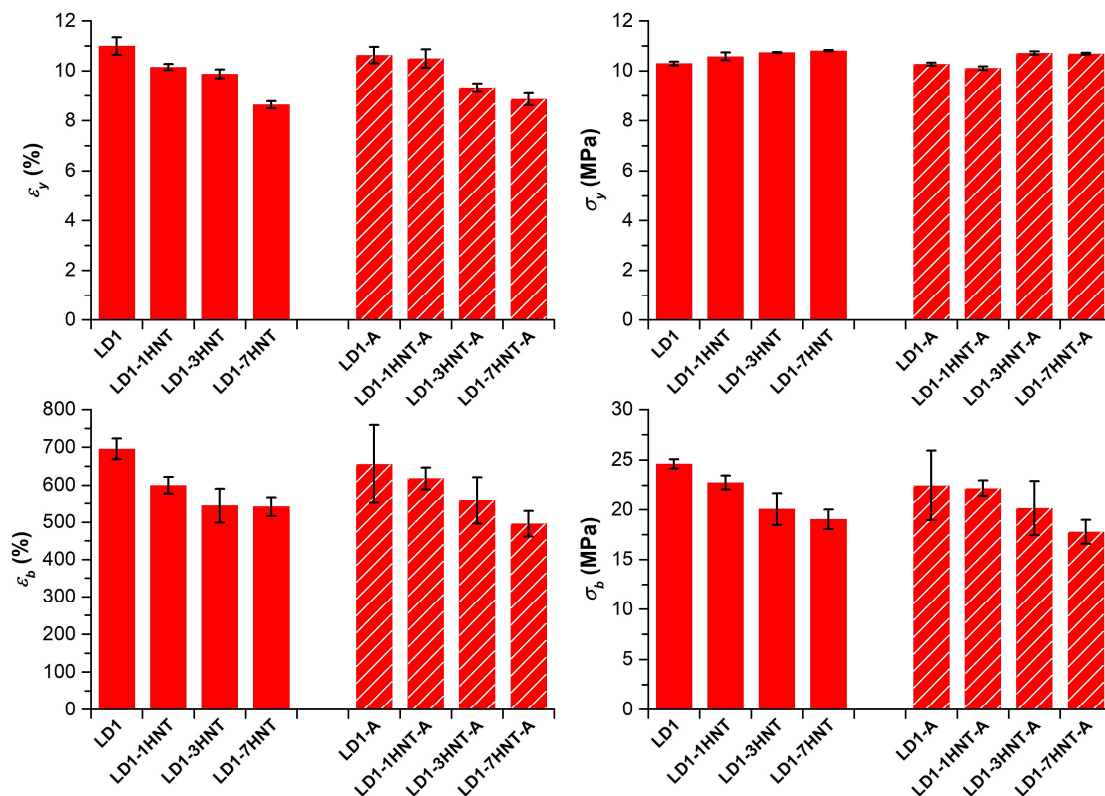
V celkových průbězích lze odlišit několik oblastí s odlišnou odezvou materiálu na mechanické zatěžování. Nejdříve dochází k velmi strmému nárůstu napětí v tahu v oblasti pouze pružných deformací, poté se v pracovním diagramu objevuje vrchol představující již zmiňovanou mez kluzu, následně dochází k poklesu napětí a tvorbě viditelného zúžení ve střední části zkušebního vzorku (vytvoření krčku, *onset of necking* [158]). V pracovním diagramu lze definovat okamžik, kdy se vytvoří krček, bodem (*second yield point* [159]) ukončujícím vrchol, v jehož maximu je v této práci charakterizována mez kluzu. Zúžený úsek ve střední části vzorku (se stabilizovaným průřezem) se postupně prodlužuje (proces označovaný jako *neck propagation* či *necking*) a probíhá dloužení (tažení) za studena (*cold drawing*), při kterém dochází k orientaci řetězců polymeru ve směru působení síly [158]. Při procesu tažení za studena je napětí v tahu přibližně konstantní a v pracovním diagramu vzniká oblast označovaná jako *plateau* [158]. V poslední fázi zkoušky vzorku PE vzniká

oblast, v které zjišťované napětí v tahu plynule stoupá až do okamžiku přetržení vzorku. Tento nárůst napětí způsobuje tvrdnutí (zpevňování) materiálu (*strain hardening*) v případě, že již bylo dosaženo maximální orientace hlavních řetězců PE. Více názorný popis průběhu zkoušky (konkrétně pro materiál LD2) uvádí Příloha D.6.

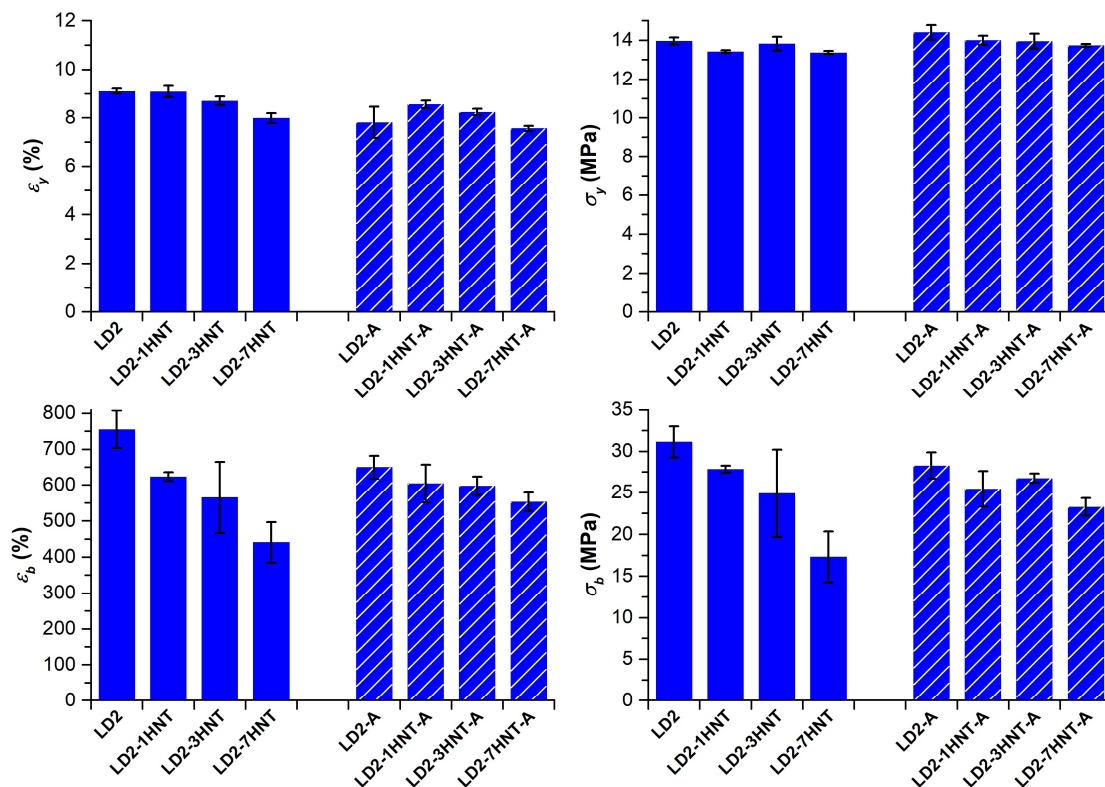
Následující Obr. 6.20 až Obr. 6.23 graficky prezentují naměřené hodnoty sledovaných charakteristik meze kluzu a přetržení pro všechny testované materiály (konkrétní hodnoty uvedeny v Příloze F.1). V prvním kroku jsou na Obr. 6.20 prezentovány výsledky pro měření základních polymerů LD1, LD2 a HD a zároveň výsledky pro kompozity s nejvyšší testovanou úrovní plnění bez přidavku směsi dalších aditiv. Z těchto výsledků je zjevné, že rozdíly sledovaných charakteristik mezi základním PE a odvozeným kompozitem jsou významně závislé na typu použitého PE (odlišnosti základních PE patrné již z Obr. 6.19). Zjištěné rozdíly sledovaných parametrů pro LD1 a LD2 jsou oproti rozdílům těchto materiálů vůči polyethylenu HD méně významné. V případě srovnání kompozitů s nejvyšší testovanou úrovní plnění dle základního PE je důležité především zjištění, že v případě polyethylenu HD dochází k významnému zhoršení vlastností při přetržení. Zásadní je hlavně minimalizace poměrného prodloužení při přetržení kvůli větším nehomogenitám ve struktuře PE, které představují místa vzniku mikrotrhlin. Vzniklé mikrotrhliny se při kontinuálním mechanickém zatěžování rychle šíří až dojde k přetržení vzorku.



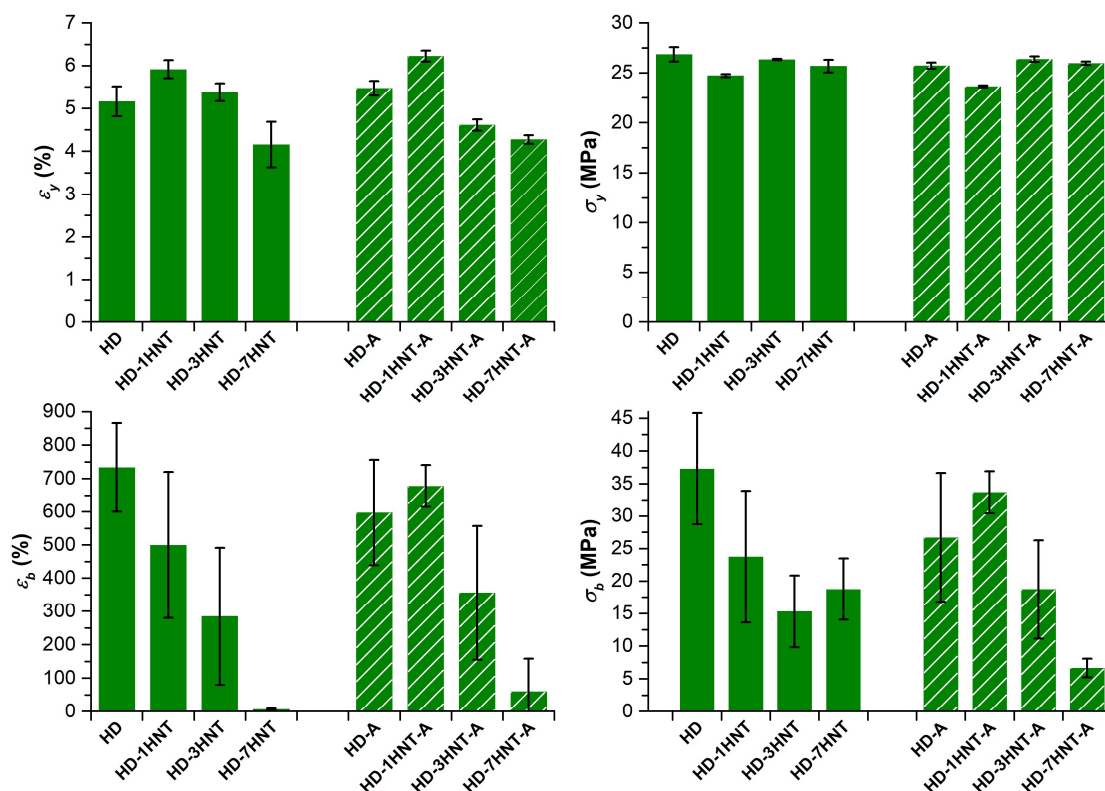
Obr. 6.20: Grafické znázornění hodnot charakteristik meze kluzu a přetržení pro všechny základní polyethyleny (PE1, PE2 a HD) a pro odvozené kompozity se 7% plněním HNT a bez dalších aditiv.



Obr. 6.21: Grafické znázornění hodnot charakteristik meze kluzu a přetržení pro všechny testované materiály na bázi polyethylenu LD1.



Obr. 6.22: Grafické znázornění hodnot charakteristik meze kluzu a přetržení pro všechny testované materiály na bázi polyethylenu LD2.



Obr. 6.23: Grafické znázornění hodnot charakteristik meze kluzu a přetržení pro všechny testované materiály na bázi polyethylenu HD.

Z porovnání hodnot sledovaných parametrů pro materiály na bázi PE LD1 vyplývá, že s nárůstem obsahu HNT dochází k poklesu ϵ_y , ϵ_b a σ_b . Změna hodnot σ_y není průkazná a nezávislost tohoto parametru na úrovni plnění HNT v testovaném rozsahu je pozitivní. V případě hodnocení závislosti chování materiálů s LD2 na úrovni plnění HNT byly zjištěny podobné trendy jako pro materiály na bázi LD1. Rozdíly vznikají téměř výhradně v rozsahu směrodatných odchylek. Chování materiálů na bázi HD je daleko více závislé na přítomnosti HNT, což svědčí o nižší kompatibilitě HNT s testovaným vysokohustotním PE oproti kompatibilitě s testovanými nízkohustotními PE. Především parametry při přetržení vzorků materiálů s HD se s rostoucí úrovní plnění významně mění a negativním zjištěním je také získání velkých směrodatných odchylek ϵ_b a σ_b . Při nižších úrovních plnění jsou však zase především hodnoty σ_y téměř dvojnásobné oproti materiálům s LD1 či LD2, což může být při minimálním mechanickém namáhání při provozu bráno také jako důležité. Vliv přidání směsi dalších aditiv není v případě materiálů na bázi LD1 a LD2 zásadní, ale mírně pozitivní obecně je. Nejvýznamnější vliv přidání směsi dalších aditiv lze pozorovat při porovnání hodnot parametrů ϵ_b a σ_b pro materiály HD-1HNT a HD-1HNT-A, kdy je patrné navýšení absolutních hodnot i významné snížení směrodatných odchylek. Pro 3% a 7% plnění HNT směs dalších aditiv již příliš nezlepšuje propojení HDPE a HNT.

6.2.8 Zhodnocení základní charakterizace polymerních materiálů

Z výsledků měření pomocí FTIR je patrné, že přidáním určitého hmotnostního podílu HNT se v IR spektrogramech na Obr. 6.4 objeví pásy v intervalu vlnočtů odpovídajících vibracím v samotném plnivu dle Obr. 6.1. Intenzita těchto spektrálních pásů (absorbance) roste s rostoucím hmotnostním podílem plniva. Ze získaných spektrogramů není patrné, že by mezi PE a HNT probíhaly významné chemické reakce (tvorba nových chemických vazeb) prokázané zobrazením nových spektrálních pásů ve spektrogramech.

Z výsledků simultánních termických analýz všech testovaných kompozitů je viditelný vliv začlenění HNT. Nelze říct, že začlenění tohoto plniva má ve všech ohledech pozitivní dopad, protože kromě zlepšení některých sledovaných parametrů dochází zároveň ke zhoršení jiných parametrů. Za klíčové určované parametry lze považovat počáteční teplotu hlavního termo-oxidačního děje a maximum tepelného toku dosaženého v rámci tohoto exotermního děje. V trendu vývoje těchto parametrů se výrazně odlišují materiály na bázi LD1 a LD2 od materiálů s HD. Zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje u materiálů na bázi HD začleněním HNT je sice velmi významné, ale vzhledem k zaměření se na chování materiálu přímo při požáru, se ukazuje jako důležitější snížení maxima tepelného toku. Tento efekt je významnější u materiálů s matricí z nízkohustotního PE a prosazuje se více s rostoucí úrovní plnění.

Výsledky měření E_p a ρ_v dokazují obecně mírné zhoršení těchto dielektrických parametrů vlivem začlenění HNT. Největší snížení E_p a ρ_v je zjištěno při 7% hmotnostním podílu plniva. Především velikost E_p je ovlivněna častějším výskytem nehomogenit v materiálu při vyšší úrovni plnění. Zvýšení polarizačních indexů s rostoucí úrovní plnění vypovídá o změně mechanismu odvádění elektrického náboje a ustálení procházejícího proudu po přiložení napětí na vzorky měřených materiálů. Zvýšení polarizačních indexů testovaných polymerních materiálů bylo předpokládáno již na základě teoretických předpokladů a jeho potvrzení lze považovat za pozitivní zjištění. Z měření kompozitů pomocí BDS vyplývá, že při běžných provozních teplotách (uvažováno od 25 °C do 70 °C) a při průmyslové frekvenci 50 Hz nedochází se změnou úrovně plnění k podstatným změnám hodnot ε' . Jako problematické se však ukázalo zvýšení hodnot ε'' (souvisejícího ztrátového činitele) v případě kompozitů se 7% plněním HNT, protože jsou překračovány hodnoty uznávané jako mezní pro daný typ materiálu pro kabelové izolace.

Vyhodnocení tahových zkoušek vede k závěru, že v oblasti meze kluzu nedochází u materiálů na bázi LD1, LD2 i HD k významným změnám způsobeným začleněním HNT.

V případě potřeby dosáhnout primárně maximálních hodnot σ_y lze využít materiály na bázi HD i se 7% úrovní plnění. Při sledování chování materiálů i v oblasti větších poměrných prodloužení jsou naopak materiály na bázi HD s vyšším zastoupením HNT nevhodné.

Na základě všech uvedených závěrů z realizovaných měření a analýz nebylo jednoduché vybrat pro navazující experimenty zrychleného stárnutí nejvhodnější skupinu materiálů. Každá skupina testovaných polymerních materiálů (materiály na bázi LD1, LD2 i HD) vykazuje pro některé ze sledovaných vlastností (parametrů) nejlepší hodnoty. Nelze tedy zhodnotit jednu skupinu materiálů jako komplexně nejvhodnější pro další testování a ostatní dvě skupiny materiálů zavrhnout. V případě materiálů s HD by mohly představovat problém obecně zhoršené mechanické vlastnosti a také změny v dopadech působení vysokých teplot při zvyšování podílu HNT. Z hlediska současných standardů i z hlediska technologických požadavků kladených na materiály zpracovávané extruzí v kabelovém průmyslu (hodnoty *MFR*) byla zaměřena pozornost na nízkohustotní PE. Mezi materiály na bázi LD1 a LD2 bylo rozhodnuto především na základě hodnoty mechanických napětí na mezi kluzu i při přetržení. Hodnoty těchto parametrů jsou vyšší pro materiály na bázi LD2.

6.3 Výsledky experimentu zrychleného stárnutí UV zářením

Představení výsledků experimentu zrychleného stárnutí vyvolaného působením UV záření je uskutečněno s časy realizovaného stárnutí 50, 100 a 150 h. Při hodnocení vlivu UV záření nelze provést přepočet času zrychleného stárnutí na čas odpovídající působení slunečního záření na povrchu Země (pro určitou geografickou oblast) bez zohlednění složitých nelineárních závislostí. Velmi komplikovanou se stává problematika přepočtu hlavně díky rozdílnému vlivu záření použitého laboratorního zdroje oproti slunečnímu záření na chemickou strukturu testovaných polymerních materiálů kvůli odlišnému spektru vlnových délek (potažmo energii).³⁹ Celkové spektrum slunečního záření dopadajícího na povrch Země (uvedeno např. v [160, 161]) je výrazně odlišné od vyzařovacího spektra použitého zdroje UV záření (viz [162]). Kromě primárně rozdílného intervalu vlnových délek zastoupených v porovnávaných typech záření je potřeba uvažovat též odlišné rozdíly intenzit stanovené pro jednotlivé vlnové délky (velmi úzké intervaly vlnových délek). Při

³⁹ Porovnání dopadu působení různých typů laboratorních zdrojů záření (UV záření či záření lépe simulující sluneční záření) s dopady vystavení vzorků různých polymerů skutečnému slunečnímu záření uvádí pro některé materiálové parametry literatura [163] v kapitole „Artificial Weathering Versus Natural Exposure“. Výrazné rozdíly změny chemické struktury PE způsobené stárnutím zrychleným především UV zářením (expoziční čas do 504 h) oproti přirozenému stárnutí vyvolanému slunečním zářením a dalšími klimatickými vlivy (vystavení po dobu 4 měsíců) jsou prezentovány na základě FTIR spektrogramů v článku [164].

porovnávání parametrů UV záření z definovaného laboratorního zdroje se slunečním zářením je vhodné ještě zmínit fakt, že intenzita (plošná hustota zářivého toku) UV záření s λ do 400 nm přítomného ve slunečním záření je přibližně jen 74,6 W/m² oproti celkové intenzitě slunečního záření 1090,4 W/m² (cca 6,8% podíl UV složky ve slunečním záření), jak uvádí literatura [165]. Experiment stárnutí UV zářením tak přímo nesimuluje působení přirozeného slunečního záření, ale vede ke zjištění dopadu pouze určité složky slunečního záření, jejíž teoretický dopad na rozpad chemických vazeb testované materiály je největší.

Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, tak pro experiment zrychleného stárnutí UV zářením byla vybrána skupina materiálů na bázi LD2. Výsledky jsou prezentovány opět primárně v grafické podobě. Pro přehlednost je použito takové barevné značení, kdy každá barva je přiřazena jedné době působení UV záření.⁴⁰ Postup provádění analýz a měření je přibližně shodný jako při charakterizaci materiálů ve stavu krátce po výrobě (kap. 6.2), přičemž tento stav je brán jako výchozí stav pro experiment představovaného zrychleného stárnutí. Ve výchozím stavu nedochází k expozici vzorků definovaným UV zářením (použito označení 0 h). Kromě hodnocení chemické struktury a vybraných materiálových parametrů (na základě termických analýz, dielektrických a mechanických měření) bylo provedeno také porovnání barev vzorků v průběhu experimentu. V případě materiálů bez přídavku dalších aditiv není barevná změna téměř viditelná. Naopak v případě materiálů s dalšími aditivy (bez ohledu na úroveň plnění HNT) jsou patrné barevné změny vyvolané nejspíše aktivitou antioxidantu, který je složkou směsi dalších aditiv (více viz Příloha F.2).

6.3.1 Analýza změn chemické struktury

Změny chemické struktury materiálů na bázi polyethylenu LD2 vyvolané působením UV záření je možné definovat na základě porovnávání spektrogramů získaných pomocí infračervené spektroskopie pro jednotlivé časy ozařování. Nejdříve bylo provedeno pouze vizuální porovnání spektrogramů a následně byly stanoveny karbonylové indexy (*carbonyl indexes*). Karbonylový index *CI* je standardně využíván pro jednoduché určování míry oxidace polymeru (polyethylenu) z FTIR spektrogramů. *CI* představuje nejčastěji poměr absorpance v maximu rozštěpeného vrcholu tvořeného spektrálními pásy reprezentujícími vazby karbonylových skupin a maximální absorpance spektrálního pásu považovaného za

⁴⁰ Pro výsledky měření materiálů neexponovaných UV zářením, které jsou shodné s výsledky měření materiálů při jejich charakterizaci krátce po extruzi (v dodaném stavu), byla použita modrá barva. Záměrně se tak shoduje barevné označení materiálů na bázi LD2 při jejich charakterizaci v kapitole 6.2 s barevným označením pro výchozí stav materiálů v rámci experimentu zrychleného stárnutí.

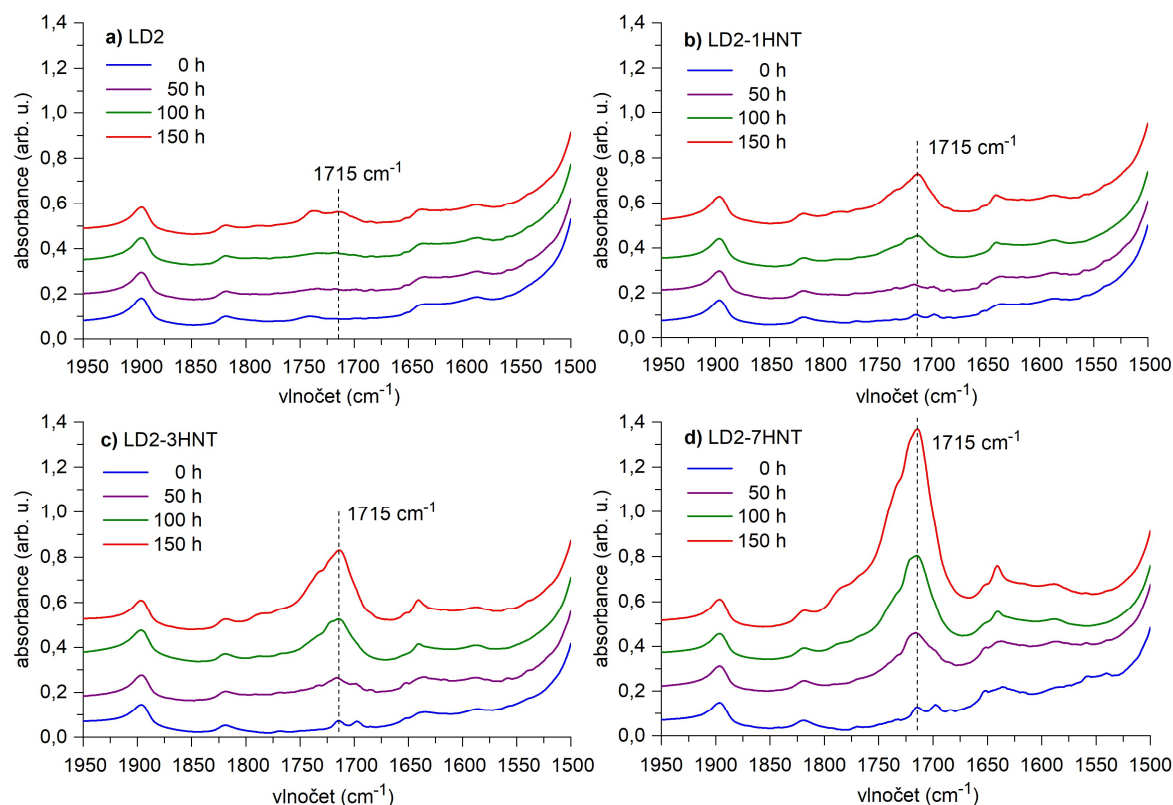
referenční pro některou z vazeb základního polymerního řetězce. Maximální absorbance je v oblasti vrcholu přiřazeného vazbám karbonylových skupin standardně dosažena při vlnočtu v intervalu od 1710 cm^{-1} do 1715 cm^{-1} . Určení středního vlnočtu referenčního spektrálního pásu není v literatuře už tak jednotné, ale velmi často se lze setkat s vlnočtem z intervalu od 1470 cm^{-1} do 1465 cm^{-1} přiřazeným deformační vibraci metylenové skupiny v řetězci PE [164, 166-168].⁴¹ Absorbance pásů přiřazených vazbám v karbonylových skupinách se působením UV záření (foto-oxidací) zvyšují a naopak hodnota absorbance referenčního pásu by měla být na působení záření nezávislá. Při určování *CI* na základě spektrogramů získaných metodou transmise (pro vzorky o tloušťce $0,28 \pm 0,08\text{ mm}$) nebylo možné využít spektrální pás s vlnočtem 1470 cm^{-1} nebo 1465 cm^{-1} jako referenční, protože absorbance pro daný pás přesahuje maximální detekovatelnou hodnotu. Proto bylo potřeba zvolit jiný referenční pás a jako velmi vhodný se na základě článku [169] ukázal pás s centrálním vlnočtem 2018 cm^{-1} přiřazený určitému typu deformační vibrace metylenové skupiny přítomné v amorfní i krystalické fázi PE. Pro spektrální pás s centrálním vlnočtem 2018 cm^{-1} bylo zjištěno, že absorbance pro tento vlnočet roste lineárně s tloušťkou vzorku PE analyzovaného v transmisním režimu (pro několik odlišných typů PE zjištěna shodná strmost nárůstu) [170], což je pozitivní zjištění v případě uvažování tohoto vlnočtu jako referenčního při určování *CI*.

Důsledky změny chemické struktury vyvolané vystavením testovaných materiálů UV záření jsou ze získaných spektrogramů patrné primárně v oblasti, v které se zaznamenává výskyt karbonylových skupin⁴². Tato oblast je pro materiály bez přídavku směsi dalších aditiv znázorněna na Obr. 6.24 s vyznačeným centrálním vlnočtem 1715 cm^{-1} (přiřazeným karbonylové skupině umístěné mezi dvojicí metylenových skupin [106, 168]) zvoleným pro určování *CI* (určené hodnoty znázorněny na Obr. 6.25). Obdobnou interpretaci realizovaného experimentu stárnutí UV zářením uvádí autorský článek [17a] a pouze částečná interpretace je v článku [13a]. Celkové spektrogramy pro LD2 a LD2-7HNT jsou jako důkaz jen nevýznamných změn mimo vybraný rozsah vlnočtů uvedeny v Příloze F.2.

⁴¹ Kromě uvedených centrálních vlnočtů referenčního pásu se lze setkat také např. s vlnočtem 1890 cm^{-1} , který je centrálním vlnočtem méně výrazného pásu přiřazeného rovněž vibraci základní struktury PE [171]. V článku [172] a v dříve vydaných člancích [173, 174] je karbonylový index prezentován jako podíl rozdílu absorbancí při vlnočtech 1740 a 1835 cm^{-1} a součinu tloušťky vzorku v milimetrech násobené číslem $0,008$. Kromě určení *CI* na základě hodnot absorbance se lze setkat také s určením *CI* na základě velikosti plochy spektrálních pásů (referenčního a charakterizujícího výskyt karbonylových skupin) [94, 168].

⁴² Dle článku [164] se při vystavení polyethylenu UV záření (zdroj záření s vyzařovacím spektrem odlišným od použitého, vliv vlhkosti a mírně vyšší teploty) ukazují změny také v oblasti s maximem při vlnočtu cca 1170 cm^{-1} , v které se vyskytují vazby etherových, esterových, karboxylových či hydroxylových skupin.

Charakterizace produktů degradace PE, tedy karboxylových kyselin, ketonů, aldehydů, esterů a laktonů (viz kap. 2.5.4) na základě detekovaných spektrálních pásů je provedena např. v [168, 169, 175]. Uvedené pořadí produktů je dle vlnočtu přiřazeného karboxylové skupině v těchto produktech od nejnižšího ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$) k nejvyššímu ($\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$) [168].

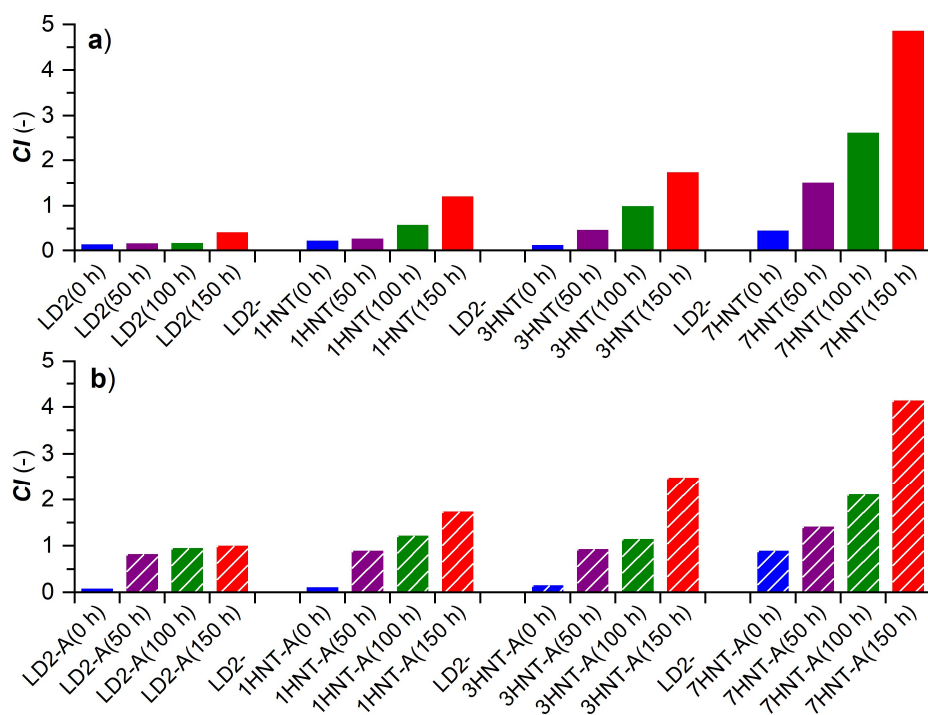


Obr. 6.24: Souhrn detailů spektrogramů oblasti se spektrálními pásy primárně pro vazby karboxylových skupin pro materiály: a) LD2, b) LD2-1HNT, c) LD2-3HNT a d) LD2-7HNT.

Při porovnání detailů spektrogramů především pro materiály LD2-3HNT a LD2-7HNT je ještě vidět změna nárůstu méně výrazného vrcholu s centrálním vlnočtem $\approx 1640 \text{ cm}^{-1}$, který se dle [106, 121] standardně přiřazuje určitému typu dvojné vazby mezi atomy uhlíku a popisuje se také jako nenasycenost polymeru (konkrétně *vinyl-type unsaturation*).

Z detailů spektrogramů na Obr. 6.24 je patrné, že při využitých dobách ozařování není pro PE bez HNT zaznamenán výrazný nárůst absorbance ve sledované oblasti a tento materiál se tak jeví jako nejvíce odolný vůči působení UV záření. V případě navyšování hmotnostního podílu HNT rostou s časem ozáření hodnoty absorbance strměji. Toto zjištění koresponduje se závěry prezentovanými v článku [94], přestože tento článek je zaměřen na termo-oxidační procesy v polyethylenu s přidávkem montmorillonitu. HNT se tak v polyethylenu chová jako katalyzátor radikálových reakcí a zvyšuje rychlost tvorby produktů degradace polyethylenu. Z vývoje hodnot karboxylových indexů v závislosti na

hmotnostním podílu HNT (Obr. 6.25) je vidět, že u materiálů bez přidání směsi dalších aditiv je s prodlužováním doby ozařování trend vývoje CI pozvolna rostoucí. Při sledování vývoje hodnot CI pro materiály se směsí dalších aditiv je zřejmé, že přidání směsi dalších aditiv již po 50 h ozařování navyšuje CI skokově. Následně jsou však pro materiál LD2-7HNT-A získány nižší CI než pro materiál LD2-7HNT, což poukazuje na určitou tendenci směsi dalších aditiv působit proti katalytickému účinku HNT při jeho větší koncentraci.



Obr. 6.25: Karbonylové indexy pro materiály a) bez směsi dalších aditiv a b) se směsí dalších aditiv.

6.3.2 Analýza změn termických vlastností

Zjišťování termických vlastností materiálů na bázi LD2 pomocí STA bylo v rámci experimentu stárnutí UV zářením realizováno obdobně jako při charakterizaci materiálů v kap. 6.2.3. Primárně sledované parametry, jejichž hodnoty uvádí Tab. 6.7, jsou shodné jako při charakterizaci všech testovaných materiálů ve stavu krátce po extruzi.

Teplota tavení testovaných materiálů klesá vlivem působení UV záření maximálně o 3 °C, přičemž nebyla zjištěna jednoznačná závislost poklesu T_m na hmotnostním podílu HNT a přídatku směsi dalších aditiv. Při hodnocení teploty T_{on1} byl pro všechny testované materiály zaznamenán její pokles. V případě materiálů bez směsi dalších aditiv klesá po 50 h ozáření T_{on1} minimálně o 10 °C a při dalším ozařování je poté její pokles pomalejší. Podstatně výraznější je však pokles T_{on1} u materiálů s přídatkem směsi dalších aditiv, kdy je pokles této teploty mezi výchozím stavem a stavem po 150 h expozice UV zářením minimálně 50 °C. Změny maxima tepelného toku prvního hodnoceného termo-oxidačního

děje nejsou příliš významné. Teplota charakterizující počátek hlavního termo-oxidačního děje se vlivem ozáření posouvá pro všechny testované materiály kromě materiálu LD2-7HNT-A do vyšších teplot, což je pozitivní zjištění při hodnocení chování materiálů při vysokých teplotách. Vzhledem k pozvolnému počátku hlavního termo-oxidačního děje (viz dále uváděné termogramy) je však dosti nepřesné určit T_{on2} jako diskrétní hodnotu a je tak potřeba brát tento parametr s rezervou. Minimálně pro LD2-A a také pro LD2 je zvýšení T_{on2} jednoznačné (o cca 70 °C pro LD2-A a o cca 50 °C pro LD2). Nejvíce pozitivní zjištění je, že u všech materiálů došlo vlivem ozáření k poklesu q_{max2} , a to dokonce o více než třetinu hodnoty ve stavu před ozářením (kromě LD2-A). Co se týče teploty $T_{q(max)}$, tak u většiny materiálů pozitivně roste (významný nárůst pro LD2-A a LD2-3HNT). Na základě provedených analýz lze uvést, že nejvýznamnější vliv působení UV záření je zjištěn mezi výchozím stavem a stavem po 50 h ozáření. Následně jsou ze zaznamenaných termogramů zjištěny obecně již méně výrazné změny.

Názorně zachycují průběhy provedených termických analýz termogramy uvedené na Obr. 6.26 až Obr. 6.29 pro materiály bez přídavku směsi dalších aditiv a dále termogramy uvedené v Příloze F.2 pro materiály s přídavkem dalších aditiv. V dále nekomentovaných průbězích změny hmotnosti si lze všimnout většího vlivu UV záření jen u LD2 a LD2-A.

Tab. 6.7: Souhrn hodnot sledovaných parametrů z STA – experiment stárnutí UV zářením.

materiál: LD2-	T_m (°C)	T_{on1} (°C)	q_{max1} (W/g)	T_{on2} (°C)	q_{max2} (W/g)	$T_{q(max)}$ (°C)
(0 h)	126,4	237,6	1,87	329,9	63,4	411,1
(50 h)	124,1	214,2	1,48	379,7	43,2	421,1
(100 h)	123,9	212,9	1,43	386,4	35,8	419,2
(150 h)	123,6	212,6	2,08	384,7	40,5	418,8
A (0 h)	125,4	271,7	2,54	328,9	59,2	394,2
A (50 h)	124,4	233,9	1,58	414,4	45,6	444,3
A (100 h)	125,4	216,8	1,61	410,2	41,5	441,8
A (150 h)	124,4	212,3	1,52	405,9	41,2	440,7
1HNT (0 h)	125,7	227,9	1,99	319,6	50,5	400,2
1HNT (50 h)	124,0	212,4	2,17	324,4	26,4	430,3
1HNT (100 h)	123,6	211,5	1,95	338,4	24,5	413,2
1HNT (150 h)	123,5	211,1	2,21	363,4	31,7	418,6
1HNT-A (0 h)	125,6	270,6	3,03	326,2	67,9	420,2
1HNT-A (50 h)	123,7	232,5	1,78	331,0	27,1	403,9
1HNT-A (100 h)	124,0	218,7	1,34	324,8	29,1	411,0
1HNT-A (150 h)	123,8	212,7	2,16	340,9	33,8	416,3

Pokračování Tab. 6.7

3HNT (0 h)	125,5	220,1	1,58	311,7	75,3	424,2
3HNT (50 h)	123,7	210,4	1,92	347,1	31,4	452,9
3HNT (100 h)	123,9	209,8	1,86	340,2	22,7	442,0
3HNT (150 h)	124,4	207,3	1,39	335,3	32,6	472,6
3HNT-A (0 h)	125,7	269,3	1,95	322,4	74,9	420,4
3HNT-A (50 h)	123,9	226,2	1,44	320,9	23,6	459,8
3HNT-A (100 h)	123,7	211,3	1,27	381,1	24,4	405,6
3HNT-A (150 h)	125,3	210,7	1,85	376,8	30,4	418,5
7HNT (0 h)	125,8	218,5	1,16	306,5	51,8	428,6
7HNT (50 h)	124,4	207,0	1,59	318,6	29,1	472,5
7HNT (100 h)	124,1	210,4	1,13	325,4	29,2	466,9
7HNT (150 h)	123,9	206,8	1,51	317,4	36,6	466,7
7HNT-A (0 h)	125,4	260,5	1,71	316,6	44,4	463,2
7HNT-A (50 h)	123,9	217,6	1,53	320,2	26,2	472,1
7HNT-A (100 h)	124,2	207,1	1,49	311,3	20,5	469,8
7HNT-A (150 h)	123,8	209,5	1,88	314,7	27,8	474,2

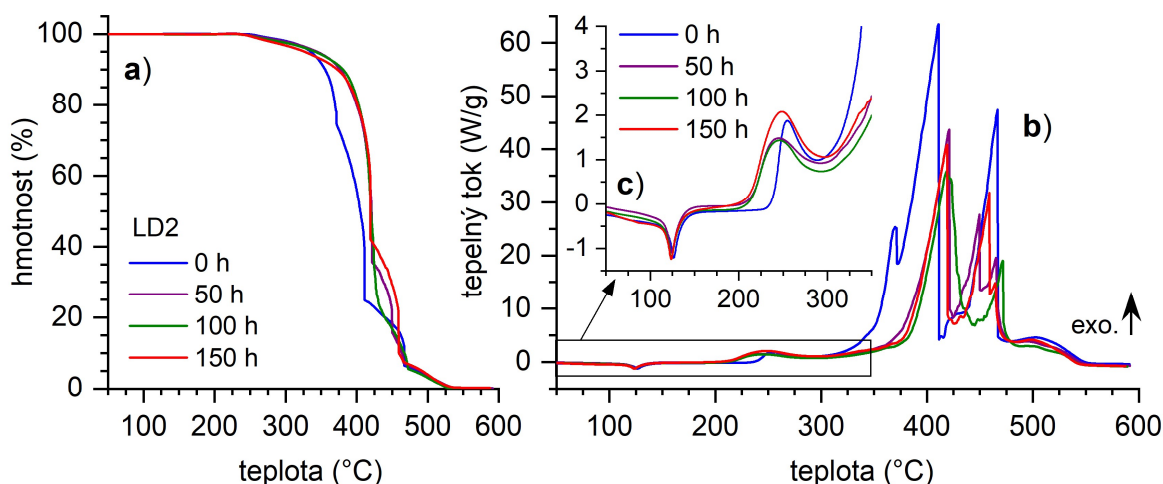
Pozn.: Kurzívou jsou vyznačeny hodnoty parametrů, jejichž změna způsobená ozářením je pozitivní.

Zaznamenané změny v průbězích vývoje hmotnosti a tepelného toku souvisí primárně se dvěma vzájemně provázanými chemickými procesy probíhajícími v materiálech na základě radikálových reakcí. První proces (obecně nežádoucí) reprezentuje tvorba degradačních produktů (většinou obsahujících karbonylové skupiny) jako následek štěpení řetězců PE v oxidační atmosféře. Druhý proces představuje síťování, které je minimálně z hlediska termických vlastností spíše žádoucí. Významnější síťování vlivem UV záření lze předpokládat především na základě zvýšení T_{on2} v případě LD2 a LD2-A, tedy materiálů bez HNT. Zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje u materiálu LD2-A je zapříčiněno kombinací interakce čistého PE s UV zářením (zvýšení úrovně síťování) a pozitivního efektu antioxidantu (zpomalení tvorby degradačních produktů). Pozitivní efekt antioxidantu se projevuje při vyšších teplotách (teplotní interval za prvním termo-oxidačním vrcholem). Směs dalších aditiv může také přispívat k lepšímu síťování (některá ze složek může mít funkci *fotoiniciátoru*⁴³). Více o síťování PE viz Příloha B.5.

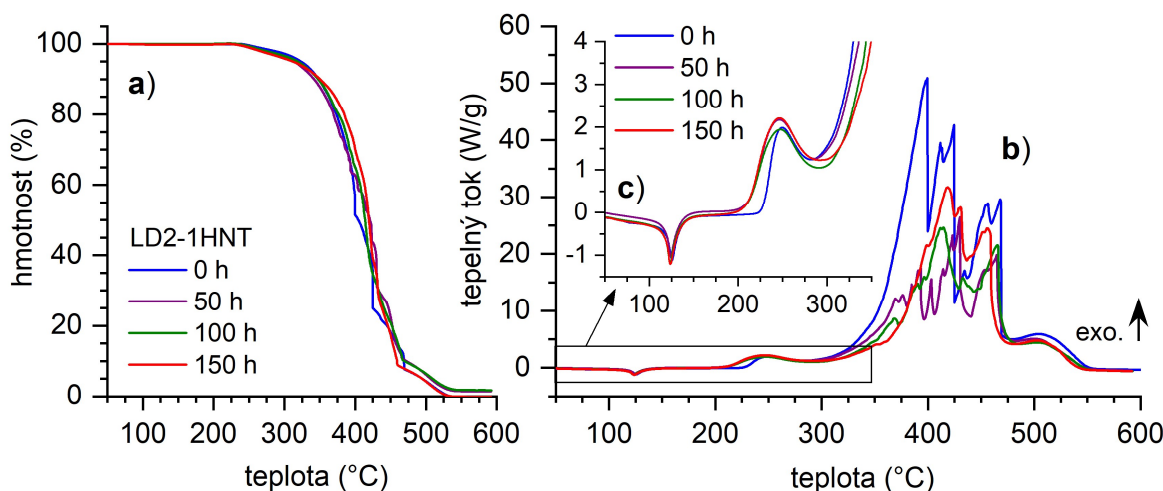
⁴³ **Fotoiniciátory** (*photoinitiators*) jsou chemické látky, které umožňují účinnější síťování (*photoinitiated crosslinking*) způsobené primárně interakcí s definovaným zářením i s relativně nízkou energií, které však může v oblasti určitých vlnových délek efektivně působit na chemickou strukturu PE. Takovýmto zářením je rovněž využíváno UV záření a probíhající síťování lze nazývat také jako *UV-induced crosslinking* [176]. Z hlediska chemického složení se mezi fotoiniciátory řadí např. benzofenon (*benzophenone*) [176, 177].

Pokles teploty T_{onl} je výraznější v případě materiálů s přidavkem dalších aditiv, jejichž přítomnost nejspíše zvyšuje množství přítomných nízkomolekulárních látek včetně produktů degradace PE jako organických látek často obsahujících karbonylové skupiny.⁴⁴ Sledované změny teploty T_{onl} korespondují se změnami zjištěných karbonylových indexů.

Některé uvedené závěry byly publikovány v autorských článcích [13a, 17a], přičemž článek [13a] navíc ve stručnosti porovnává vlivu UV záření na termické vlastnosti LDPE a HDPE (a odvozené kompozity s HNT).

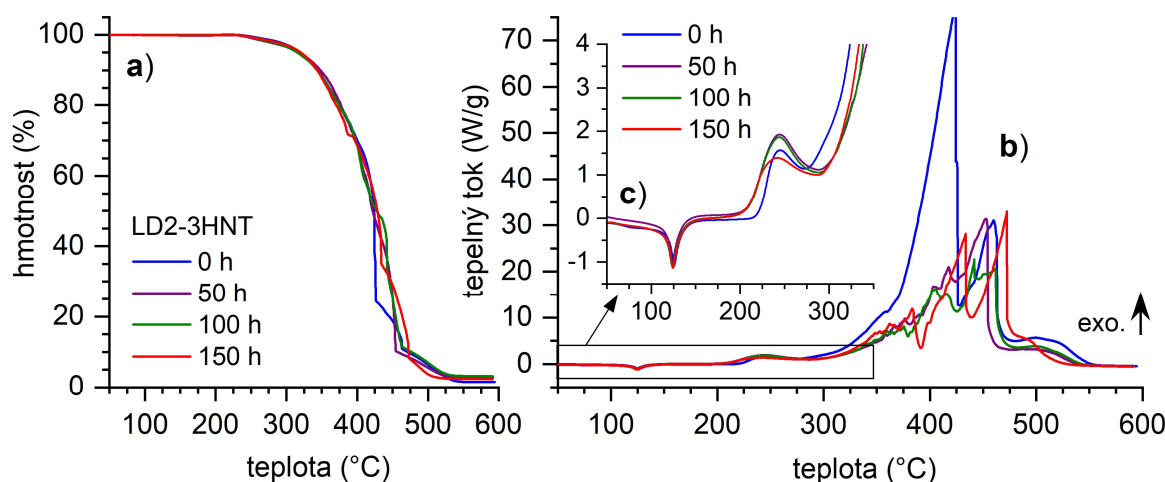


Obr. 6.26: Termogramy pro materiál LD2 před a po expozici UV zářením: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.

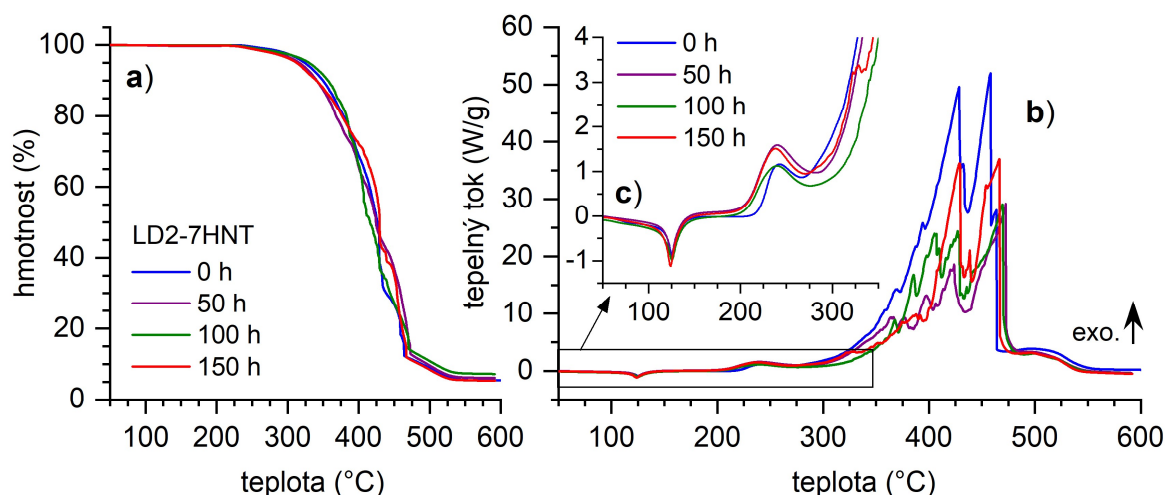


Obr. 6.27: Termogramy pro materiál LD2-1HNT před a po expozici UV zářením: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.

⁴⁴ Organické látky, které vznikají rovněž jako produkty degradačních procesů probíhajících v polymerech (PE) vyvolaných (akcelerovalých) působením zvýšené teploty či UV záření a následně se uvolňují i při relativně nízkých teplotách (i v teplotním intervalu prvního zjištěného termo-oxidačního děje) se nazývají např. dle [178] jako těkavé organické látky (*volatile organic compounds*).



Obr. 6.28: Termogramy pro materiál LD2-3HNT před a po expozici UV zářením: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.

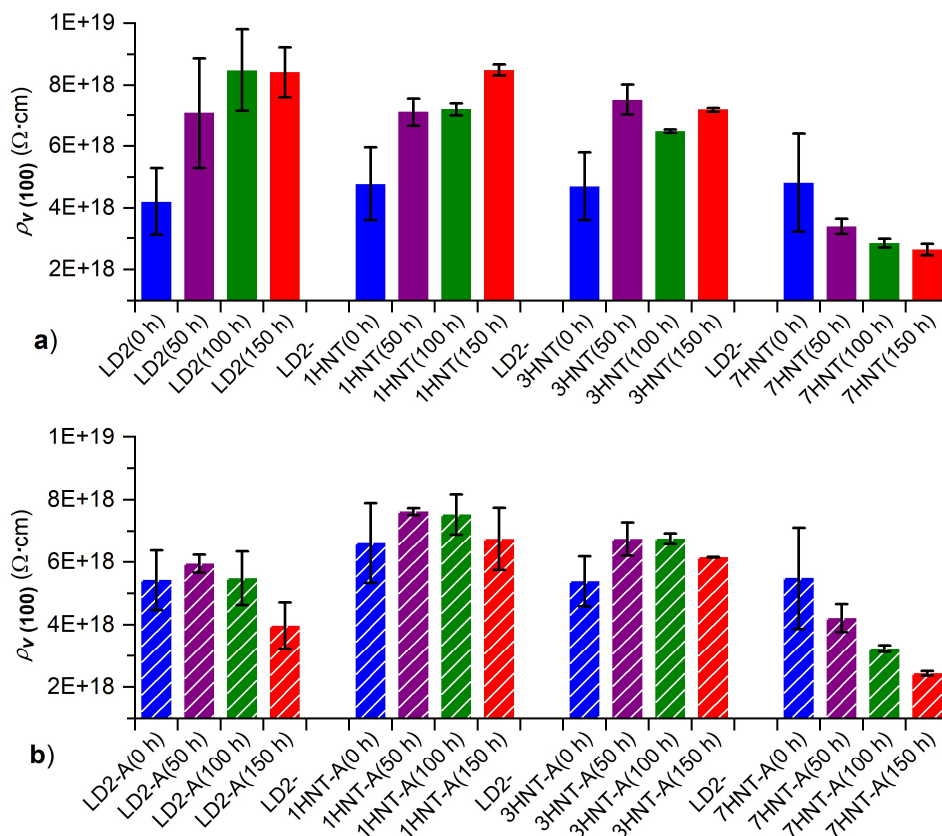


Obr. 6.29: Termogramy pro materiál LD2-7HNT před a po expozici UV zářením: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.

6.3.3 Analýza změn dielektrických vlastností

V rámci experimentu zrychleného stárnutí UV zářením jsou využity shodné postupy určování dielektrických vlastností jako při charakterizaci materiálů ve stavu krátce po extruzi, přičemž tento stav je zde považován za výchozí stav (bez působení UV záření, použito označení 0 h). Nejprve jsou prezentovány výsledky určování vnitřní rezistivity a polarizačních indexů. Souhrn hodnot vnitřní rezistivity pro všechny materiály testované v rámci tohoto experimentu uvádí Obr. 6.30 (grafy s vertikální osou redukovanou na rozsah jednoho řádu). Ze změny hodnot $\rho_{v(100)}$ v závislosti na době ozařování je v rozmezí jednoho řádu mezi testovanými materiály patrný výrazný rozdíl. V případě materiálů LD2 a LD2-1HNT dochází k jednoznačnému nárůstu $\rho_{v(100)}$ mezi výchozím stavem a stavem po 150 h působení záření. V případě materiálu LD2-3HNT je nárůst $\rho_{v(100)}$ rovněž zřejmý, ale lze předpokládat i změny ve struktuře působící proti dalšímu navyšování vnitřní rezistivity.

Tyto změny souvisejí pravděpodobně s tvorbou produktů degradace PE se jednoznačně prosazují v materiálech se 7 % HNT. V případě materiálů se směsí dalších aditiv nedochází vlivem UV ozáření k jednoznačnému nárůstu $\rho_v(100)$ ani u jednoho materiálu. Zajímavá zjištění poskytuje srovnání hodnot PI uvedené v Tab. 6.8 a Tab. 6.9. Je patrné, že vlivem UV záření se pro některé materiály PI spíše zvyšují a pro některé materiály se spíše snižují.



Obr. 6.30: Grafický souhrn výsledků měření vnitřní rezistivity pro materiály a) bez směsi dalších aditiv a b) se směsí dalších aditiv.

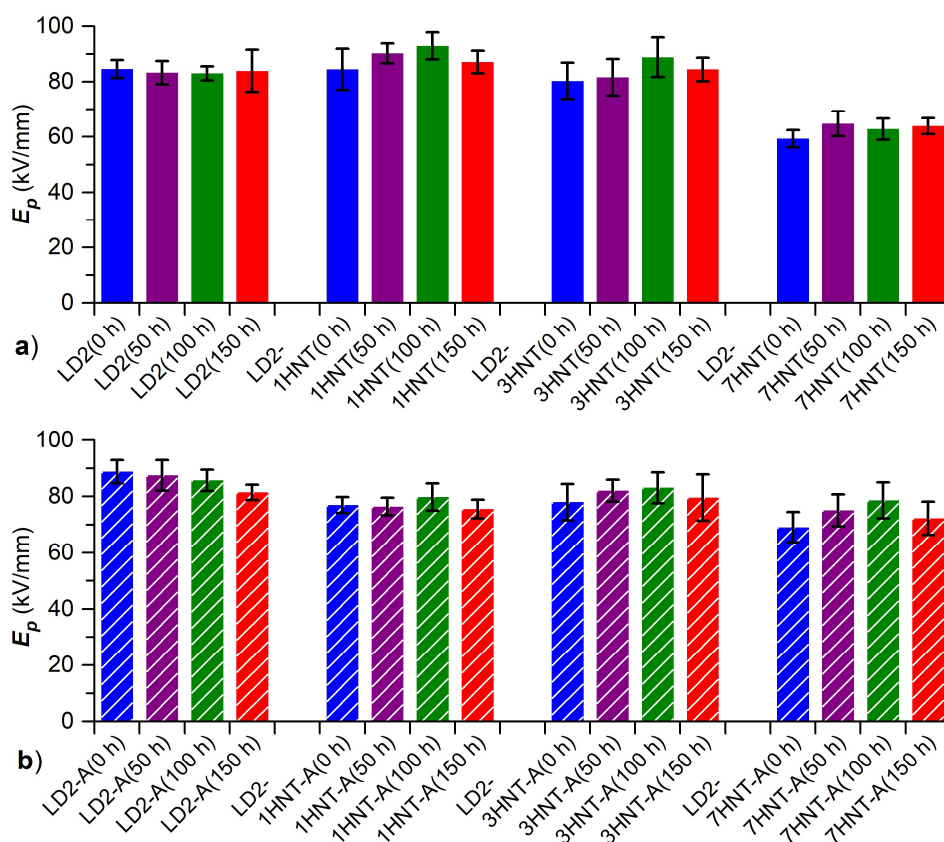
Tab. 6.8: Souhrn polarizačních indexů PI_I pro všechny materiály vystavené působení UV záření – hodnoty pro výchozí stav (0 h) a pro všechny časy expozice (50 h, 100 h a 150 h).

	PI_I (-)			
	0 h	50 h	100 h	150 h
LD2	1,32±0,05	2,65±0,67	3,48±0,28	2,96±0,69
LD2-1HNT	1,89±0,06	3,13±0,40	3,61±0,07	3,81±0,14
LD2-3HNT	2,51±0,27	3,75±0,06	3,47±0,01	3,41±0,04
LD2-7HNT	4,84±0,05	3,51±0,11	3,10±0,04	2,92±0,03
LD2-A	1,78±0,09	2,94±0,19	2,66±0,22	2,71±0,29
LD2-1HNT-A	2,66±0,04	3,35±0,26	2,89±0,01	2,60±0,02
LD2-3HNT-A	3,60±0,05	3,33±0,02	3,10±0,07	2,99±0,05
LD2-7HNT-A	3,63±0,07	3,35±0,14	2,94±0,06	2,83±0,01

Tab. 6.9: Souhrn polarizačních indexů PI_{10} pro všechny materiály vystavené působení UV záření – hodnoty pro výchozí stav (0 h) a pro všechny časy expozice (50 h, 100 h a 150 h).

	PI_{10} (-)			
	0 h	50 h	100 h	150 h
LD2	3,49±0,58	2,94±0,01	2,60±0,25	3,15±0,32
LD2-1HNT	5,40±0,95	4,57±0,20	5,27±0,02	6,62±0,28
LD2-3HNT	6,02±1,09	6,77±0,06	8,45±0,12	8,17±0,14
LD2-7HNT	7,70±1,27	7,71±0,02	7,18±0,28	6,59±0,36
LD2-A	2,00±0,15	2,80±0,19	3,84±0,55	4,27±0,34
LD2-1HNT-A	3,06±0,32	4,71±0,17	4,76±0,28	5,92±0,83
LD2-3HNT-A	5,75±0,73	7,06±0,34	6,62±0,05	6,39±0,56
LD2-7HNT-A	8,40±0,60	7,92±0,84	6,16±0,44	5,58±0,17

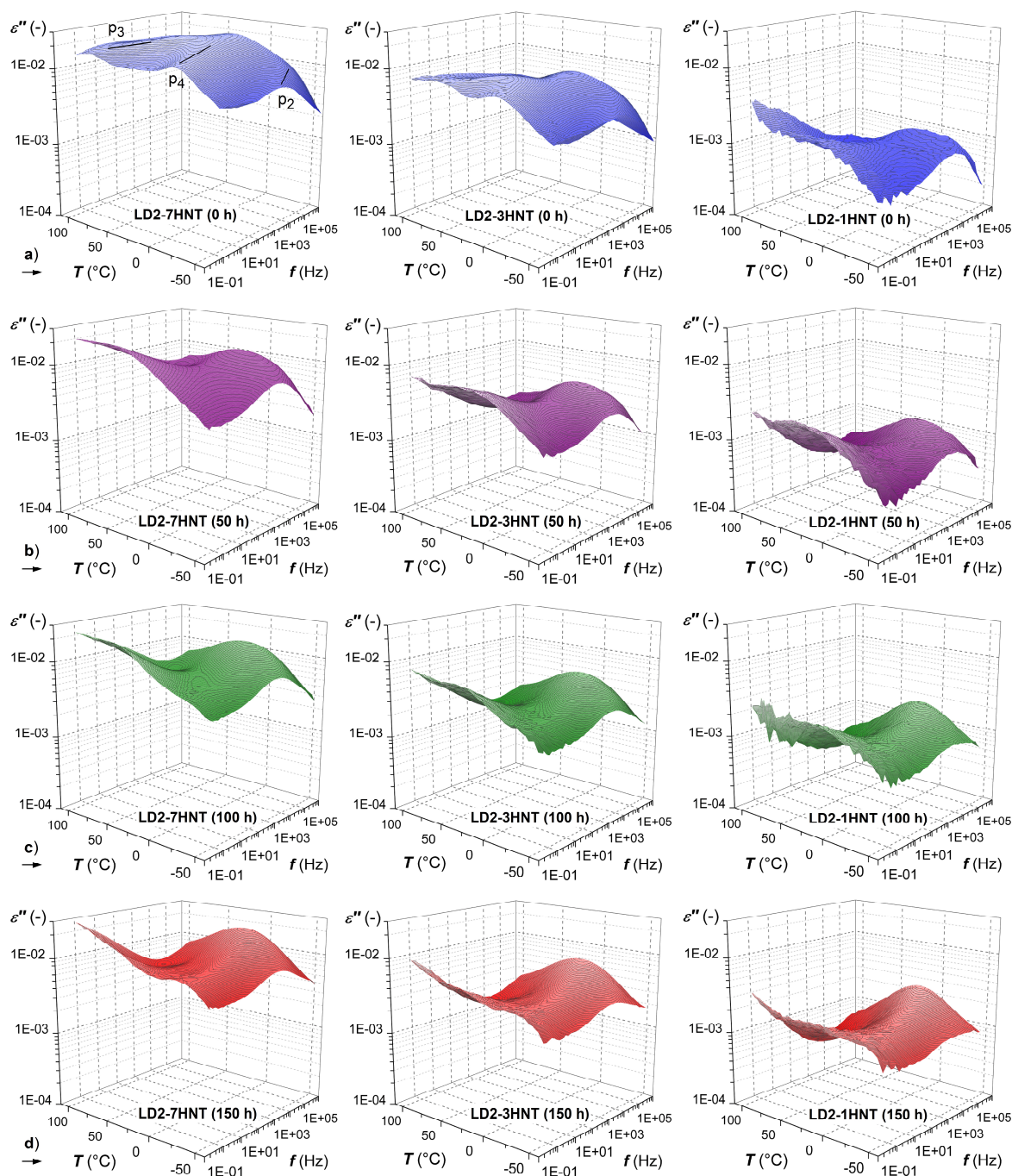
Změny polarizačních indexů způsobené UV zářením se odlišují pro skupinu materiálů, do které patří polymerní materiály bez HNT a s 1 % a 3 % HNT, a pro skupinu materiálů se 7 % HNT. Některé zjištěné rozdíly jsou jen v rozsahu směrodatných odchylek a nejsou tak jednoznačné. Obecně ale dochází k poklesu PI_1 i PI_{10} u materiálů LD2-7HNT a LD2-7HNT-A a u ostatních materiálů PI rostou (nárůst minimálně mezi stavem pro 0 h a 150 h).



Obr. 6.31: Grafický souhrn výsledků měření elektrické pevnosti pro materiály a) bez směsi dalších aditiv a b) se směsí dalších aditiv.

Výše uvedený Obr. 6.31 znázorňuje výstupy z měření elektrické pevnosti pro všechny materiály vystavené UV záření. Z tohoto obrázku vyplývá, že hodnoty E_p se v závislosti na době působení UV záření téměř neliší (pro všechny materiály se překrývají intervaly směrodatných odchylek). Vliv expozice UV zářením (do 150 h) na E_p tak lze zanedbat.

Poslední část analýzy dielektrických vlastností provedené v rámci experimentu stárnutí zrychleného UV zářením představuje zhodnocení výsledků analýzy pomocí BDS.

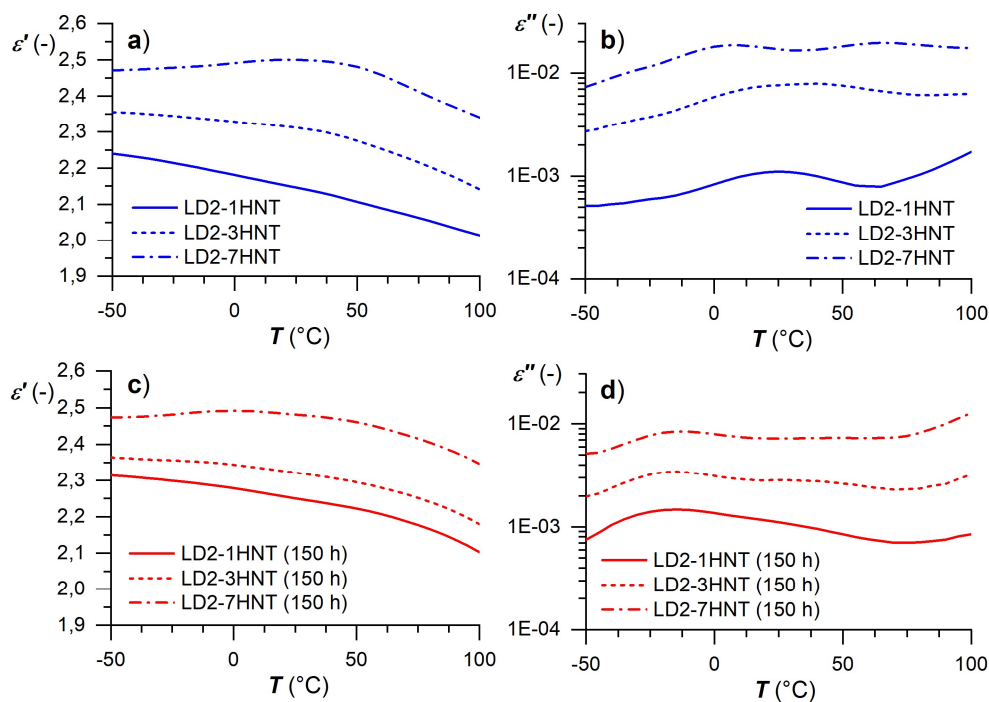


Obr. 6.32: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí imaginární složky relativní permitivity pro kompozity na bázi LD2 bez přidavku dalších aditiv a) ve výchozím stavu, b) po 50 h expozice, c) po 100 h expozice a d) po 150 h expozice UV zářením.

Výsledky analýzy materiálů pomocí BDS jsou nejprve prezentovány jako teplotně-frekvenční závislosti ε' a ε'' , přičemž jsou sledovány změny permitivit v teplotním intervalu jen od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro kompozity bez přídavku směsi dalších aditiv jsou v hlavním textu práce, na výše umístěném Obr. 6.32, uvedeny závislostmi ε'' pro výchozí stav a všechny časy stárnutí UV zářením a vybrané závislosti ε' se nachází v Příloze F.2. Rozdíly v teplotně-frekvenčních závislostech pro kompozity se směsí dalších aditiv vůči kompozitům bez směsi dalších aditiv jsou minimální (odlišnost primárně jen v tlumení odlišných polarizačních procesů ve výchozím stavu) a lze si jich povšimnout v Příloze F.2.

Ze závislostí ε'' uvedených na Obr. 6.32 je viditelné snižování intenzity polarizačních přechodů v oblasti vyšších teplot a nižších frekvencí (výše diskutované polarizační přechody p_3 a p_4). Méně výrazné je zvyšování intenzity polarizačního přechodu, jehož výskyt souvisí pravděpodobně s tvorbou degradačních produktů při působení UV záření na PE. Tento polarizační přechod vzniká v oblasti mezi polarizačními přechody p_2 a p_4 , přičemž jeho existence je nejvíce viditelná u materiálů s nejnižší úrovní plnění HNT. Při zvyšování množství HNT v kompozitu je tento polarizační přechod překrýván ostatními polarizačními přechody jejichž intenzita roste s rostoucím podílem HNT rychleji a svojí roli hraje také zvyšování vodivosti jako jedné ze složek ε'' . Zvyšování maximálních hodnot ε'' (dosahovaných v oblasti nejvyšších teplot a nejnižších frekvencí) vlivem působení UV záření není pro žádný z testovaných kompozitů významné.

Vybrané teplotní závislosti reálné a imaginární složky relativní permitivity pouze při frekvenci 50 Hz pro kompozity na bázi LD2 bez směsi dalších aditiv znázorňuje Obr. 6.33. Konkrétně je pro přehlednost zobrazeno srovnání závislostí ε' a ε'' jen mezi výchozím stavem a stavem po 150 h ozáření. Z Obr. 6.33 je názorně vidět zjištění změny trendů ε'' vlivem působení UV záření, přičemž působení UV záření nepůsobuje při frekvenci 50 Hz významné změny v absolutních hodnotách ε' a ε'' . Z průběhů reálné složky relativní permitivity na Obr. 6.33 lze také zjistit mírné změny korespondující se změnami průběhů imaginární složky relativní permitivity vyvolanými působením UV záření. Především v případě materiálu LD2-7HNT je viditelný pokles intenzity polarizačního přechodu p_4 , který má za následek vyhlazení teplotní závislosti ε' ve střední části. Naopak teplotní závislost ε' pro kompozity s 1% hmotnostním podílem HNT se expozicí UV zářením mírně zakřivuje, nejspíše jako důsledek degradace PE. Vybrané teplotní závislosti pro kompozity s přídavkem směsi dalších aditiv již nejsou uvedeny, protože jediným prokazatelným rozdílem je absence již popsaného polarizačního přechodu p_4 (ve výchozím stavu).



Obr. 6.33: Teplotní závislosti při frekvenci 50 Hz a) reálné a b) imaginární složky permitivity pro vybrané kompozity ve výchozím stavu, c) reálné a d) imaginární složky permitivity pro vybrané kompozity pro maximální využitý čas expozice UV zářením.

Srovnání konkrétních hodnot ε' a ε'' naměřených v jednotlivých fázích experimentu zrychleného stárnutí UV zářením při frekvenci 50 Hz a zvolené provozní teplotě 30 °C uvádí následující Tab. 6.10 a Tab. 6.11. Z uvedených hodnot ε' není možné zjistit trend jejich vývoje související s působením UV záření, protože rozdíly hodnot jsou velmi malé. Uvedené hodnoty ε'' při 30 °C a 50 Hz se s rostoucí dobou ozáření mění více a je u většiny materiálů rozpoznatelný jejich pokles (alespoň mezi výchozím stavem a stavem po 150 h ozáření). U materiálů bez HNT způsobilo UV záření spíše nárůst ε'' (velmi nízké hodnoty).

Tab. 6.10: Souhrn hodnot reálné složky relativní permitivity při teplotě 30 °C a frekvenci 50 Hz pro všechny materiály vystavené působení UV záření – hodnoty pro výchozí stav (0 h) a pro všechny časy expozice (50 h, 100 h a 150 h).

	$\varepsilon'(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz}) (-)$			
	0 h	50 h	100 h	150 h
LD2	2,138	2,182	2,178	2,224
LD2-1HNT	2,151	2,218	2,169	2,246
LD2-3HNT	2,307	2,229	2,250	2,318
LD2-7HNT	2,499	2,388	2,425	2,478
LD2-A	2,169	2,195	2,134	2,195
LD2-1HNT-A	2,309	2,198	2,233	2,249
LD2-3HNT-A	2,315	2,224	2,213	2,315
LD2-7HNT-A	2,393	2,368	2,419	2,403

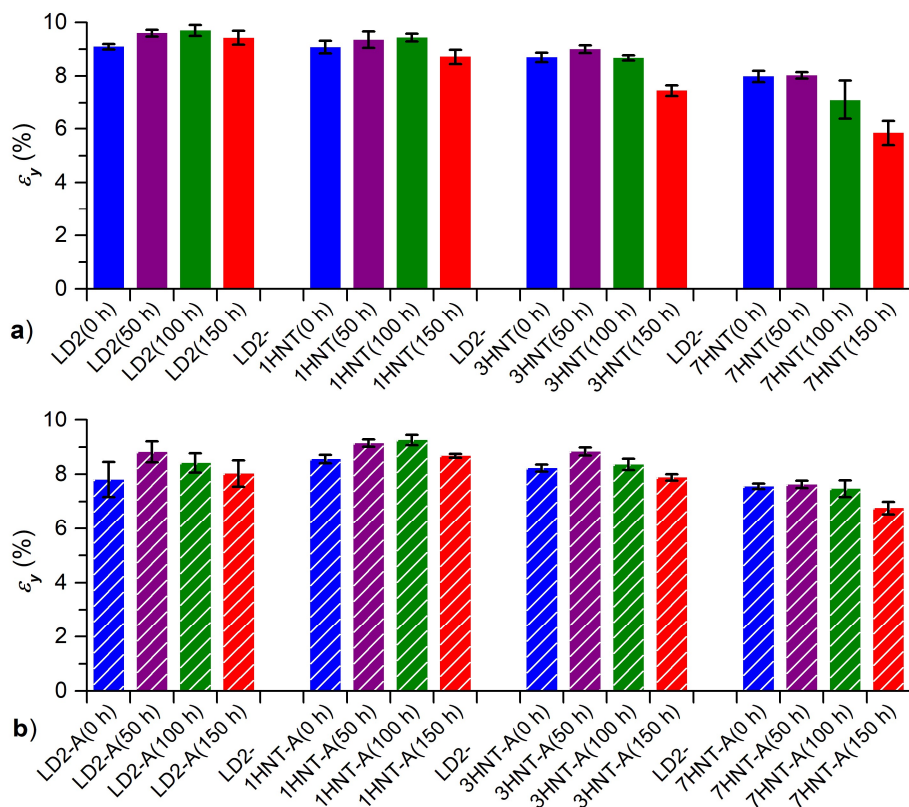
Tab. 6.11: Souhrn hodnot imaginární složky relativní permitivity při teplotě 30 °C a frekvenci 50 Hz pro všechny materiály vystavené působení UV záření – hodnoty pro výchozí stav (0 h) a pro všechny časy expozice (50 h, 100 h a 150 h).

	$\varepsilon''_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})} (-)$			
	0 h	50 h	100 h	150 h
LD2	1,05E-04	3,78E-05	6,33E-05	1,26E-04
LD2-1HNT	1,09E-03	9,95E-04	1,12E-03	1,09E-03
LD2-3HNT	7,77E-03	3,93E-03	2,77E-03	2,84E-03
LD2-7HNT	1,66E-02	9,62E-03	7,38E-03	7,25E-03
LD2-A	3,43E-05	1,19E-04	2,68E-04	3,28E-04
LD2-1HNT-A	1,17E-03	6,72E-04	7,00E-04	7,99E-04
LD2-3HNT-A	3,66E-03	1,57E-03	1,58E-03	2,49E-03
LD2-7HNT-A	1,15E-02	6,14E-03	7,46E-03	6,04E-03

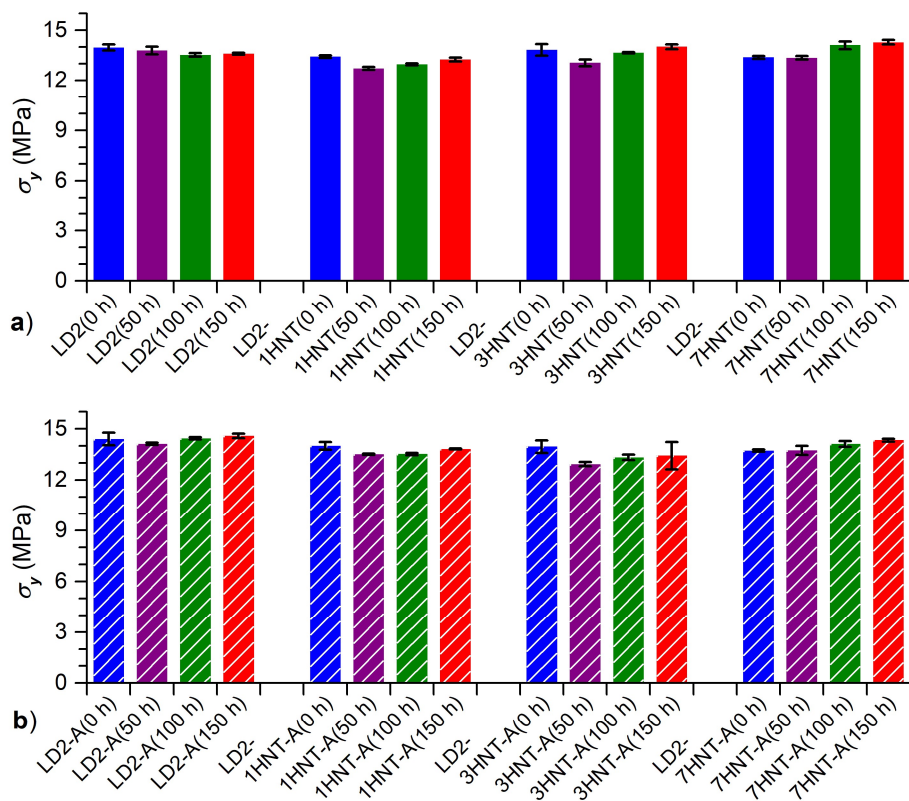
Ze všech uvedených výsledků analýz pomocí BDS vyplývá, že působení UV záření mění spektrum probíhajících polarizačních dějů. Předpokládané navyšování dielektrických ztrát působením UV záření jako faktoru jednoznačně ovlivňujícího chemickou strukturu testovaných materiálů se však příliš nepotvrdilo. Naopak bylo při zvolené frekvenci a teplotách zjištěno pro některé materiály mírné snižování hodnot ε'' (míry dielektrických ztrát). Výstupy z analýzy dielektrických vlastností testovaných materiálů vystavených UV záření uvádí rovněž autorské články [15a, 16a, 21a].

6.3.4 Analýza změn mechanických vlastností

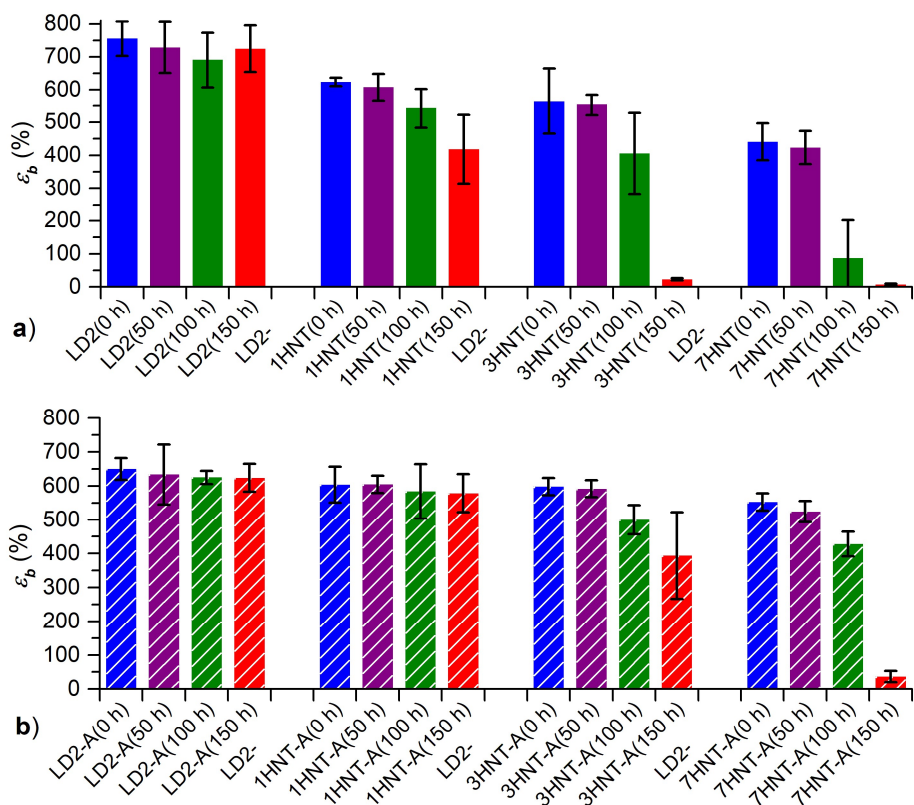
Analýza změn mechanických vlastností, které jsou vyvolány působením UV záření, byla zpracována na základě realizovaných tahových zkoušek. Z naměřených dat byly pro všechny testované materiály, stejně jako při jejich charakterizaci v dodaném stavu, určeny základní parametry na mezi kluzu a při přetržení. Grafické znázornění získaných hodnot základních parametrů představují Obr. 6.34 až Obr. 6.37. Z těchto obrázků je jednoznačně vidět, že parametry na mezi kluzu nejsou na době expozice UV zářením příliš závislé. Naopak parametry hodnocené při přetržení zkušebních vzorků jsou dle výsledků měření na působení UV záření dosti závislé. V případě hodnocení ε_y se hodnoty významněji mění při 7% hmotnostním podílu HNT a o mírné průkazné změně by se dalo hovořit u materiálu LD2-3HNT. Parametr σ_y lze považovat v závislosti na působení UV záření za neměnný. Hodnoty parametrů ε_b a σ_b jsou na době vystavení vzorků UV záření závislé alespoň minimálně v případě všech testovaných materiálů, nejvíce však v případě materiálů se 7% a 3% hmotnostním podílem HNT.



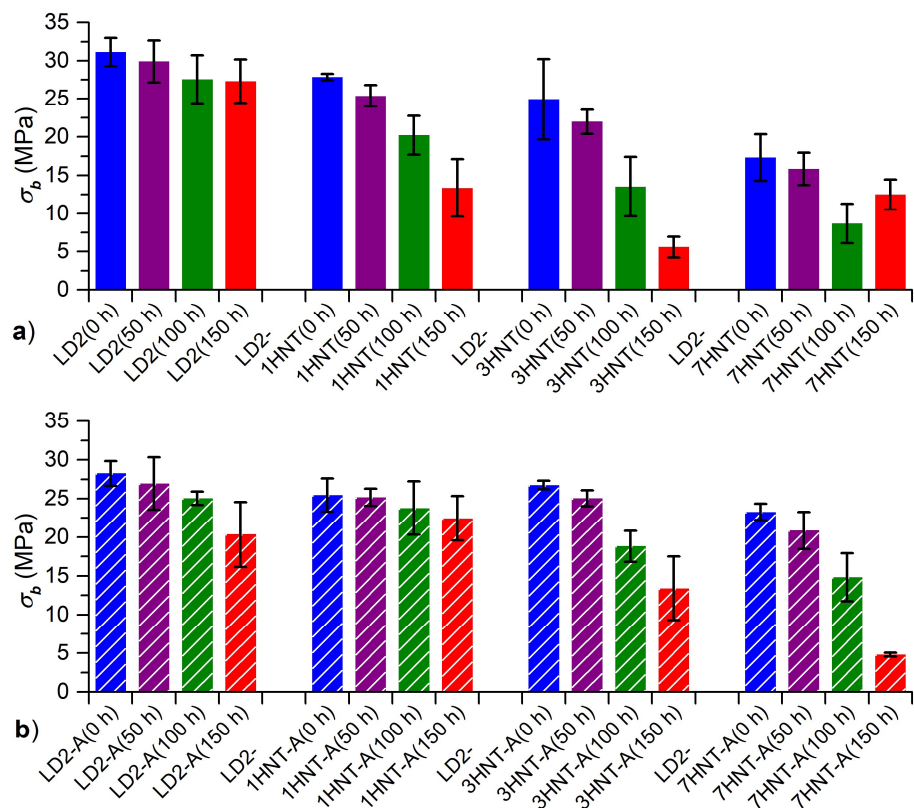
Obr. 6.34: Grafické znázornění hodnot poměrného prodloužení na mezi kluzu pro všechny materiály vystavené působení UV záření a) bez směsi dalších aditiv a b) se směsí dalších aditiv.



Obr. 6.35: Grafické znázornění hodnot napětí na mezi kluzu pro všechny materiály vystavené působení UV záření a) bez směsi dalších aditiv a b) se směsí dalších aditiv.



Obr. 6.36: Grafické znázornění hodnot poměrného prodloužení při přetržení pro všechny materiály vystavené působení UV záření a) bez směsi dalších aditiv a b) se směsí dalších aditiv.



Obr. 6.37: Grafické znázornění hodnot napětí při přetržení pro všechny materiály vystavené působení UV záření a) bez směsi dalších aditiv a b) se směsí dalších aditiv.

Velké změny ve směrodatných odchylkách sledovaných parametrů (hlavně ε_b a σ_b) nemusí souviset s vlivem UV záření, ale spíše budou způsobeny rozdílnou nehomogenitou a výskytem aglomerátů v jednotlivých měřených vzorcích. Průměrné hodnoty ε_b a σ_b jsou však minimálně v případě kompozitů s 3% a 7% úrovní plnění HNT pro jednotlivé doby působení UV záření tak odlišné, že tyto odlišnosti jsou téměř jistě způsobeny i změnami přímo ve struktuře materiálů. Z teoretických předpokladů a uvedených výsledků měření vyplývá, že mechanické vlastnosti v tahu jsou ovlivňovány síťováním a štěpením řetězců PE, které iniciuje působení UV záření, podobně významně jako termické vlastnosti. Síťování a štěpení řetězců jsou procesy, které probíhají v PE současně, ale jeden z procesů je při určitých klimatických podmínkách a při konkrétním složení materiálu dominantní. Dle výsledných hodnot primárně ε_b a σ_b lze předpokládat, že s rostoucím podílem HNT se stává významnějším proces štěpení řetězců. Naopak v případě materiálů LD2 a LD2-A lze i na základě dříve uvedených výsledků termických analýz předpokládat dominanci spíše pozvolného síťování. HNT se tak jeví jako složka kompozitu, která snižuje míru síťování UV zářením. Směs dalších aditiv (v použitém množství) minimálně zpomaluje proces štěpení řetězců PE a s velkou pravděpodobností přispívá i k vyšší úrovni síťování.

6.3.5 Zhodnocení experimentu zrychleného stárnutí UV zářením

Ze zhodnocení změn chemické struktury testovaných materiálů vyvolaných působením UV záření vyplývá, že při zvyšování úrovně plnění HNT roste koncentrace (v materiálu přítomných) produktů degradace obsahujících karbonylové skupiny. Na základě výsledků termických analýz byla dále řešena otázka síťování materiálů UV zářením. Realizace síťování PE pomocí UV záření se zdá být z hlediska termických vlastností jako žádoucí úprava materiálu. V případě materiálů bez HNT je pozitivní zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje. U testovaných materiálů se obecně expozicí UV zářením snižuje maximální hodnota tepelného toku. Využívání síťování UV zářením v průmyslové praxi, dokonce konkrétně v oblasti kabelového průmyslu (ozařování izolace kabelů po extruzi), popisuje např. článek [179]. Expozice UV zářením probíhá dle tohoto článku po extruzi izolační vrstvy přímo na výrobní lince. Následně hodnocené dielektrické vlastnosti nejsou působením definovaného UV záření, kterým byly testované vzorky ozařovány po dobu maximálně 150 h, příliš ovlivňovány. Jednoznačné, ale nepřilíš významné rozdíly v hodnotách vnitřní rezistivity jsou akceptovatelné po všechny testované materiály. Stejně tak výsledky měření elektrické pevnosti nevyřazují ze skupiny materiálů použitelných po expozici UV zářením žádný materiál. Analýzy provedené pomocí BDS dokonce dokazují

mírné snížení hodnot imaginární části relativní permitivity působením UV záření vůči výchozímu stavu při průmyslové frekvenci 50 Hz a při běžných provozních teplotách pro kompozitní materiály. Je však třeba uvažovat také vliv UV záření na mechanické vlastnosti. V porovnání s vývojem ostatních řešených vlastností se změny mechanických vlastností vyvolané UV zářením jeví jako největší slabina testovaných materiálů s obsahem HNT (hlavně materiály se 7 % HNT). Vyvíjené materiály však mohou být použity pro aplikaci, pro kterou není dlouhodobá mechanická odolnost v tahu důležitá. V případě nutnosti zachovat u kompozitů s HNT vlastnosti v tahu co nejpodobnější vlastnostem PE bez aditiv je vhodný materiál LD2-1HNT-A. Tento materiál však nevykazuje tak dobré termické vlastnosti (v souvislosti s retardací hoření) jako např. materiál LD2-7HNT-A.

6.4 Výsledky experimentu zrychleného tepelného stárnutí

Výsledky experimentu zrychleného tepelného stárnutí jsou interpretovány přímo pro nastavené časy stárnutí (od 50 h do 1000 h). V případě zrychleného tepelného stárnutí je sice relevantní využití přibližného přepočtu času zrychleného stárnutí na čas stárnutí při provozní teplotě na základě Arrheniovy rovnice, ale vzhledem k potřebě primárně srovnat výsledky stárnutí tepelného a stárnutí způsobeného UV zářením není přepočet využit.

Výsledky experimentu zrychleného tepelného stárnutí nejsou tak průkazné jako v případě experimentu stárnutí UV zářením, protože zvolené časy zrychleného tepelného stárnutí se ukázaly jako krátké pro to, aby se jednoznačně projevíly degradační procesy a bylo možné definovat trendy vývoje sledovaných parametrů. Žádný z testovaných materiálů nevykazuje ani po 1000 h působení zvýšené teploty 95 °C (ekvivalent času přirozeného stárnutí trvajícího 35 let při provozní teplotě 50 °C dle Přílohy E.2) celkové zhoršení vlastností (sledovaných parametrů) na stejné úrovni jako při působení UV záření (i jen po dobu 50 h). Celkové dopady působení zvýšené teploty na vlastnosti materiálů jsou téměř zanedbatelné, i když v záznamech vývoje některých parametrů jsou viditelné rozdíly. Zjištěná zvýšení či snížení hodnot sledovaných parametrů pro některou dobu stárnutí jsou však v kontextu s hodnotami pro ostatní doby stárnutí spíše náhodná a při interpretaci pomocí grafů a tabulek není viditelný průkazný trend vývoje parametrů. Proto je v této kapitole provedeno jen slovní zhodnocení a výstupy v podobě tabulek a grafů uvádí jen Příloha F.3. Z výsledků analýzy změn chemické struktury pomocí FTIR nejsou vidět žádné průkazné změny a lze tak předpokládat, že vystavení teplotě 95 °C po dobu maximálně 1000 h příliš neurychluje proces autooxidace a tvorbu degradačních produktů.

Z výsledků termických analýz vyplývá, že změny průběhů tepelného toku (případně v minimální míře také změny hmotnosti) jsou primárně náhodné (odlišné minimální změny v rámci série vzorků jednoho materiálu) a u většiny testovaných materiálů nelze definovat jednoznačný trend vývoje sledovaných parametrů. Z výsledků experimentu tepelného stárnutí je však patrný alespoň fakt, že procesy akcelerované zvýšenou teplotou se nejvíce projevují u materiálů se 7% úrovní plnění. Pro materiál LD2-7HNT bylo zjištěno snižování hodnoty maxima tepelného toku (byly určovány také entalpie, viz Příloha F.3) s dobou působení zvýšené teploty, což je pozitivní zjištění.

Při hodnocení dielektrických vlastností nejsou obecně zjištěny plynulé trendy, pouze v případě E_p dochází k mírnému snížení určené hodnoty vlivem působení zvýšené teploty u většiny testovaných materiálů. Překvapivých zjištění nebylo dosaženo ani na základě analýz pomocí BDS. I v případě hodnocení jen tepelně stárnutých vzorků lze však zjistit náznaky zvyšování hodnoty imaginární složky relativní permitivity v oblasti polarizačního přechodu p_2 , což by mohlo naznačovat průběh alespoň minimálních chemických změn v materiálech. Z hodnot ε' a ε'' pro frekvenci 50 Hz a teplotu 30 °C (Tab. F.8 v Příloze F.3) je především při vyšší úrovni plnění patrné, že při vystavení zvýšené teplotě dochází k mírnému poklesu těchto hodnot. Snižování ε' a ε'' je pravděpodobně způsobeno hlavně vysušováním vzorků, při kterém dochází (i) k uvolňování vody adsorbované na porézním povrchu, (ii) k uvolňování vody i z vnitřního objemu polymerního materiálů (únik volným prostorem mezi řetězci PE) a (iii) k vysušování částic HNT rozptýleného v PE. Důsledek snižování podílu vody v materiálu vlivem zrychleného tepelného stárnutí je velmi podobný jako důsledek opakovaného ohřevu v rámci charakterizace polymerních materiálů ve stavu krátce po extruzi, který je popisován v kapitole 6.2.6.

Ze srovnání hodnot parametrů určovaných na základě realizovaných tahových zkoušek (Tab. F.9 v Příloze F.3) je viditelné že mechanické vlastnosti se vlivem působení zvýšené teploty mění ze všech sledovaných vlastností nejvíce. Při porovnání výsledků tahových zkoušek materiálů vystavených působení zvýšené teploty (95 °C) s výsledky pro materiály vystavené působení UV záření jsou změny zjištěné z experimentu tepelného stárnutí stále malé. V průběhu experimentu zrychleného tepelného stárnutí určované hodnoty parametrů pro většinu materiálů navíc více kolísají. Je ale možné uvést, že mezi výchozím stavem a stavem po 1000 h je v případě všech materiálů zjištěno mírné zvýšení ε_y a dále snížení ε_b a σ_b , i když primárně jen v intervalu směrodatných odchylek. Hodnoty σ_y před a po experimentu zrychleného stárnutí jsou téměř shodné.

6.5 Shrnutí dosažených výsledků provedených experimentů

V rámci experimentální části disertační práce byla nejdříve provedena charakterizace plniva Dragonite HP (HNT), které představuje jílové plnivo se specifickými vlastnostmi danými tubulární strukturou základních útvarů. Při charakterizaci plniva byla určována chemická struktura na základě přítomných chemických vazeb a byla potvrzena její shoda s chemickou strukturou HNT dle literatury. Dále byl pro plnivo zaznamenán průběh změny hmotnosti a tepelného toku při řízeném ohřevu pomocí simultánní termické analýzy. Bylo zjištěno, že úbytek hmotnosti způsobený dehydratací a dehydroxylací při ohřevu do 800 °C činí pro testované plnivo Dragonite HP přibližně 16 %. V posledním kroku charakterizace plniva byly hodnoceny jeho dielektrické vlastnosti na základě určování ε' a ε'' pomocí BDS. Na základě měření při opakovaném ohřevu bylo zjištěno, že v celém rozsahu testovaných teplot a frekvencí se hodnoty ε' a ε'' pro první a druhý ohřev výrazně liší. Pokles hodnot ε' a ε'' až o několik řádů je přisuzován hlavně dehydrataci HNT, jejíž uskutečnění před začleněním plniva do PE se tak ukazuje jako velmi důležité.

Následně byla provedena charakterizace všech vyrobených polymerních materiálů ve stavu krátce po výrobě extruzí, kdy lze ještě zanedbat působení degradačních faktorů působících na materiály při jejich skladování a při jejich využití pro zamýšlenou aplikaci (při provozním zatížení). Podrobné shrnutí výsledků analýz a měření provedených v rámci této charakterizace uvádí kapitola 6.2.8. Důležitým zjištěním je významný rozdíl průběhů ohřevu při termických analýzách pro polymerní materiály s odlišným typem PE matrice. Vzhledem k tomu, že z hlediska termických vlastností je za nejdůležitější přínos začlenění HNT do PE považováno snížení maxima tepelného toku vytvořeného kompozitu vůči PE bez zmíněného plniva, se jako vhodnější pro další zkoumání ukázaly materiály na bázi LDPE. Rozhodování o výběru nejvhodnější skupiny materiálů pro následující experimenty zrychleného stárnutí bylo výrazně ovlivněno také výsledky tahových zkoušek, které dopadly nejhůře pro materiály na bázi HDPE se 7% úrovní plnění HNT (HD-7HNT a HD-7HNT-A). Pro další zkoumání byly nakonec vybrány materiály na bázi LD2, které vykazují vyšší hodnoty mechanických napětí na mezi kluzu i při přetržení než materiály na bázi LD1. Na druhou stranu, např. na základě nejnižších hodnot maxima tepelného toku v průběhu řízeného ohřevu, mohly být vybrány rovněž materiály na bázi LD1.

Z výsledků experimentu zrychleného stárnutí působením UV záření (pro materiály na bázi LD2) vyplývá několik důležitých zjištění, která souvisí primárně s mechanismem radikálových reakcí urychlovaných UV zářením a vedoucích až k dosti zásadním změnám

chemické struktury testovaných polymerních materiálů. Detailní vyhodnocení analýz a měření realizovaných v rámci tohoto experimentu poskytuje kapitola 6.3.5. Ve výsledcích všech analýz a měření se do určité míry projevuje síťování a štěpení řetězců PE výrazně iniciované působením UV záření s definovaným spektrem vlnových délek. Dielektrické vlastnosti testovaných materiálů jsou obecně ovlivněny UV zářením méně významně. Naopak termické a mechanické vlastnosti některých materiálů ovlivňuje UV záření velmi výrazně. Z hlediska termických vlastností se projevují výrazné změny způsobené ozářením v podstatě u všech materiálů, ale liší se jejich charakter. V případě materiálů LD2 a LD2-A dochází k největšímu zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje. U všech materiálů vlivem ozáření klesá maximum tepelného toku a celkově se snižuje průměrná hodnota tepelného toku (porovnání výchozího stavu a stavu již po 50 h ozáření). Nečekané je zjištění jednoznačně většího zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje ozářením v případě materiálu LD2-A oproti materiálu LD2, což dokazuje pozitivní vliv přidání směsi dalších aditiv do PE. Mechanické vlastnosti v tahu jsou u testovaných kompozitů s HNT ovlivněny UV zářením obecně negativně. Nejviditelnější je zhoršení sledovaných parametrů na mezi kluzu a při přetržení u materiálů se 7% úrovní plnění HNT. V těchto materiálech probíhá pravděpodobně významné štěpení dlouhých řetězců PE a snižuje se tak možnost protažení zkušební vzorku před přetržením. Tažnost materiálu může do určité míry ovlivňovat i zvyšování úrovně síťování, které lze ověřit určením podílu nerozpustné fáze PE (při zahřívání v xylenu) dle standardu ASTM D2765-01.

Z vyhodnocení výsledků experimentu zrychleného tepelného stárnutí se nepodařilo získat jednoznačná zjištění o změnách chemické struktury testovaných materiálů. Ve zvoleném časovém intervalu vystavení vzorků materiálů působení zvýšené teploty (95 °C) hodnoty sledovaných parametrů obecně kolísaly a nelze tak jednoznačně říct ani, zda se ve výsledku dielektrické, termické a mechanické vlastnosti zhoršovaly nebo zlepšovaly. Na základě výsledků STA lze uvést, že u žádného materiálu nedošlo ke změně průběhu prvního termo-oxidačního děje vlivem působení zvýšené teploty. Rovněž se v podstatě nezměnila počáteční teplota hlavního termo-oxidačního děje. Nejviditelnější změnou je u většiny materiálů snížení maxima tepelného toku (prokázáno hlavně pro materiál LD2-7HNT). V případě hodnocení dielektrických vlastností je pozitivním zjištěním, že hodnoty ε' a ε'' vlivem vystavení vzorků zvýšené teplotě méně klesají, což lze přisoudit vysušování vzorků. Z hodnocení mechanických vlastností v tahu je hlavním zjištěním významnější kolísání ε_b a σ_b , přičemž rozdíly významně klesají při uvažování směrodatných odchylek.

7 Možnosti zdokonalení navržených materiálů

Při charakterizaci plniva (HNT) a následně i polymerních materiálů byla zjištěna nižší tendence k navlhání a aglomeraci HNT i bez modifikace oproti některým dnes standardně využívaným jílových minerálů (např. MMT). Toto zjištění vychází z morfologie (tubulární struktury) částic HNT. Po vysušení vykazuje HNT akceptovatelné dielektrické vlastnosti a po začlenění až 7 % HNT do PE nezhoršuje dielektrické vlastnosti do takové míry, že by byly kompozity pro zamýšlené aplikace v elektroizolačních systémech nepoužitelné. Na základě analýzy rozptýlení plniva v PE byla prokázána především při 7% úrovni plnění přítomnost aglomerátů s až mikrometrovými rozměry, které ovlivňují vlastnosti kompozitů již dosti negativně. Bylo by tak vhodné i při uvažování zvýšení finanční náročnosti výroby materiálů použít chemickou modifikaci HNT (např. použití 3-aminopropyltriethoxysilanu).

Charakterizace navržených kompozitů tvořených primárně PE a HNT provedená pro kompozity ve stavu krátce po jejich výrobě dokazuje na základě výsledků některých analýz a měření, že tyto materiály skutečně mají potenciál pro použití v elektroizolačních systémech. Především byly potvrzeny oheň retardací účinky HNT v polyethyleny. HNT tak lze skutečně využít jako vhodný retardér hoření pro PE, ale je potřeba počítat s tím, že dehydroxylace HNT probíhá až od teploty přibližně 400 °C, tedy od teploty, při které již u většiny testovaných materiálů na bázi PE probíhá hlavní termo-oxidační děj. V takovém případě se dehydroxylace plniva projeví hlavně na snížení maxima tepelného toku, ale již nemůže ovlivnit počátek hlavního termo-oxidačního děje. V oblasti teplot přibližně pod 400 °C fungují nanotrubičky halloysitu jen jako prostorové bariéry proti uvolňování degradačních produktů do okolí a proti přístupu oxidačního činidla do objemu materiálu. Pro zajištění efektivního tlumení termo-oxidace v širším teplotním intervalu se ukazuje jako žádoucí využít společně s HNT ještě další plniva, např. ATH a případně také MDH, jejichž dehydroxylace začíná probíhat při nižších teplotách. Při využití dalšího plniva je však třeba ověřit hlavně, zda nedojde k přílišnému zhoršení dielektrických vlastností.

Na základě výsledků experimentu zrychleného stárnutí UV zářením se ukázalo, že UV záření nemusí být v případě testovaných materiálů pouze degradačním faktorem, ale může také zlepšovat některé materiálové vlastnosti tím, že iniciuje síťování řetězců PE. Hlavně v případě materiálů bez HNT je zjištěn pozitivní dopad UV záření na termické vlastnosti (výrazný nárůst t_{on2}). V případě začlenění vyššího podílu HNT (7 % HNT) se zhoršují primárně mechanické vlastnosti, ale termické vlastnosti se zlepšují. Expozice UV zářením by tak mohla představovat metodu zlepšení užitečných vlastností při výrobě materiálů, ale bylo by potřeba otestovat kratší časy ozáření a dopady ozáření při lepší dispergaci HNT.

8 Přínosy disertační práce

Veškeré činnosti včetně realizace a vyhodnocení mnoha laboratorních měření a analýz, které jsou prezentovány v této disertační práci byly koncipovány tak, aby vedly ke splnění vytýčených cílů. Předně byly realizovány činnosti týkající se návrhu a výroby (realizována v ÚMCH AV ČR) vzorků inovativních kompozitů tvořených maticí z PE a plnivem na bázi HNT. Po přípravě všech potřebných vzorků navržených materiálů bylo již možné přistoupit ke komplexnímu testování. Na základě rešeršní činnosti i zkušeností byl sestaven podrobný plán takového testování, aby se s jistotou zjistilo, zda mají vyvíjené materiály potenciál pro průmyslové využití hlavně v elektroizolačních systémech silových kabelů pro distribuční soustavu. Po provedení všech naplánovaných měření a analýz se ukázalo, že materiály na bázi PE s určitým hmotnostním podílem HNT potenciál pro průmyslové využití skutečně mají. Bylo však také zjištěno, že před využitím materiálů v průmyslu by bylo potřeba provést ještě další především normovaná měření termických a dielektrických vlastností. Předkládaná disertační práce však položila minimálně solidní základ celkové charakterizace navržených perspektivních materiálů, která vychází ze základního výzkumu a směřuje k výzkumu aplikovanému. Jako velmi důležitý přínos této práce se ukázala realizace a zhodnocení experimentu zrychleného stárnutí UV zářením. Detailní zkoumání působení UV záření (uvažovaného jako složka slunečního záření), bylo vyhodnoceno jako velmi důležité, protože při dlouhodobém působení UV záření vzniká riziko výrazného ovlivnění sledovaných materiálových parametrů. Vlivu působení UV záření na testované materiály nebyla dosud v odborné literatuře věnována dostatečná pozornost, což umožnilo začít v této oblasti rozvíjet publikační činnost. Za méně významný lze považovat přínos experimentu zrychleného tepelného stárnutí. Jeho realizace však ukázala cestu k úspěšnějšímu hodnocení působení zvýšené teploty na navržené materiály v rámci dalšího výzkumu. Dle přijímání publikačních výstupů akademickou obcí se potvrdil také přínos realizace analýz dielektrických vlastností pomocí BDS. Z výsledků realizované komplexní charakterizace navržených materiálů a z provedených experimentů zrychleného stárnutí nebylo možné vybrat jeden kompozit (s konkrétním typem PE, s konkrétním hmotnostním podílem HNT a s nebo bez přídavku směsi dalších aditiv), který by byl pro aplikaci v průmyslu jednoznačně nejvhodnější. Přínosem práce je z tohoto hlediska vytipování několika testovaných materiálů, které vykazují lepší termické vlastnosti než samotný PE a nebylo u nich zjištěno problematické zhoršení ostatních sledovaných vlastností. Tyto materiály jsou vhodné pro další testování a již teď i pro některé méně náročné aplikace.

9 Závěr

Polyethylen je již mnoho let materiálem běžně využívaným pro výrobu izolačních vrstev kabelů rozličných konstrukcí a určení. Hlavně díky svým výhodným dielektrickým vlastnostem svůj význam PE ani jako čistý polymer, případně s přidávkem minimálního množství aditiv, nejspíše ještě dlouho neztratí. Stále více se však prosazuje jeho využívání v kompozitech, v kterých často představuje základní polymerní složku ve funkci matrice. Kompozity pro kabelový průmysl na bázi PE standardně obsahují anorganické částicové plnivo, které může být upraveno organickou modifikací zlepšující jeho dispergaci atd. V případě většiny vyráběných kabelů není přesně známa jejich finální aplikace a dílčí elektroizolační vrstvy a následně i celý kabel tak musí splňovat požadavky na dielektrické, termické, mechanické a další vlastnosti dle obecných standardů. Hledají se plniva, která mají obecně schopnost ovlivnit pozitivně nebo alespoň nezhoršit většinu sledovaných materiálových vlastností, přičemž mají výrazně pozitivní vliv alespoň na jednu sledovanou vlastnost. V současnosti používané elektroizolační materiály jsou z provozního hlediska na velmi vysoké úrovni a důraz je tak kladen primárně na zlepšování bezpečnosti za jakýchkoliv podmínek, tedy i za podmínek havarijních stavů, mezi které patří i požár. Při snaze zlepšovat charakteristiky kabelů z hlediska jeho chování při požáru se hledají plniva, která mají dle základní materiálové charakterizace a také již dle teoretických předpokladů pozitivní vliv na utlumení termo-oxidačních reakcí probíhajících při požáru v používaných polymerech včetně PE. Právě proto byl pro výzkum elektroizolačních polymerních kompozitů s nízkou úrovní plnění zvolen tubulární halloysit. Na základě v této práci prezentované komplexní charakterizace navržených kompozitů tvořených polyethylenovou maticí a tubulárním halloysitem v podobě plniva lze konstatovat, že HNT je vhodným plnivem pro zlepšování chování PE při požáru. Je tak možné předpovědět, že HNT má potenciál rozšířit skupinu vhodných a běžně používaných plniv pro elektroizolační vrstvy kabelů včetně vrstev žilové izolace, u kterých je důležité nezhoršit dielektrické vlastnosti přidáním aditiv. Je však třeba brát v potaz, že začleněním pouze přírodního HNT bez modifikace a bez doplnění dalšími aditivami nelze vytvořit kompozit s výrazně lepšími oheň retardačními vlastnostmi a lepšími i dalšími užitnými vlastnostmi oproti čistému PE. Testované materiály však mají po zdokonalení potenciál pro využití v elektroizolačních systémech kabelů i pro náročnější aplikace, kdy je třeba minimalizovat negativní dopady požáru na funkčnost elektroinstalace minimálně po dobu nutnou k evakuování osob ze zasaženého objektu, bezpečnému odpojení energetického celku atd.

Publikace autora k hlavnímu tématu disertační práce

V následujícím seznamu jsou uvedeny publikace týkající se přímo tématu kompozitů tvořených maticí z PE a jílovým plnivem (primárně HNT). Publikace autora jsou primárně rozděleny na příspěvky prezentované na konferencích (mezinárodní a české), na články uveřejněné v časopisech (impaktované i neimpaktované), a samostatně je uvedena písemná práce ke státní doktorské zkoušce. V jednotlivých skupinách jsou publikace řazeny chronologicky od počátku studia do současnosti.

Příspěvky prezentované na konferencích

- [1a] **KADLEC, P., ČERMÁK, M., POLANSKÝ, R.** Influence of Halloysite nanotubes in low-density polyethylene on electric polarization. *Proceedings of the 16th International Scientific Conference on Electric Power Engineering*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2015. s. 620-625. ISBN: 978-1-4673-6788-2.
- [2a] **KADLEC, P., ČERMÁK, M., POLANSKÝ, R.** Hodnocení vlivu HNT v LLDPE maticí na chování materiálu v teplotním a elektrickém poli. *37. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář: sborník příspěvků*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. s. 59-62. ISBN: 978-80-7395-899-2.
- [3a] ČERMÁK, M., **KADLEC, P.**, KRULIŠ, Z., POLANSKÝ, R. Dielectric analysis of halloysite nanotubes LLDPE nanocomposite compounds. *Proceedings of the 31st International Conference of the Polymer Processing Society*. New York: American Institute of Physics Inc., 2016. s. 1022-1026. ISBN: 978-0-7354-1360-3.
- [4a] ČERMÁK, M., **KADLEC, P.**, ŠUTTA, P., POLANSKÝ, R. Structural and mechanical behaviour of LLDPE/HNT nanocomposite films. *Proceedings of the 31st International Conference of the Polymer Processing Society*. New York: American Institute of Physics Inc., 2016. s. 1027-1031. ISBN: 978-0-7354-1360-3.
- [5a] **KADLEC, P.**, ČERMÁK, M., PROSR, P., POLANSKÝ, R. Polarization of LLDPE/HNT and HDPE/HNT blends in AC electric field. *Proceedings of the 2015 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. Piscataway: IEEE, 2015. s. 487-490. ISBN: 978-1-4673-7497-2.
- [6a] ČERMÁK, M., **KADLEC, P.** Halloysite nanotubes: a perspective additive for polymer nanocomposites. *Elektrotechnika a informatika 2015. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2015. s. 25-26. ISBN: 978-80-261-0514-5.
- [7a] **KADLEC, P.**, ČERMÁK, M. Porovnání dielektrických vlastností nanoplňiva HNT a nanokompozitu LLDPE/HNT. *Elektrotechnika a informatika 2015. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2015. s. 71-74. ISBN: 978-80-261-0514-5.
- [8a] **KADLEC, P.**, POLANSKÝ, R. Hodnocení chemické struktury a dielektrických vlastností vybraných aluminosilikátů podrobených tepelnému namáhání. *38. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář: sborník příspěvků*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. s. 65-68. ISBN: 978-80-7395-986-9.
- [9a] **KADLEC, P.**, ČERMÁK, M., POLANSKÝ, R. Comparison analysis of dielectric properties of LLDPE based compounds filled by halloysite nanotubes and

- montmorillonite. *Proceedings of the 32nd International Conference of the Polymer Processing Society*. New York: American Institute of Physics Inc., 2016. s. 1-5.
- [10a] **KADLEC, P., ČERMÁK, M., PROSR, P., 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*. Piscataway: IEEE, 2016. s. 563-566. ISBN: 978-1-5090-4654-6.
- [11a] **KADLEC, P.** Vliv zpracovatelských přísad a antidegradantů na dielektrické vlastnosti kompozitů PE/HNT. *Elektrotechnika a informatika 2016. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2016. s. 47-50. ISBN: 978-80-261-0516-9.
- [12a] **KADLEC, P., POLANSKÝ, R.** Analýza vlivu plnění tubulárním halloysitem na termooxidační stabilitu kompozitů s HDPE matricí. *39. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář: sborník příspěvků*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2017. s. 155-158. ISBN: 978-80-7560-060-8.
- [13a] **KADLEC, P.** Hodnocení vlivu působení UV záření na chemickou strukturu a termické vlastnosti PE a PE/HNT. *Elektrotechnika a informatika 2017. Elektrotechnika, elektronika, elektroenergetika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2017. s. 31-34. ISBN: 978-80-261-0712-5.
- [14a] **KADLEC, P., POLANSKÝ, R.** Effect of different type of polyethylene matrix on the properties of PE/HNT composites. *Proceedings of 2nd International Conference on Dielectrics*. Piscataway: IEEE, 2018. s. 1-4. ISBN: 978-1-5386-6389-9.
- [15a] **KADLEC, P., POLANSKÝ, R.** Dielectric absorption analysis and dielectric strength of LLDPE/HNT composites exposed to UV radiation. *Proceedings of the 7th International Scientific Conference OZE 2018: Renewable Energy Sources*. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislavě, 2018. s. 61-66. ISBN: 978-80-89983-03-2.
- [16a] **KADLEC, P., POLANSKÝ, R., PROSR.** Determination of the effects of accelerated ageing on the dielectric properties of LLDPE and LLDPE/HNT composites. *Annual Report: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. Piscataway: IEEE, 2018. s. 346-349. ISBN: 978-1-5386-6192-5.
- [17a] **KADLEC, P., POLANSKÝ, R.** Analýza dopadu zrychleného stárnutí na materiálové vlastnosti kompozitu PE/HNT. *40. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář: sborník příspěvku*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018. s. 115-118. ISBN: 978-80-7560-142-1.
- [18a] **KADLEC, P., HORNAK, J., POLANSKÝ, R.** Vliv začlenění tubulárního halloysitu do epoxidové pryskyřice na termické a dielektrické vlastnosti. *41. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář: sborník příspěvku*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2019. s. 125-128. ISBN: 978-80-7560-213-8.
- [19a] **POLANSKÝ, R., KADLEC, P., PROSR, P.** Využití nanotechnologií při vývoji elektroizolačních materiálů nové generace. *41. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář: sborník příspěvku*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2019. s. 75-80. ISBN: 978-80-7560-213-8.

Články v časopisech

- [20a] **POLANSKÝ, R., KADLEC, P., KOLSKÁ, Z., ŠVORČÍK, V.** Influence of dehydration on the dielectric and structural properties of organically modified

montmorillonite and halloysite nanotubes. *Applied Clay Science*. 2017, sv. 147, s. 19-27. DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.027. ISSN: 0169-1317. (impaktovaný časopis s IF = 3,6 a se zařazením: Q1 (5/29), Q1 (68/285), Q2 (52/147) v roce 2017)

[21a] **KADLEC, P.**, POLANSKÝ, R. Influence of UV radiation on dielectric absorption and dielectric strength of halloysite nanotubes filled polyethylene composites. *Acta Electrotechnica et Informatica*, 2018, sv. 18, č. 4, s. 32-39. DOI: 10.15546/aei-2018-0030. ISSN: 1335-8243. (recenzovaný časopis)

[22a] POLANSKÝ, R., **KADLEC, P.**, SLEPIČKA, P., KOLSKÁ, Z., ŠVORČÍK, V. Testing the applicability of LDPE/HNT composites for cable core insulation. *Polymer Testing*. 2019, sv. 78. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.105993. ISSN: 0142-9418. (impaktovaný časopis s IF = 2,94 a se zařazením: Q1 (5/33), Q1 (20/87) v roce 2018) <článek dostupný on-line>.

Kvalifikační práce

[23a] **KADLEC, P.** Analýza životnosti elektroizolačních materiálů pomocí strukturálních analýz, *písemná práce ke státní doktorské zkoušce*, školitel Polanský, R. Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, 2017, 87 s.

Ostatní publikace a další výstupy autora

Následující seznam shrnuje všechny ostatní publikace, které autor vytvořil nebo se na nich podílel od začátku svého studia na Západočeské univerzitě. Jedná se o publikace realizované v rámci spolupráce na výzkumu probíhajícího na pracovišti autora, v rámci projektů a v návaznosti na téma diplomové práce. Jsou uvedeny i kvalifikační práce.

Příspěvky prezentované na konferencích

- [24a] **KADLEC, P.** Voltampérové a výkonové charakteristiky nízkoteplotního PEM palivového článku. *Elektrotechnika a informatika 2014. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2014. s. 61-64. ISBN: 978-80-261-0367-7.
- [25a] ŠTEKL, P., **KADLEC, P.** Influence of oxygen content at the PEM fuel cell cathode. *Proceedings of the Conference on Advanced Methods of the Theory of Electrical Engineering*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2015. s. IV-6. ISBN: 978-80-261-0527-5.
- [26a] KOLSKÁ, Z., ŠVORČÍK, V., POLANSKÝ, R., **KADLEC, P.** Charakterizace polymerů pomocí přístrojů zakoupených z CRP. 38. *Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář: sborník příspěvků*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. s. 17-20. ISBN: 978-80-7395-986-9.
- [27a] TOTZAUER, P., TRNKA, P., HORNAK, J., **KADLEC, P.**, PIHERA, J. Antioxidant Variations in the Nature Ester Oil. *18th International Scientific Conference on Electric Power Engineering*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2017. s. 1-6. ISBN: 978-1-5090-6405-2.
- [28a] HORNAK, J., **KADLEC, P.**, TOTZAUER, P., TRNKA, P. GUTTEN, M. Dielectric Spectroscopy and Absorption/Resorption Analysis of Composite Dielectric with MgO Filler. *18th International Scientific Conference on Electric Power Engineering*. Ostrava: Technická univerzita Ostrava, 2017. s. 1-4. ISBN: 978-1-5090-6405-2.
- [29a] NÝVLT, O., CIGLER, J., CHARVÁT, D., PROSR, P., **KADLEC, P.**, ŘEŘIČHA, T., KAŠPAR, P., ČENGERY, J., FRIEDL, J., KOMÁREK, J. Innovative traffic barrier for road and city tunnels. *Proceedings of the World Tunnel Congress 2017*. Oslo: Norwegian Tunnelling Society NFF, 2017. s. 2805-2813. ISBN: 978-82-92641-40-8.
- [30a] TOTZAUER, P., TRNKA, P., MENTLÍK, V., HORNAK, J., **KADLEC, P.**, ULRYCH, J., PIHERA, J. A study of various inhibitor mixtures in natural ester oil. *Proceedings of the 19th IEEE International Conference on Dielectric Liquids*. Piscataway: IEEE, 2017. s. 1-4. ISBN: 978-1-5090-4877-9.
- [31a] HORNAK, J., **KADLEC, P.**, TRNKA, P. Complex Analysis of Novel Insulation Material for Rotating Machines Based on Polymer/MgO. *Proceeding of the 6th International Youth Conference on Energy*. Piscataway: IEEE, 2017. s. 1-4. ISBN: 978-1-5090-6409-0.
- [32a] HORNAK, J., MICHAL, O., TRNKA, P., **KADLEC, P.**, MENTLÍK, V., TOTZAUER, P. Verification of relative permittivity models for composite nanodielectrics at elevated temperatures. *Proceedings of the International Conference on High Voltage Engineering and Application*. Piscataway: IEEE, 2018. s. 1-4. ISBN: 978-1-5386-5086-8.

Články v časopisech

- [33a] POLANSKÝ, R., PIHERA, J., KOMÁREK, J., PAVLICA, R., PROSR, P., FREISLEBEN, J., VIK, R., HROMADKA, K., BLECHA, T., ČENGERY, J., SOUKUP, R., ČERMÁK, M., ZEMANOVÁ, M., **KADLEC, P.**, HAMÁČEK, A. Development of a measuring system for on-line in situ monitoring of composite materials manufacturing. *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, 2016, sv. 90, s. 760-770. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.09.006. ISSN: 1359-835X. (impaktovaný časopis s IF = 4,08 a se zařazením Q1 (2/44), Q1 (4/25) v roce 2016)
- [34a] HORNAK, J., TRNKA, P., **KADLEC, P.**, MICHAL, O., MENTLÍK, V., ŠUTTA, P., CSÁNYI, G. M., TAMUS, Z. Á. Magnesium oxide nanoparticles: dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties. *Nanomaterials*, 2018, sv. 8, č. 6, s. 1-17. ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano8060381. (impaktovaný časopis s IF = 4,03 a se zařazením Q1 (71/293), Q2 (39/94) v roce 2018)

Užitý vzor a prototyp

- [35a] PIHERA, J., DŽUGAN, T., RERICHA, T., POLANSKÝ, R., KAŠPAR, P., STEINER, F., VIK, R., PROSR, P., ČENGERY, J., **KADLEC, P.**, HAMÁČEK, A., MORAVCOVÁ, D., KOMÁREK, J., FRIEDL, J., NÝVLT, O., CHARVÁT, D., CÍGLER, J. *Řídící obvod vizuální ochrany proti nežádoucímu vjezdu vozidel*. Praha, 2017 – užitý vzor.
- [36a] KOMÁREK, J., FRIEDL, J., NÝVLT, O., CIGLER, J., CHARVÁT, D., PIHERA, J., ČENGERY, J., KAŠPAR, P., RERICHA, T., HAMÁČEK, A., MORAVCOVÁ, D., STEINER, F., PROSR, P., **KADLEC, P.**, POLANSKÝ, R., VIK, R., DŽUGAN, T., JEDOVNICKÝ, M., VANEK, M. *Systém uzávěry silničního tunelu*. Praha, 2017 – prototyp.

Kvalifikační práce

- [37a] **KADLEC, P.** Ultrazvuková diagnostika, *bakalářská práce*, vedoucí práce Girg, J. Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, 2012, 121 s.
- [38a] **KADLEC, P.** Analýza provozních stavů palivového článku PEM, *diplomová práce*, vedoucí práce Štekl, P. Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, 2014, 152 s.

Použitá literatura

- [1] J. Mleziva a J. Šňupárek. *Polymery: Výroba struktura, vlastnosti a použití*, 2. přepracované vyd., Praha: Sobotáles, 2000, 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [2] Ústav pro jazyk český Akademie věd České republiky. „Internetová jazyková příručka,“ 2018-2019. [Online]. Dostupné z: <http://prirucka.ujc.cas.cz/>. [citováno 10. 2. 2019].
- [3] E. Kučerová. *Elektrotechnické materiály*, Plzeň: ZČU v Plzni, 2002, 174 s. ISBN 80-7082-940-0.
- [4] U.S. Department of Defense. MIL-HDBK-17-3F: *Composite Materials Handbook (volume 3: Polymer matrix composites, materials usage, design and analysis)*, 2002.
- [5] R. Bareš. *Kompozitní materiály*, Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1988, 326 s. ISBN 04-734-88.
- [6] V. Ducháček. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, Praha: VŠCHT Praha, 2006, 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [7] K. Cousins. *Polymers for Wire and Cable: Changes Within the Industry*, Shrewsbury: Rapra Technology, 2000, 114 s. ISBN 1-85957-190-5.
- [8] Arkema. „HFFR (Halogen Free Flame retardant)“, EVATANE® resin from Arkema's ethylene copolymers family. [Online]. Dostupné z: <http://www.evataner.com/en/applications/wire-and-cables/hffr/>. [citováno 5. 7. 2018].
- [9] M. Sova a J. Krebs. *Termoplasty v praxi*, Praha: Verlag Dashöfer, 2001. ISBN 80-86229-15-7.
- [10] D. R. Askeland a P. P. Fulay. *Essentials of Materials Science and*, Stamford: Cengage Learning, 2010, 606 s. ISBN 978-0-495-43850-2.
- [11] F. Cardarelli. *Materials handbook: A concise desktop reference*, 2. vyd., London: Springer-Verlag London Limited, 2008, 1340 s. ISBN 978-1-84628-668-1.
- [12] R. Young a P. Lovell. *Introduction to Polymers*, 2. vyd., New York: Chapman & Hall, 1991, 443 s. ISBN 978-0-412-30640-2.
- [13] C. A. Harper. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, 4. vyd., New York: McGRAW-HILL, 2002. ISBN 9780071384766.
- [14] L. Běhálek. *Polymery, Svitavy: Střední odborné učiliště Svitavy*, 2014. ISBN 978-80-88058-68-7.
- [15] M. Xanthos. *Functional Fillers for Plastics*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2005, 432 s. ISBN 978-3-527-31054-8.
- [16] G. Wypych. *Handbook of Fillers*, 4. vyd., Toronto: ChemTec Publishing, 2016, 1033 s. ISBN 978-1-895198-91-1.
- [17] B. Kratochvíl, V. Švorčík a D. Vojtěch. *Úvod do studia materiálů*, Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [18] O. Olabisi a K. Adewale. *Handbook of thermoplastics*, 2. vyd., Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN 978-1-4665-7722-0.
- [19] J. K. Fink. *A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers*, Hoboken: Scrivener Publishing a John Wiley & Sons, 2010, 282 s. ISBN: 978-0-470-60955-2.
- [20] J. Štěpek a H. Daoust. *Additives for Plastics*, New York: Springer, 1983. ISBN 978-1-4612-6417-0.
- [21] B. S. Mitchell. *An introduction to materials engineering and science: For chemical and materials engineers*, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004, 968 s. ISBN 0-471-43623-2.
- [22] Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. *Nanomaterials: Report (Dirk Walter, část Primary Particles – Agglomerates – Aggregates, str. 9–24)*, Weinheim: WILEY-VCH, 2013. ISBN 978-3-527-33571-8.
- [23] G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, J. Botterill, N. J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N. C. North a J. D. Sherwood. „A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization,“ *Journal of Pharmaceutical Sciences*, sv. 91, č. 10, s. 2103–2109, 2002. DOI: 10.1002/jps.10191.

- [24] D. Vollath. Nanoparticles – Nanocomposites – Nanomaterials (An Introduction for Beginners), Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2013, 320 s. ISBN 978-3-527-33460-5.
- [25] J. Pechoušek. „Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu,“ Univerzita Palackého v Olomouci, 2010. [Online]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>. [citováno 26. 7. 2017].
- [26] S. Guggenheim a R. T. Martin. „Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the Aipea and CMS Nomenclature Committees,“ *Clay Minerals*, sv. 30, č. 3, s. 257–259, 1995.
- [27] F. Annabi-Bergaya, B. K. G. Theng a G. Lagaly. Handbook of Clay Science, Development in clay science 1, Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006, 1248 s. ISBN 978-0-08-044183-2.
- [28] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman a M. Wilson. Rock-forming minerals: Sheet Silicates (Clay Minerals), 2. vyd., Londýn: Geological Society, 2013. ISBN 978-1-86239-359-2.
- [29] Z. Weiss a M. Kužvart. Jílové minerály: Jejich nanostruktura a využití, Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [30] C. Klein. „Mineral,“ Encyclopædia Britannica, Inc., 21. 4. 2017. [Online]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/mineral-chemical-compound>. [citováno 16. 6. 2017].
- [31] J. F. Shackelford a R. H. Doremus. Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, New York: Springer, 2008. ISBN 978-1-4419-4460-3.
- [32] C. Klein, Manual of Mineral Science (Manual of Mineralogy), 22. vyd., Hoboken: John Wiley & Sons, 2001, 656 s. ISBN 978-0-471-25177-4.
- [33] J. Matyášek a M. Suk. „Přehled minerálů a hornin – Silikáty,“ Masarykova univerzita, 2007. [Online]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/do/1499/el/estud/pdf/js10/minerals/web/minerality/silikaty.html>. [citováno 2. 2. 2019].
- [34] S. Lu a I. Hamerton. „Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers,“ *Progress in Polymer Science*, sv. 27, č. 8, s. 1661–1712, 2002.
- [35] M. Polanská. Analýza dějů provázejících tepelný rozklad kabelové izolace, disertační práce, Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2015.
- [36] J. Murphy. Additives for Plastics Handbook, 2. vyd., New York: Elsevier Science, 2001. ISBN 978-1-85617-370-4.
- [37] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta a P. Dubois. „New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites,“ *Materials Science and Engineering R*, č. 63, s. 100–125, 2009. DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
- [38] NeoGraf Solutions. „GRAFGUARD® expandable graphite flake,“ 2019. [Online]. Dostupné z: <https://neograf.com/products/grafguard-expandable-graphite-flakes/>. [citováno 3. 2. 2019].
- [39] P. Kiliaris a C. D. Papaspyrides. „Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy,“ *Progress in Polymer Science*, sv. 35, s. 902–958, 2010.
- [40] R. O. Ebewele. Polymer Science and Technology, Boca Raton, USA: CRC Press, 2000, 483 s. ISBN 14-200-5780-4.
- [41] P. Jacoby. „The Effect of Hindered Phenol Stabilizers on Oxygen Induction Time (OIT) Measurements, and The Use of OIT Measurements to Predict Long Term Thermal Stability,“ [Online]. Dostupné z: <https://www.pstc.org/files/public/Jacoby.pdf>. [citováno 6. 5. 2017].
- [42] H. Zweifel. Stabilization of Polymeric Materials, Berlin: Springer, 1998. ISBN 978-3-642-80307-9.
- [43] M. Chanda a S. K. Roy. Plastics Technology Handbook, 4. vyd, Boca Raton: CRC Press, 2007, 896 s. ISBN 978-0-8493-7039-7.
- [44] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi a B. Delvaux. „Halloysite clay minerals – a review,“ *Clay Minerals*, sv. 40, s. 383–426, 2005. DOI: 10.1180/0009855054040180.
- [45] P. Yuan, A. Thill a F. Bergaya. Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite, 1. vyd., sv. 7, Amsterdam: Elsevier, 2016, 778 s. ISBN 978-0-08-100293-3.
- [46] Y. Lvov a E. Abdullayev. „Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of

- chemical agents," *Progress in Polymer Science*, sv. 38, s. 1690–1719, 2013.
- [47] P. Yuan, P. D. Southon, Z. Liu, M. E. R. Green, J. M. Hook, S. J. Antill a C. J. Kepert. „Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane," *The Journal of Physical Chemistry C*, sv. 112, s. 15742–15751, 2008.
- [48] L. Guimaraes, A. N. Enyashin, G. Seifert a H. A. Duarte. „Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Halloysite Nanotube Models," *The Journal of Physical Chemistry C*, sv. 114, s. 11358–11363, 2010. DOI: 10.1021/jp100902e.
- [49] P. Komarov, A. Markina a V. Ivanov. „Influence of surface modification of halloysite nanotubes on their dispersion in epoxy matrix: Mesoscopic DPD simulation," *Chemical Physics Letters*, sv. 653, s. 24–29, 2016. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.04.058.
- [50] P. Pasbakhsh, G. J. Churchman a J. L. Keeling. „Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers," *Applied Clay Science*, sv. 74, s. 47–57, 2013. DOI: 10.1016/j.clay.2012.06.014.
- [51] V. Vašutová. Charakterizace a chemická modifikace halloysitů, diplomová práce, Praha: Univerzita Karlova, Přírodovědecký fakulta, 2010, 65 s.
- [52] M. Lutyński, P. Sakiewicz a M. Á. G. González. „Halloysite as Mineral Adsorbent of CO₂ – Kinetics and Adsorption Capacity," *Inżynieria Mineralna – Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, s. 111–117, 2014.
- [53] V. Švachová, V. Khunová, D. Pavlíňák, Z. Fohlerová a L. Vojtová. „The Effect of Halloysite on Structure and Properties of Polycaprolactone/Gelatin Nanofibers," *Polymer Engineering and Science*, sv. 57, č. 6, s. 506–512, 2017. DOI: doi.org/10.1002/pen.24512.
- [54] V. Khunová, J. Kristóf, I. Kelnar a J. Dybal. „The effect of halloysite modification combined with in situ matrix modifications on the structure and properties of polypropylene/halloysite nanocomposites," *eXPRESS Polymer Letters*, sv. 7, č. 5, s. 471–479, 2013.
- [55] Š. Lankašová. „Vliv hydrotermálních a zvětrávacích procesů na horniny na ložisku Libodřice, bakalářská práce," Masarykova univerzita - Přírodovědecká fakulta, 2013. [Online]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/kozht/BP-Lankasova.pdf>. [citováno 13. 2. 2019].
- [56] F. Pirajno. Hydrothermal Mineral Deposits: Principles and Fundamental Concepts for the Exploration Geologist, Berlín: Springer-Verlag, 1992, 709 s. ISBN 978-3-642-75673-3.
- [57] H. Ünal Ercan, Ö. Işik Ece, P. A. Schroeder a Z. Karacik. „Differentiating Styles of Alteration Within Kaolin-Alunite Hydrothermal Deposits of Çanakkale, NW Turkey," *Clays and Clay Minerals*, sv. 64, č. 3, s. 245–274, 2016. DOI: 10.1346/CCMN.2016.0640305.
- [58] N. Kohyama, K. Fukushima a A. Fukami. „Observation of the Hydrated Form of Tubular Halloysite by an Electron Microscope Equipped with an Environmental Cell," *Clays and Clay Minerals*, sv. 26, č. 1, s. 25–40, 1978. DOI: 10.1346/CCMN.1978.0260103.
- [59] G. J. Churchman a R. M. Carr. „Stability fields of hydration states of an halloysite," *American Mineralogist*, sv. 57, č. 5–6, s. 914–923, 1972.
- [60] M. Liu, Z. Jia, D. Jia a C. Zhou. „Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite," *Progress in Polymer Science*, sv. 39, č. 8, s. 1498–1525, 2014.
- [61] C. I. Idumah, A. Hassan, J. Ogbu, J. U. Ndem a I. C. Nwuzor. „Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites," *Composite Interfaces*, sv. Nov 2018, s. 1–74, 2018.
- [62] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y. M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi a S. Leporatti. „Cytocompatibility and Uptake of Halloysite Clay Nanotubes," *Biomacromolecules*, sv. 11, č. 3, s. 820–826, 2010. DOI: 10.1021/bm9014446.
- [63] M. Stamm. Polymer Surfaces and Interfaces – Characterization, Modification and Applications, 1. vyd., Berlín: Springer-Verlag, 2008, 340 s. ISBN 978-3-540-73864-0.
- [64] P. Kalivoda. Povrchové vlastnosti částic kompozitních nanomateriálů, diplomová práce, Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2014, 62 s.
- [65] S. Grimnes a Ø. G. Martinsen. Bioimpedance and Bioelectricity Basics, Londýn: Academic Press, 2015, 584 s. (s. 191–195). ISBN 978-0-12-411470-8.

- [66] M. Polčík. „Sledování nanášení barviva pomocí měření zeta-potenciálu,“ *Chemagazín*, sv. 20, č. 4, s. 28–29, 2010.
- [67] N. G. Veerabadrán, R. R. Price a Y. M. Lvov. „Clay Nanotubes for Encapsulation and Sustained Release of Drugs,“ *NANO: Brief Reports and Reviews*, sv. 2, č. 2, s. 115–120, 2007.
- [68] D. Lu, H. Chen, J. Wu a C. M. Chan. „Direct Measurements of the Young's Modulus of a Single Halloysite Nanotube Using a Transmission Electron Microscope with a Bending Stage,“ *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, sv. 11, č. 9, s. 7789–7793, 2011. DOI: 10.1166/jnn.2011.4720.
- [69] X. Qiao, M. Na, P. Gao a K. Sun. „Halloysite nanotubes reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposite films with different filler concentration and modification,“ *Polymer Testing*, sv. 57, s. 133–140, 2017. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.11.024.
- [70] L. Cong, Y. Luo, Z. Jia, S. Li, B. Guo a D. Jia. „Structure and Properties of Poly(vinyl chloride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites,“ *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, sv. 51, č. 5, s. 968–981, 2012. DOI: 10.1080/00222348.2011.564106.
- [71] H. C. Bidsorkhi, H. Adelnia, R. H. Pour a M. Soheilmoghaddam. „Preparation and characterization of ethylene-vinyl acetate/halloysite nanotube nanocomposites,“ *Journal of Materials Science*, sv. 50, č. 8, s. 3237–3245, 2015. DOI: 10.1007/s10853-015-8891-6.
- [72] N. Ning, Q. Yin, F. Luo, Z. Qin, R. Du a Q. Fu. „Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites,“ *Polymer*, sv. 48, s. 7374–7384, 2007.
- [73] B. Lecouvet, J. G. Gutierrez, M. Sclavons a C. Bailly. „Structure-property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites,“ *Polymer Degradation and Stability*, sv. 96, č. 2, s. 226–235, 2011. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2010.11.006.
- [74] G. Gorrasi, V. Senatore, G. Vigliotta, S. Belviso a R. Pucciariello. „PET–halloysite nanotubes composites for packaging application: Preparation, characterization and analysis of physical properties,“ *European Polymer Journal*, sv. 61, s. 145–156, 2014.
- [75] Z. Cheng, X. Chang, Z. Liu, D. Qin a A. Zhu. „High-performance PTFE nanocomposites,“ *Clay Minerals*, sv. 52, č. 4, s. 427–438, 2017. DOI: 10.1180/claymin.2017.052.4.02.
- [76] K. Prashantha, B. Lecouvet, M. Sclavons, M. F. Lacrampe a P. Krawczak. „Poly(lactic acid)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites: Structure, Thermal, and Mechanical Properties as a Function of Halloysite Treatment,“ *Journal of Applied Polymer Science*, sv. 128, č. 3, s. 1895–1903, 2013. DOI: 10.1002/app.38358.
- [77] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot a C. Bailly. „Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding,“ *Polymer Degradation and Stability*, sv. 98, č. 10, s. 1993–2004, 2013. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2013.07.013.
- [78] S. Deng, J. Zhang, L. Ye a J. Wu. „Toughening epoxies with halloysite nanotubes,“ *Polymer*, sv. 49, č. 23, s. 5119–5127, 2008. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.09.027.
- [79] M. T. Albdiry a B. F. Yousif. „Toughening of brittle polyester with functionalized halloysite nanocomposites,“ *Composites Part B*, sv. 160, s. 94–109, 2019.
- [80] R. Anyszka, D. M. Bielinski, Z. Pedzich, P. Rybiński, M. Imiela, M. Siciński, M. Zarzecka-Napierała, T. Gozdek a P. Rutkowski. „Thermal Stability and Flammability of Styrene-Butadiene Rubber-Based (SBR) Ceramifiable Composites,“ *Materials*, sv. 9, č. článku 604, 2016.
- [81] R. Berahman, M. Raiati, M. M. Mazidi a S. M. Reza Paran. „Preparation and characterization of vulcanized silicone rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Effect of matrix hardness and HNT content,“ *Materials and Design*, sv. 104, s. 333–345, 2016. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.04.099.
- [82] P. Pasbakhsh, H. Ismail, M. A. Fauzi a A. A. Bakar. „EPDM/modified halloysite nanocomposites,“ *Applied Clay Science*, sv. 48, č. 3, s. 405–413, 2010. DOI: 10.1016/j.clay.2010.01.015.
- [83] P. Pasbakhsh a G. J. Churchman. *Natural Mineral Nanotubes – Properties and Applications*, Oakville, Kanada: Apple Academic Press, 2015, 516 s. ISBN 978-1-77188-056-5.
- [84] T. S. Gaaz, A. B. Sulong, A. A. H. Kadhum, A. A. Al-Amiery, M. H. Nassir a A. H. Jaaz. „The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites,“ *Molecules*, sv. 22, č. 5, č. článku 838, 2017. DOI: 10.3390/molecules22050838.

- [85] A. Kuta. Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů, Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2007, 203 s. ISBN 978-80-7080-367-7.
- [86] „Glossary of Materials Testing Terms: Melt Flow Rate,“ [Online]. Dostupné z: <http://www.instron.us/en-us/our-company/library/glossary/m/melt-flow>. [citováno 11. 5. 2017].
- [87] C. Rauwendaal. Understanding Extrusion, Cincinnati: Hanser Publications, 2010. ISBN 978-1569904534.
- [88] M. Du, B. Guo a D. Jia. „Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene),“ *European Polymer Journal*, sv. 42, s. 1362–1369, 2006.
- [89] Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du a D. Jia. „Reinforcing and Flame-Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on LLDPE,“ *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, sv. 48, s. 607–613, 2009. DOI: 10.1080/03602550902824440.
- [90] D. Pedrazzoli, A. Pegoretti, R. Thomann, J. Kristóf a J. Karger-Kocsis. „Toughening Linear Low-Density Polyethylene with Halloysite Nanotubes,“ *Polymer Composites*, sv. 36, č. 5, s. 869–883, 2015. DOI: 10.1002/pc.23006.
- [91] V. P. Singh, K. K. Vimal, G. S. Kapur, S. Sharma a V. Choudhary. „High-density polyethylene/halloysite nanocomposites: morphology and rheological behaviour under extensional and shear flow,“ *Journal of Polymer Research*, sv. 23, č. 3, č. článku 43, 2016.
- [92] K. Szpilska, K. Czaja a S. Kudla. „Thermal stability and flammability of polyolefin/halloysite nanotubes composites,“ *Polimery*, sv. 11-12, s. 673–679, 2015. DOI: polimery.2015.673.
- [93] J. Zhao, C. Deng, S. Du, L. Chen, C. Deng a Y. Wang. „Synergistic Flame-Retardant Effect of Halloysite Nanotubes on Intumescent Flame Retardant in LDPE,“ *Journal of Applied Polymer Science*, sv. 131, č. 7, 2014. DOI: 10.1002/APP.40065.
- [94] S. M. Lomakin, L. A. Novokshonova, P. N. Brevnov a A. N. Shchegolikhin. „Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization,“ *Journal of Materials Science*, sv. 43, s. 1340–1353, 2008. DOI: 10.1007/s10853-007-2295-1.
- [95] L. Cui, H. Y. Cho, J.-W. Shin, N. H. Tarte a S. I. Woo. „Polyethylene-Montmorillonite Nanocomposites: Preparation, Characterization and Properties,“ *Macromolecular Symposia – Special Issue: Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, sv. 260, č. 1, s. 49–57, 2008.
- [96] D. Merinska, H. Kubisova, A. Kalendova a P. Svoboda. „Processing and Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites,“ *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, sv. 25, č. 1, s. 115–131, 2012. DOI: 10.1177/0892705711404939.
- [97] V. Mentlík. Dielektrické prvky a systémy, 1. vyd., Praha: BEN – technická literatura, 2006. ISBN 80-7300-189-6.
- [98] V. Mentlík, J. Pihera, R. Polanský, P. Prosr a P. Trnka. Diagnostika elektrických zařízení, 1. vyd., Praha: BEN – technická literatura, 2008. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [99] W. A. Izzati, Y. Z. Arief, Z. Adzis a M. Shafanizam. „Partial Discharge Characteristics of Polymer Nanocomposite Materials in Electrical Insulation: A Review of Sample Preparation Techniques, Analysis Methods, Potential Applications, and Future Trends,“ *The Scientific World Journal*, 14 s., 2014. DOI: 10.1155/2014/735070.
- [100] Z. Jinmei, G. Junguo, L. Jiayin, J. Quanquan, Z. Mingyan a Z. Xiaohong. „Studies on Electrical Tree and Partial Discharge Properties of PE/MMT Nanocomposites,“ *Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, s. 311–314, 2008.
- [101] T. Krause, L. Morón, E. Motyl a P. Zylka. „Space charge decay in low density polyethylene–montmorillonite clay multilayer nanocomposites,“ *Materials Science-Poland*, sv. 27, č. 4/2, s. 1189–1198, 2009.
- [102] S. Hao, F. Zheng, W. Wang, C. Xiao, Z. An a Y. Zhang. „Space Charge Behavior of Linear Low Density Polyethylene Doped with some Types of Inorganic Nano Powder,“ *Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, s. 364–367, 2008.
- [103] O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy a A. S. Haiba. „Improving the Dielectric Properties of High Density Polyethylene by Incorporating Clay-Nanofiller,“ *World Journal of Engineering and*

- Technolog*, č. 2, s. 289–297, 2014.
- [104] T. Tanaka, G. C. Montanari a R. Mülhaupt. „Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, sv. 11, s. 763–784, 2004. DOI: 10.1109/TDEI.2004.1349782.
- [105] C. Bonten a R. Berlich. *Aging and Chemical Resistance*, Mnichov: Hanser Publishers, 2001. 129 s. ISBN 3-446-21697-9.
- [106] B. Doležel. *Odolnost plastů a pryží*, Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1981, 710 s.
- [107] K. Pieliowski a J. Njuguna. *Thermal degradation of polymeric materials*, Shawbury: Rapra Technology, 2005, 307 s. ISBN 1-85957-498-X.
- [108] C. Bonten a R. Berlich. *Aging and Chemical Resistance*, Mnichov: Hanser Publishers, 2001, 129 s. ISBN 3-446-21697-9.
- [109] L. A. Dissado a J. C. Fothergill. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, Londýn: The Institution of Engineering and Technology, 2008. ISBN 978-0-86341-196-0.
- [110] K. Kirkland. *Light and Optics*, New York: Facts On File, Inc., 2007. ISBN 0-8160-6114-9.
- [111] B. Wardle. *Principles and Applications of Photochemistry*, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. ISBN 978-0-470-01493-6.
- [112] NASA. „How are energy, frequency, and wavelength related?,“ 2007. [Online]. Dostupné z: <https://science.hq.nasa.gov/kids/imagers/ems/waves4.html>. [citováno 12. 5. 2017].
- [113] V. Kučera. *Fotopolymerace*, bakalářská práce, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2012.
- [114] W. Schnabel. *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*, Weinheim: WILEY-VCH, 2007, 383 s. ISBN 978-352-7318-667.
- [115] J. F. Rabek. *Photodegradation of Polymers – Physical Characteristics and Applications*, Berlín: Springer-Verlag, 1996. ISBN 978-3-642-80090-0.
- [116] S. Kitsinelis. *Light Sources: Basics of Lighting Technologies and Applications*, 2. vyd., Boca Raton: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2015. ISBN 978-1-4822-4369-7.
- [117] K. Sokanský, T. Novák, M. Bálský, Z. Bláha, Z. Carbol a D. Diviš. *Světelná technika*, Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011, 256 s. ISBN 978-80-01-04941-9.
- [118] M. Pavelek. „Termomechanika: 15. Základy přenosu tepla,“ [Online]. Dostupné z: http://ottp.fme.vutbr.cz/~pavelek/termo/15_Prenos.pdf. [citováno 5. 7. 2017].
- [119] C. Vasile. *Handbook of Polyolefins*, 2. upravené a rozšířené vyd., New York: Marcel Dekker, Inc., 2000. ISBN 0-8247-8603-3.
- [120] I. Prokopová. *Makromolekulární chemie*, Praha: VŠCHT Praha, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [121] M. Gardette, A. Perthue, J. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky a S. Therias. „Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content,“ *Polymer Degradation and Stability*, sv. 98, č. 11, s. 2383–2390, 2013.
- [122] J. F. Rabek. *Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods*, Dordrecht: Springer Science a Business Media, 1995, 680 s. ISBN 978-94-011-1274-1.
- [123] J. Štěpek a H. Daoust. *Additives for Plastics*, New York: Springer Science+Business Media, 1983. ISBN 978-1-4612-6417-0.
- [124] J. Troitzsch. *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*, 3. vyd., Mnichov: Hanser Publishers, 2004. ISBN 1-56990-356-5.
- [125] M. A. AlMa'adeed a I. Krupa. *Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications*, Springer Series on Polymer and Composite Materials, Heidelberg: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-25980-2.
- [126] R. L. Feller. *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*, Marina del Rey, USA: Getty Conservation Institute, 1994. ISBN 08-923-6125-5.
- [127] R. P. Brown. „Survey of Status of Test Methods for Accelerated Durability Testing,“ *Polymer*

- Testing*, sv. 10, s. 3–30, 1991. DOI: 10.1016/0142-9418(91)90038-Y.
- [128] B. Bartoníček, V. Hnát a V. Plaček. „Life-assessment technique for nuclear power plant cables,“ *Radiation Physics and Chemistry*, sv. 52, s. 639–642, 1998.
- [129] V. Plaček. „Assessment of parameters for simulation of thermal ageing of materials in nuclear power plants using DSC,“ *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, sv. 80, s. 525–528, 2005.
- [130] R. P. Brown a J. H. Greenwood. *Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Plastics*, Shawbury: Rapra Technology Limited a ERA Technology Limited, 2002. ISBN 1-85957-312-6.
- [131] V. Jagannadham. „How Do We Introduce the Arrhenius Pre-Exponential Factor (A) to Graduate Students?,“ *Creative Education*, sv. 2, s. 128–129, 2010. DOI: 10.4236/ce.2010.12019.
- [132] Z. Gao, I. Amasaki a M. Nakada. „A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene,“ *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, sv. 67, s. 1–9, 2003.
- [133] E. Khaghanikavkani a M. M. Farid. „Thermal Pyrolysis of Polyethylene: Kinetic Study,“ *Energy Science and Technology*, sv. 2, s. 1–10, 2010. DOI: 10.3968/j.est.19238479201.
- [134] M. E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001, 264 s. ISBN 1-4020-0472-9.
- [135] K. G. Martin a R. I. Tilley. „Influence of radiation intensity upon photo-oxidation of unstabilised PVC,“ *British Polymer Journal*, sv. 1, s. 213–216, 1969. DOI: 10.1002/pi.4980010505.
- [136] A. Martínez-Romo, R. G. M. Mota, J. J. S. Bernal, C. F. Reyes a I. R. Candelas. „Effect of ultraviolet radiation in the photo-oxidation of High Density Polyethylene and Biodegradable Polyethylene films,“ *Journal of Physics: Conference Series*, sv. 582, 2015.
- [137] M. Čermák. *Halloysite nanotrúbky jako nové nanoplňivo pro kabelové polymerní směsi*, disertační práce, Plzeň: Západočeská univerzita, 2018, 197 s.
- [138] Applied Minerals, Inc., *Dragonite HP*, Informační listy dodané společně s obědnávkou Dragonitu HP, New York, 2014.
- [139] F. J. García García, S. García Rodríguez, A. Kalytta a A. Reller. „Study of Natural Halloysite from the Dragon Mine, Utah (USA),“ *ZAAC – Journal of Inorganic and General Chemistry*, sv. 635, č. 4–5, s. 790–795, 2009. DOI: 10.1002/zaac.200900076.
- [140] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy*, 4. vyd., Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004, 482 s. ISBN 978-0-470-84416-8.
- [141] Y. Leng. *Materials characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Singapore: JohnWiley & Sons (Asia), 2008. ISBN 978-0-470-82298-2.
- [142] B. C. Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2. vyd., Boca Raton: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2011. ISBN 978-1-4200-6930-3.
- [143] D. Bílková, P. Budínský a V. Vohánka. *Pravděpodobnost a statistika*, Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2009, 639 s. ISBN 978-80-7380-224-0.
- [144] D. Zich, T. Zacher, J. Darmo, V. Szöcs, D. Lorenc a M. Janek. „Far-infrared investigation of kaolinite and halloysite intercalates using terahertz time-domain spectroscopy,“ *Vibrational Spectroscopy*, sv. 69, s. 1–7, 2013. DOI: 10.1016/j.vibspec.2013.09.003.
- [145] L. Shi, L. Wang a Y. Wang. „The investigation of argon plasma surface modification to polyethylene: Quantitative ATR-FTIR spectroscopic analysis,“ *European Polymer Journal*, sv. 42, č. 7, s. 1625–1633, 2006. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.01.007.
- [146] J. Gulmine, P. Janissek, H. Heise a L. Akcelrud. „Polyethylene characterization by FTIR,“ *Polymer Testing*, sv. 21, s. 557–563, 2002. DOI: 10.1016/S0142-9418(01)00124-6.
- [147] S. Krimm, C. Y. Liang a G. B. Sutherland. „Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene,“ *The Journal of Chemical Physics*, sv. 25, č. 3, s. 549–562, 1956. DOI: 10.1063/1.1742963.
- [148] M. J. Cran a S. W. Bigger. „Quantitative Analysis of Polyethylene Blends by Fourier Transform Infrared Spectroscopy,“ *Applied Spectroscopy*, sv. 57, č. 8, s. 928–932, 2003.
- [149] G. W. Ehrenstein, G. Riedel a P. Trawiel. *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*,

- Mnichov: Hanser, 2004. ISBN 3-446-22673-7.
- [150] Y. Bolbukh, P. Kuzema, V. Tertykh a I. Laguta. „Thermal degradation of polyethylene containing antioxidant and hydrophilic/hydrophobic silica,“ *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, sv. 94, č. 3, s. 727–736, 2008. DOI: 10.1007/s10973-008-9362-y.
- [151] A. J. Peacock. Handbook of polyethylene: Structures, properties, and applications, edice Plastics engineering, New York: Marcel Dekker, 2000. ISBN 0-8247-9546-6.
- [152] F. G. Gugumus. „Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 2. Thermal oxidation of polyethylene,“ *Polymer Degradation and Stability*, sv. 76, č. 2, s. 329–340, 2002.
- [153] T. Ueno, E. Nakashima a K. Takeda. „Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene,“ *Polymer Degradation and Stability*, sv. 95, č. 9, s. 1862–1869, 2010. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.020.
- [154] M. S. Graff a R. H. Boyd. „A dielectric study of molecular relaxation in linear polyethylene,“ *Polymer*, sv. 35, č. 9, s. 1797–1801, 1994. DOI: 10.1016/0032-3861(94)90967-9.
- [155] R. H. Boyd. „Strengths of the mechanical α , β - and γ -relaxation processes in linear polyethylene,“ *Macromolecules*, sv. 17, č. 4, s. 903–911, 1984. DOI: 10.1021/ma00134a063.
- [156] B. Zazoum, E. David a A. D. Ngô. „LDPE/HDPE/Clay Nanocomposites: Effects of Compatibilizer on the Structure and Dielectric Response,“ *Journal of Nanotechnology*, č. článku 138457, 2013. DOI: 10.1155/2013/138457.
- [157] H. Sasabe a S. Saito. „Effects of Temperature and Pressure on the Dielectric Constant in Non-Polar Polymers,“ *Polymer Journal*, sv. 3, č. 6, s. 749–755, 1972. DOI: 10.1295/polymj.3.749.
- [158] M. A. Spalding a A. M. Chatterjee. Handbook of Industrial Polyethylene and Technology, Hoboken: Scrivener Publishing (Wiley), 2017. ISBN 9781119159766.
- [159] D. Liu, A. M. Pourrahimi, R. T. Olsson, M. S. Hedenqvist a U. W. Gedde. „Influence of nanoparticle surface treatment on particle dispersion and interfacial adhesion in low-density polyethylene/aluminium oxide nanocomposites,“ *European Polymer Journal*, sv. 66, s. 67–77, 2015. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.046.
- [160] G. Wypych. Weathering of Plastics: Testing to mirror real life performance, edice Plastics Design Library, New York: William Andrew, 1999. ISBN 978-1884207754.
- [161] L. W. McKeen. The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers, edice Plastics Design Library, Waltham: William Andrew (Elsevier), 2013, 400 s. ISBN 978-1-4557-2851-0.
- [162] Philips Lighting Holding. „UVB Broadband TL – Fluorescent reliability in UV phototherapy,“ 2017. [Online]. Dostupné z : <http://www.lighting.philips.com/main/prof/conventional-lamps-and-tubes/special-lamps/medical-lamps/medical-therapy-uvb-broad-band/uvb-broadband-tl>. [citováno 10. 7. 2017].
- [163] G. Wypych. Handbook of Material Weathering, Toronto: ChemTec Publishing, 2013, 826 s. ISBN 978-1-895198-62-1.
- [164] S. G. Hirsch, B. Barel, D. Shpasser, E. Segal a O. M. Gazit. „Correlating chemical and physical changes of photo-oxidized low-density polyethylene to the activation energy of water release,“ *Polymer Testing*, sv. 64, s. 194–199, 2017. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.10.005.
- [165] M. McGreer, Weathering Testing Guidebook, USA: Atlas Electric Devices Company (Atlas Material Testing Technology), 2001, 114 s.
- [166] P. K. Sastry, D. Satyanarayana a D. V. M. Rao. „Accelerated and environmental weathering studies on polyethylene–starch blend films,“ *Journal of Applied Polymer Science*, sv. 70, č. 11, s. 2251–2257, 1998. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981212)70:11<2251::AID-APP19>3.0.CO;2-1.
- [167] A. Albertsson, S. O. Andersson a S. Karlsson. „The mechanism of biodegradation of polyethylene,“ *Polymer Degradation and Stability*, sv. 18, č. 1, s. 73–87, 1987.
- [168] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise a L. Akcelrud. „Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering,“ *Polymer Degradation and Stability*, sv. 79, č. 3, s. 385–397, 2003. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00338-5.
- [169] B. Choi, A. Chudnovsky, R. Paradkar, W. Michie, Z. Zhou a P. Cham. „Experimental and

- theoretical investigation of stress corrosion crack (SCC) growth of polyethylene pipes," *Polymer Degradation and Stability*, sv. 94, č. 5, s. 859–867, 2009.
- [170] E. Földes, Z. Szabó, Á. Janecska, G. Nagy a B. Pukánszky. „Quantitative analysis of functional groups in HDPE powder by DRIFT spectroscopy," *Macromolecular Symposia*, sv. 202, č. 1, s. 97–116, 2003. DOI: 10.1002/masy.200351210.
- [171] D. C. Mellor, A. B. Moir a G. Scott. „The effect of processing conditions on the u.v. stability of polyolefins," *European Polymer Journal*, sv. 9, č. 3, s. 219–225, 1973.
- [172] A. Martínez-Romo, R. González-Mota, J. J. Soto-Bernal a I. Rosales-Candelas. „Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation," *Journal of Spectroscopy*, č. článku 586514, 6 s., 2015. DOI: 10.1155/2015/586514.
- [173] L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino a C. Cagnani. „Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)," *Polymer Degradation and Stability*, sv. 72, č. 1, s. 175–186, 2001. DOI: 10.1016/S0141-3910(01)00024-6.
- [174] A. Ram, T. Meir a J. Miltz. „Durability of Polyethylene Films," *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, sv. 8, č. 4, s. 323–336, 1980.
- [175] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery a E. Battistel. „Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation," *Polymer Degradation and Stability*, sv. 91, č. 11, s. 2775–2785, 2006. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.024.
- [176] G. Oster, G. K. Oster a H. Moroson. „Ultraviolet induced crosslinking and grafting of solid high polymers," *Journal of Polymer Science*, sv. 34, č. 127, s. 671–684, 1959.
- [177] Q. W. Wu a B. Qu. „Photoinitiating characteristics of benzophenone derivatives as new initiators in the photocrosslinking of polyethylene," *Polymer Engineering & Science*, sv. 41, č. 7, s. 1220–1226, 2001. DOI: 10.1002/pen.10823.
- [178] S. C. Hodgson, J. R. Casey a S. W. Bigger. „Review of volatile organic compounds derived from polyethylene," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, sv. 39, č. 5, s. 845–874, 2000.
- [179] B. Qu, W. Bao, Q. Wu, W. Shi, S. Ma a Z. Jia. „Recent developments on photoinitiated crosslinking of polyethylene and its applications for manufacturing insulated wire and cable," *IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials*, s. 33–36, 2009. DOI: 10.1109/ICPADM.2009.5252514.
- [180] „Polymers and Advanced Materials," [Online]. Dostupné z: <https://gminsights.wordpress.com/category/bulk-specialty-chemicals/polymers-and-advanced-materials/>. [citováno 27. 4. 2017].
- [181] „Reports by Industry (Search Result of 'composites')," [Online]. Dostupné z: <http://www.grandviewresearch.com/Filters?search=composites>. [citováno 27. 4. 2017].
- [182] B. S. Bokshtæin, M. I. Mendeleev a D. J. Srolovitz. *Thermodynamics and Kinetics in Materials Science: A Short Course*, New York: Oxford University Press, 2005. ISBN 978-0-19-852804-3.
- [183] E. Machlin. *An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science*, London: Elsevier Science, 2007, 480 s. ISBN 9780080466156.
- [184] G. W. Ehrenstein. *Polymerní kompozitní materiály*, 1. vyd. v ČR, Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [185] F. Guastavino, A. Dardano, A. Ratto, E. Torello, M. Hoyos, J. M. Gómez-Elvira a P. Tiemblo. „Resistance to Surface Partial Discharges of LDPE," *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, s. 244–247, 2007. DOI: 10.1109/CEIDP.2007.4451483.
- [186] J. Brížďala. „Alkeny a cykloalkeny," 2019. [Online]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/alkeny-a-cykloalkeny>. [citováno 11. 2. 2019].
- [187] J. Škeřík. *Plasty v elektrotechnice a elektronice*, Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1991, 516 s. ISBN 80-03-00657-0.
- [188] „Polythene (polyethylene): Properties, Production & Uses," AUS-e-TUTE, 2017. [Online]. Dostupné z: <http://www.ausetute.com.au/polythen.html>. [citováno 22. 2. 2017].
- [189] T. A. Osswald a G. Menges. *Material science of polymers for engineers*, 3. vyd., Mnichov: Hanser

- Publishers, 2012. ISBN 978-1-56990-514-2.
- [190] S. Lampman. *Characterization and Failure Analysis of Plastics*, Ohio, USA: ASM International, 2003, 482 s. ISBN 978-0-87170-789-5.
- [191] F. W. Billmeyer. *Textbook of Polymer Science*, 3. vyd., New York: John Wiley & Sons Inc, 1984, 578 s. ISBN 0-471-03196-8.
- [192] D. Eiras a L. A. Pessan. „Influence of Calcium Carbonate Nanoparticles on the Crystallization of Olypropylene,“ *Materials Research*, sv. 12, č. 4, s. 523–527, 2009.
- [193] S. S. Jikan, Z. M. Ariff a A. Ariffin. „Influence of filler content and processing parameter on the crystallization behaviour of PP/kaolin composites,“ *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, sv. 102, č. 3, s. 1011–1017, 2010. DOI: 10.1007/s10973-010-0782-0.
- [194] Y. Loo, R. A. Register a A. J. Ryan. „Crystallizable Block Copolymers: Earlier Projects,“ The Department of Chemical and Biological Engineering, Princeton University, 2017. [Online]. Dostupné z: <https://www.princeton.edu/cbe/people/faculty/register/group/research/completed-projects/crystallization-early/>. [citováno 21. 2. 2017].
- [195] E. S. Wilks. *Industrial Polymers Handbook*, Weinheim: Wiley-VCH, 2001, 2396 s. ISBN 978-3527302604.
- [196] P. J. Barham a A. Keller. „The problem of thermal expansion in polyethylene spherulites,“ *Journal of material science*, č. 12, s. 2141–2148, 1977.
- [197] Y. J. Lee, C. R. Snyder, A. M. Forster, M. T. Cicerone a W. Wu. „Imaging the Molecular Structure of Polyethylene Blends with,“ *ACS Macro letters*, s. 1347–1351, 2012.
- [198] G. F. Moore. *Electric Cables Handbook*, 3. vyd., Oxford: Blackwell Science, 1997, 1098 s. ISBN 978-0-632-04075-9.
- [199] W. A. Thue. *Electrical Power Cable Engineering*, New York: Marcel Dekker, Inc., 1999. ISBN 08-247-9976-3.
- [200] M. Lukeš. „Produkty hoření,“ [Online]. Ostrava: Ředitelství hasičského záchranného sboru ČR. Dostupné z: <http://metodika.caht.cz/konspekty/1-1-05.pdf>. [13. 5. 2017].
- [201] M. Čermák. *Analýza úrovně síťování kabelové izolace*, diplomová práce, Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012, 126 s.
- [202] S. M. Tamboli, S. T. Mhaske a D. D. Kale. „Crosslinked polyethylene,“ *Indian Journal of Chemical Technology*, sv. 11, č. 6, s. 853–864, 2004.
- [203] J. Morshedian a P. M. Hoseinpour. „Polyethylene Cross-linking by Two-step,“ *Iranian Polymer Journal*, sv. 18, č. 2, s. 103–128, 2009.
- [204] A. K. Bhowmick a H. L. Stephens. *Handbook of Elastomers*, 2. vyd., New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. ISBN 0-8247-0383-9.
- [205] T. A. Osswald, E. Baur, S. Brinkmann, K. Oberbach a E. Schmachtenberg. *International Plastics Handbook: The Resource for Plastics Engineers*, Mnichov: Hanser Publishers, 2006, 902 s. ISBN 978-1-56990-399-5.
- [206] J. G. Drobný. *Ionizing Radiation and Polymers: Principles, Technology, and Applications*, Oxford: Elsevier, 2012. ISBN 9781455778829.
- [207] M. Galetka. „Přenosová soustava elektrické energie,“ 2016. [Online]. Dostupné z: <https://energetika.tzb-info.cz/elektroenergetika/13676-prenosova-soustava-elektricke-energie>. [citováno 25. 2. 2019].
- [208] Česká energetická společnost. „Seznam platných podnikových norem energetiky (PNE),“ 2008. [Online]. Dostupné z: <http://diskuse.elektrika.cz/index.php?action=dlattach;topic=10132.0;attach=4272>. [citováno 20. 7. 2018].
- [209] NKT Cables. „Instalační kabely s Al jádrem“. [Online]. Dostupné z: http://www.nkt.cz/fileadmin/user_upload/Products/Data_sheets/1-AYKY+DS+CZ+EN.pdf. [citováno 10. 6. 2018]
- [210] NKT Cables. „MV kabely s bezhalogenovým oheňretardujícím pláštěm“. [Online]. Dostupné z: http://www.nkt.cz/fileadmin/user_upload/Products/Data_sheets/NOPOVIC_35-AXEKVCE-R+DS+CZ+EN.pdf. [citováno 11. 7. 2018].

- [211] NKT Cables. „Silové kabely s izolací ze zesíťového polyetylénu“. [Online]. Dostupné z: http://www.nkt.cz/fileadmin/user_upload/Products/Data_sheets/35-CXEKCY+DS+CZ+EN.pdf. [citováno 11. 7. 2018].
- [212] NKT Cables. „Silové kabely s izolací ze zesíťového polyetylénu“. [Online]. Dostupné z: [http://www.nkt.cz/fileadmin/user_upload/Products/Data_sheets/NA2XS2Y_18\\$30_kV+DS+CZ+EN.pdf](http://www.nkt.cz/fileadmin/user_upload/Products/Data_sheets/NA2XS2Y_18$30_kV+DS+CZ+EN.pdf). [citováno 11. 7. 2018].
- [213] Galaxy Wire & Cable. „Wire & Cable Insulation & Jacket Materials,“ [Online]. Dostupné z: <https://www.galaxywire.com/custom-wire-cable/jacket-insulation/>. [citováno 23. 2. 2019].
- [214] J. G. Drobny. *Polymers for Electricity and Electronics: Materials, Properties, and Applications*, Hoboken: John Wiley & Sons, 2012, 332 s. ISBN 978-0-470-45553-1.
- [215] R. Bartnikas a K. D. Srivastava. *Power and Communication Cables: Theory and Applications*, Wiley-IEEE Press, 2000, 880 s. ISBN 9780470545546.
- [216] Nexans. „Energen - NUC, Nuclear Industry Cable Applications - A Practical Guide,“ Nexans (global leader in advanced cabling and connectivity solutions), 2016. [Online]. Dostupné z: http://www.nexans.cn/eservice/China-en/fileLibrary/Download_540306701/Corporate/files/nexans_nuclear_guide_2016.pdf. [citováno 23. 2. 2019].
- [217] Dow. „TYRIN™ Chlorinated Polyethylene,“ 2019. [Online]. Dostupné z: <https://www.dow.com/en-us/product-search/tyrinchlorinatedpolyethylene>. [citováno 25. 4. 2019].
- [218] Showa Denko. „Elaslen (Chlorinated Polyethylene),“ 2012. [Online]. Dostupné z: [http://www.sdk.co.jp/assets/files/Elaslen/ELASLEN\(EN\)_1.pdf](http://www.sdk.co.jp/assets/files/Elaslen/ELASLEN(EN)_1.pdf). [citováno 25. 4. 2019].
- [219] A. A. Donskoi, M. A. Shashkina a G. E. Gennady Zaikov. *Fire Resistant and Thermally Stable Materials Derived from Chlorinated Polyethylene*, edice *New Concepts in Polymer Science*, Boston: VSP (CRC Press), 2003. ISBN 90-676-4373-4.
- [220] F. Lou, K. Wu, Q. Wang, Z. Qian, S. Li a W. Guo. „Improved Flame-Retardant and Ceramifiable Properties of EVA Composites by Combination of Ammonium Polyphosphate and Aluminum Hydroxide,“ *Polymers*, sv. 11, č. 1, č. článku 125, 2019. DOI: 10.3390/polym11010125.
- [221] S. Hu, F. Chen, J. Li, Q. Shen, Z. Huang a L. Zhang. „The ceramifying process and mechanical properties of silicone rubber/ammonium polyphosphate/ aluminium hydroxide/ mica composites,“ *Polymer Degradation and Stability*, č. 126, s. 196–203, 2016.
- [222] J. Gui, X. Chen a Y. Zhang. „Improving the Mechanical and Electrical Properties of Ceramizable Silicone Rubber/Halloysite Composites and Their Ceramic Residues by Incorporation of Different Borates,“ *Polymers*, sv. 10, č. 4, č. článku 388, 2018. DOI: 10.3390/polym10040388.
- [223] I. Masařík. *Plasty a jejich požární nebezpečí*, edice SPBI Spektrum č. 31, Praha: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003, 183 s. ISBN 80-86634-16-7.
- [224] G. B. S. Shah a M. Fuzail. „Modification of Polyethylene and Incorporation of Fillers for Effective Reinforcement of Mechanical and Better Flame Retardant Properties,“ sv. 99, č. 4, s. 1928–1933, 2006. DOI: 10.1002/app.22672.
- [225] F. Gyppaz. „Fire Resistance and Safety in Case of Fire,“ Nexans Research Cente (Francie, Lyon), 2014. [Online]. Dostupné z: http://www.nexans.com/Corporate/2014/en-white_paper_fire_resistanc_e2014.pdf. [citováno 5. 7. 2017].
- [226] J. Ston. „Představení kabelů Prafla,“ PRAKAB Pražská kabelovna, 2016. [Online]. Dostupné z: http://www.pozarniodolnost.cz/docs/pdfs/Chovani_kabelu_v_pripade_pozaru_-_PRAKAB.pdf. [citováno 5. 7. 2017].
- [227] H. Najmanová, P. Hejtmánek a L. Ševčík. „Rychlost uvolňování tepla jako parametr pro hodnocení chování materiálů při požáru,“ 2015. [Online]. Dostupné z: https://imaterialy.dumabyt.cz/rubriky/materialy/rychlost-uvolnovani-tepla-jako-parametr-pro-hodnoceni-chovani-materialu-pri-pozaru_42776.html. [citováno 22. 2. 2019].
- [228] Phoenix Contact. „Normy a standardy - Zkouška materiálu,“ 2019. [Online]. Dostupné z: https://www.phoenixcontact.com/online/portal/sk?1dmy&urile=wcm%3apath%3a/skcs/web/main/solutions/subcategory_pages/railway_norms_and_standards/b150f45d-0e71-485b-b07d-967df195eeb5/b150f45d-0e71-485b-b07d-967df195eeb5. [citováno 22. 2. 2019].

- [229] HEYMAN Manufacturing. „Co znamená UL-94?“, [Online]. Dostupné z: https://www.heyman.cz/media/useruploads/files/cz/technische_angaben/ul-94.pdf?f=1. [citováno 22. 2. 2019].
- [230] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. V. Eckeren a D. J. Burlett. „ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)“, *Pure and Applied Chemistry*, sv. 4, č. 86, s. 545–553, 2014. DOI: 10.1515/pac-2012-0609.
- [231] R. C. Mackenzie. „Nomenclature in thermal analysis, Part IV“, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, sv. 13, s. 387–392, 1978.
- [232] G. W. H. Hahne, W. Hemminger a H. J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry (An Introduction for Practitioners)*, 1. vyd., Berlin: Springer-Verlag, 1996. ISBN 978-3-662-03302-9.
- [233] K. Mohamed. „Differential Scanning Calorimetry (DSC)“, [Online]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/CA-2016-DSC.pdf>. [citováno 4. 5. 2017].
- [234] Keithley Instruments, Inc. „Volume and Surface Resistivity Measurements of Insulating Materials Using the Model 6517A Electrometer/High Resistance Meter“, *Application Note Series*, sv. 314, 4 s., 2001.
- [235] F. Kremer a A. Schönhal. *Broadband dielectric spectroscopy*, Berlín: Springer, 2003, 729 s. ISBN 978-3-642-62809-2.
- [236] E. Barsoukov a J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2. vyd., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. ISBN 0-471-64749-7.
- [237] Novocontrol Technologies. *User's Manual: Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System*.
- [238] Novocontrol Technologies. „Excellence in Broadband Dielectric Spectroscopy, Impedance Spectroscopy, Conductivity Spectroscopy“, [Online]. Dostupné z: <http://www.novocontrol.de/php/index.php>. [citováno 15. 7. 2017].
- [239] PIKE Technologies. „PIKE Product Catalog (Transmission Sampling)“, 2019. [Online]. Dostupné z: https://www.piketech.com/files/Catalog%20Sections/PIKE_Catalog_Transmission.pdf. [citováno 30. 4. 2019].
- [240] J. H. Flynn a L. A. Wall. „A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data“, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, sv. 4, č. 5, s. 323–328, 1966. DOI: 10.1002/pol.1966.110040504.
- [241] RSt market a.s. „Horkovzdušný sterilizátor Memmert SF75 Plus“, [Online]. Dostupné z: <https://www.zdravotnickaprodejna.cz/horkovzdušny-sterilizator-memmert-sf75-plus-%28id-S-SF75%20Plus%29.html>. [citováno 9. 7. 2017].
- [242] P. Frübing, D. Blischke, R. Gerhard-Multhaupt a M. Salah Khalil. „Complete relaxation map of polyethylene: filler-induced chemical modifications as dielectric probes“, *Journal of Physics D: Applied Physics*, s. 3051–3057, 2001. DOI: 10.1088/0022-3727/34/20/308.
- [243] N. S. Allen, C. M. Liauw, A. Reyes, M. Edge, B. Johnson a K. Keck-Antoine. „Color inhibition of phenolic antioxidants in Ziegler-Natta polyethylene. I. In-situ polymer studies“, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, sv. 15, č. 1, s. 12–19, 2009. DOI: 10.1002/vnl.20170.
- [244] L. K. H. Pallon, A. T. Hoang, A. M. Pourrahimi, M. S. Hedenqvist, F. Nilsson, S. Gubanski, U. W. Gedde a R. T. Olsson. The impact of MgO nanoparticle interface in ultrainsulating polyethylene nanocomposites for high voltage DC cables. *Journal of Materials Chemistry A*, sv. 4, č. 22, s. 8590–8601, 2016. DOI: 10.1039/C6TA02041K.
- [245] D. Liu, A. T. Hoang, A. M. Pourrahimi, L. K. H. Pallon, F. Nilsson, S. M. Gubanski, R. T. Olsson, M. S. Hedenqvist a U. W. Gedde. Influence of Nanoparticle Surface Coating on Electrical Conductivity of LDPE/Al₂O₃ Nanocomposites for HVDC Cable Insulations. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, sv. 24, č. 3, s. 1396–1404, 2017.

Použité technické a podnikové normy

ASTM E698-05: Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, 2005.

ASTM D2765-01: Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, ASTM International, 2006 (1. vyd. v roce 1968).

ČSN 33 0010: Elektrická zařízení – Rozdělení a pojmy, 2. edice, účinnost od dubna 2014.

ČSN EN 60038: Jmenovitá napětí CENELEC, účinnost od září 2012.

ČSN IEC 60502-1: Kably s výtlačně lisovanou izolací a jejich příslušenství pro jmenovitá napětí od 1 kV ($U_m = 1,2$ kV) do 30 kV ($U_m = 36$ kV) – Část 1: Kably pro jmenovitá napětí 1 kV ($U_m = 1,2$ kV) a 3 kV ($U_m = 3,6$ kV), účinnost od ledna 2005.

ČSN IEC 60502-2: Kably s výtlačně lisovanou izolací a jejich příslušenství pro jmenovitá napětí od 1 kV ($U_m = 1,2$ kV) do 30 kV ($U_m = 36$ kV) – Část 2: Kably pro jmenovitá napětí od 6 kV ($U_m = 7,2$ kV) do 30 kV ($U_m = 36$ kV), účinnost od března 2019.

ČSN EN 60695-11-10: Zkoušení požárního nebezpečí – Část 11-10: Zkoušky plamenem – Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku, 2. edice, účinnost od dubna 2014.

ČSN 347010-82: Elektrické kably – Doplnující zkušební metody, účinnost od dubna 2009.

ČSN IEC 93: Skúšky tuhých elektroizolačných materiálů. Metódy merania vnútornej rezistivity a povrchovej rezistivity tuhých elektroizolačných materiálů, účinnost od října 1993.

ČSN EN ISO 527-1: Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Obecné principy, účinnost od října 2012.

ČSN EN ISO 527-2: Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty, účinnost od října 2012.

ČSN EN 50289-4-17: Komunikační kably – Specifikace zkušebních metod – Část 4-17: Zkušební metody hodnocení UV odolnosti pláště elektrických a optických kabelů. 2. edice, účinnost od června 2016.

ČSN EN ISO 4892-3: Plasty – Metody vystavení laboratorním zdrojům světla – Část 3: Fluorescenční UV lampy, účinnost od září 2016.

ČSN EN 60243-1: Elektrická pevnost izolačních materiálů – Zkušební metody – Část 1: Zkoušky při průmyslových kmitočtech, 2. edice, účinnost od ledna 2014.

ČSN EN 60296: Kapaliny pro elektrotechnické aplikace – Nepoužité minerální izolační oleje pro transformátory a vypínače, 2. edice, účinnost od listopadu 2012.

- ČSN EN ISO 1043-1: Plasty – Značky a zkratky – Část 1: Základní polymery a jejich zvláštní charakteristiky, účinnost od června 2012.
- ČSN EN 60332-3-24: Zkoušky elektrických a optických kabelů v podmínkách požáru – Část 3-24: Zkouška vertikálního šíření plamene na vertikálně namontovaných svazcích vodičů nebo kabelů – Kategorie C, účinnost od srpna 2010.
- ČSN EN 61034-1 a 2: Měření hustoty kouře při hoření kabelů za definovaných podmínek – Část 1: Zkušební zařízení a Část 2: Zkušební postup a požadavky, obě části účinnost od února 2006.
- ČSN EN ISO 4589-1, 2 a 3: Plasty – Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla – Část 1: Obecné požadavky, Část 2: Zkouška při teplotě okolí a Část 3: Zkouška při zvýšené teplotě, pro všechny části účinnost od prosince 2017.
- ČSN EN 13501-1: Požární klasifikace stavebních výrobků a konstrukcí staveb – Část 1: Klasifikace podle výsledků zkoušek reakce na oheň, účinnost od února 2010.
- ČSN EN 62631-1: Dielektrické a izolační vlastnosti pevných elektroizolačních materiálů – Část 1: Obecně, účinnost od dubna 2012.
- ČSN EN 60811-401: Elektrické a optické kabely – Zkušební metody pro nekovové materiály – Část 401: Ostatní zkoušky – Metody tepelného stárnutí – Stárnutí v horkovzdušné peci, účinnost od února 2013.
- ČSN EN 60216-1: Elektroizolační materiály – Vlastnosti tepelné odolnosti – Část 1: Proces stárnutí a vyhodnocení výsledků zkoušky, 2. vydání, účinnost od ledna 2014.
- ČSN EN ISO 1133-1: Plasty – Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů – Část 1: Standardní metoda, účinnost od srpna 2012.
- ČSN EN ISO 868: Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore), účinnost od listopadu 2003.
- ISO 5660-1: Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement), účinnost od března 2015.
- PNE 33 0000-2: Stanovení základních charakteristik vnějších vlivů působících na rozvodná zařízení distribuční a přenosové soustavy, 4. vydání, účinnost od ledna 2010.
- PNE 34 7625: VN kabely se zesítenou PE izolací pro distribuční sítě do 35 kV, 5. vydání, účinnost od ledna 2017.
- UL 94: Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, (UL – Underwriters Laboratories, Standard for Safety), 6. vyd. v březnu 2013 (1. vyd. v roce 1972).

Přílohy

A Elektroizolační kompozity s polymerní matricí

*Kompozity*⁴⁵ s polymerní matricí představují v současnosti velmi významnou skupinu elektroizolačních materiálů. Přestože se stále v mnoha případech využívají čisté polymery (obsahující jen látky zajišťující dobrou zpracovatelnost a dlouhodobou stálost vlastností), tak produkce kompozitů (s polymerní matricí) pro technickou praxi se stává stále významnější (např. dle příspěvků [180, 181]). Za hlavní důvod výroby kompozitů je často považován vznik synergického efektu (vysvětleno v kapitole 2) při spojení více *složek*⁴⁶, díky kterému lze u kompozitu zaznamenat lepší materiálové vlastnosti než v případě hodnocení vlastností samostatných složek. Synergický efekt se však může v reálném materiálovém systému projevit jen u některých vlastností, přičemž jiné vlastnosti se mohou dokonce zhoršit. V tomto případě je třeba pečlivě zvážit, jestli je zlepšení určité vlastnosti důležitější než zhoršení jiných vlastností.

Každý kompozit je tvořen jednou spojitou a minimálně jednou nespojitou složkou. Spojitá složka primárně s funkcí pojiva nespojitých složek se běžně označuje jako matrice. Nespojitá složka, také označovaná jako dispergovaná, ovlivňuje vlastnosti materiálového systému oproti základnímu polymeru. Dispergovaná složka může zastávat funkci výztuže (zlepšení mechanických vlastností) nebo se může jednat o materiál, který zvyšuje tepelnou odolnost a retarduje hoření nebo mění další užité vlastnosti [10, 17]. Za dispergovanou složku lze považovat i plniva pro polymerní materiály (uváděno v hlavní části této práce) a polymer s přídavkem plniva lze poté hodnotit také jako kompozit [15]. Proto je za kompozit považován rovněž materiál tvořený primárně polyethylenem a halloysitem, jehož charakterizace je předmětem této práce.

Podle provedení jednotlivých složek lze provést základní dělení kompozitů na vrstvené kompozity a kompozity s plošně nespojitou dispergovanou složkou. Vrstvené kompozity

⁴⁵ Kromě definice uvedené v úvodu disertační práce se pro pojem *kompozit* uvádí v literatuře řada dalších definic, které více či méně specifikují a konkretizují jeho význam. Za kompozit dostatečně charakterizující lze považovat také např. definici: „Kompozit je každý materiálový systém, který je složen z více (nejméně dvou) složek, z nichž alespoň jedna je pevná, s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi složkami, a který dosahuje vlastností, které nelze dosáhnout kteroukoliv složkou samostatně ani prostou sumací“ [5].

⁴⁶ Jednotlivé materiály, z kterých jsou vyráběny kompozity, jsou označovány jako *složky* [10, 11]. Zvolené označení je v souladu s obecně platnou terminologií v termodynamice dle literatury [182, 183]. Složku lze v termodynamice považovat za chemicky stejnorodý materiál bez ohledu na možné odlišnosti struktury (morfologie) a vlastností v určitém objemu tohoto materiálu. Často se lze setkat s nahrazením termínu složka termínem fáze, což není příliš vhodné, protože fáze je definována nejen jako chemicky stejnorodá, ale měla by také vykazovat stejnou strukturu a vlastnosti v celém svém objemu (amorfní a krystalická fáze polymerů).

mohou mít primárně strukturu laminátu (struktura tvořená pevně spojenými často tenkými vrstvami minimálně dvou chemicky odlišných materiálů) či sendviče standardně tvořeného dvěma krycími vrstvami a střední vrstvou z odlehčeného materiálu [10]. Střední vrstvou (jádrem) sendviče je často souvislá vrstva polymerní pěny nebo komponent ve tvaru včelí plástve (*honeycomb*) vyrobený např. z papíru či vhodného termoplastu [10]. Realizace nespojitě dispergované složky se může lišit podle jejího chemického složení, tvaru dispergovaných primárních útvarů či celých struktur, velikosti jednotlivých útvarů, jejich reaktivnosti, tendence se shlukovat do větších celků atd. (viz kapitola 2.2). Dle poměru stran dispergovaných primárních útvarů (v souvislosti s jejich tvarem) se lze u kompozitu nejčastěji setkat s rozdělením nespojitě dispergované složky na částicovou a vláknovou. Vláknová dispergovaná složka může být reprezentována vlákny krátkými nebo dlouhými, orientovanými nebo neorientovanými, individuálně ukládanými nebo splétanými, vytvářejícími plošnou nebo prostorovou strukturu [184]. Na základě chemického složení lze rozlišit především vlákna skleněná, uhlíková, keramická (na bázi oxidu hlinitého nebo křemičitého), polymerní (na bázi aromatických polyamidů), přírodní rostlinná vlákna a speciální vlákna (bórová) [11, 184]. Souhrn informací o kompozitech uvádí např. [5, 21], částicovým kompozitům s polymerní maticí se věnuje pozornost v literatuře [15] a na vláknové kompozity jsou alespoň částečně zaměřeny knihy [10, 11, 184].

Elektroizolační kompozity s polymerní maticí jsou buď kompozity s termoplastickou maticí, nebo kompozity s maticí z reaktoplastu. Velmi často se stále využívají kompozity s maticí z reaktoplastu, do které se před jejím vytvrzením začleňuje vláknová nebo částicová dispergovaná složka, případně obě zmíněné dispergované složky současně. Dispergovaná složka je v mnoha případech anorganického původu (primárně oxidy, hydroxidy, anorganické soli, silikáty) ve formě částic nebo ve formě vláken (především sklo na bázi oxidů) [15]. Popisované kompozity mohou obsahovat také organickou dispergovanou složku z přírodních celulóзовých vláken (papíru) nebo organickou složku ze syntetického polymeru, kterou mohou reprezentovat vlákna z polyamidu, aramidu, polyesteru atd. či fólie z poly(ethylenafthalátu), poly(ethylentereftalátu) atd. [15].

Propojování vyššího počtu složek by mělo směřovat k vylepšování i více materiálových vlastností kompozitu současně, a tedy k výraznějšímu synergickému efektu. Vhodné propojení polymerní matrice (častěji reaktoplastu) a anorganické (skleněné) či polymerní (termoplastické) výztuže vede např. k výhodnějším mechanickým vlastnostem a současně

propojení polymerní matrice a anorganického plniva (jíly, vybrané oxidy kovů atd.) napomáhá k lepší retardaci hoření nebo k výhodnějším dielektrickým vlastnostem.

Vlastnosti kompozitu nezáleží jen na výběru polymeru a aditiv (uvažovány především plniva), ale také na provedení začlenění aditiv do polymerní matrice. V souvislosti s řešením problematiky především kompozitů s termoplastickou matricí (PE) a jílovým plnivem je věnována pozornost primárně začleňování aditiv do polymeru interkalací z taveniny (zmněna již v kap. 2.4.2). Aditiva mohou být při tomto postupu do polymeru přidávány v různých krocích zpracování polymeru/kompozitu po samotné polymeraci. Nejdříve je vhodné přidávat aditiva stabilizující polymer při tepelném namáhání (tavení) a případně také zpracovatelské přísady, pigmenty atd. Po zpracování těchto aditiv je z polymerního materiálu nejčastěji vytvořen granulát (případně prášek), který je dále využíván. V dalších krocích může docházet k přidání plniv a dalších aditiv (např. antioxidantů) a k tvarování do finální podoby. Zpracovávání aditiv do polymeru je možné realizovat míchacími nebo hnětacími stroji. Míchací stroje slouží primárně jen k promísení sypkých (práškových) hmot a pro zpracovávání aditiv do roztaveného polymeru slouží hlavně hnětací stroje. V hnětacích strojích dochází k významnému smykovému namáhání hnětené hmoty, což může přispívat k oddělení aglomerovaných i agregovaných částic nerozpustných aditiv. Při začleňování aditiv do polymeru je tak třeba dosáhnout dobré distribuce (rozptýlení aditiv v objemu), dobré dispergace (rozrušení aglomerátů i oddělení částic z případných agregátů) a obecně dostačující homogenity. Co nejvyšší homogenity kompozitu lze dosáhnout tavením v několik krocích, kdy v prvním kroku je rozptýlen v polymeru největší podíl plniva a v dalších krocích je podíl plniva snižován zpracováním směsi z předchozího kroku s čistým polymerem (celý odstavec viz [85, 99, 185]).

Při zaměření práce na elektroizolační systémy je ještě vhodné zmínit souhrn alespoň některých reálně využívaných typů polymerních kompozitů. Hojně se využívají např. kompozity s reaktoplastickou matricí a vláknovou výztuží pro výrobu desek plošných spojů. Dále se běžně využívají kompozity v izolačních systémech točivých elektrických strojů. Zde nachází uplatnění kompozity s dispergovanou složkou ze slídy či zpracovaného slídového papíru zlepšující primárně dielektrické vlastnosti (např. elektrickou pevnost). Slídový papír s pojivem (polymerní matricí) může být navíc doplněn nosnou složkou (skleněná tkanina, polymerní fólie). Nelze v tomto výčtu opomenout v této práci řešené elektroizolační kompozity s matricí z termoplastu využívané v kabelovém průmyslu nebo obecně při výrobě elektroizolačních oddělovacích bariér a krytů. Jedná se především

o kompozity s částicovým anorganickým plnivem. Složitější kompozitní systémy (s prostorovou výztuží) lze využít při výrobě izolátorů nebo také v elektrických strojích.

B Základní informace o polyethylenu

Polyethylen je *polyolefin*⁴⁷ tvořený uhlovodíkovým řetězcem bez postranních substituentů (v opakujícím se základním úseku makromolekuly PE). Základní úseky makromolekuly PE tvoří pouze atomy uhlíku a vodíku vázané jednoduchými vazbami. PE se standardně připravuje polymerací jako *homopolymer*⁴⁸ ethyleny (alkenu nazývaného též ethen [186]) a v průmyslové praxi také často jako *kopolymer*⁴⁹ ethyleny s α -olefiny (1-buten, 1-hexen atd.). Při výrobě polyethyleny lze využít emulzní, suspenzní, blokovou, roztokovou polymeraci nebo polymeraci v plynné fázi [6]. Použitím odlišné polymerace je možné získat PE s do určité míry odlišnou chemickou strukturou, a tedy i s odlišnými materiálovými vlastnostmi.

B.1 Charakterizace jednotlivých typů polyethyleny

Základní dělení polyethylenů jako přímých produktů polymerace se uskutečňuje na základě tvaru polymerních (uhlovodíkových) řetězců na lineární a rozvětvené [1, 6]. Ideálně lineární polyethylen je tvořen pouze hlavním řetězcem metylenových skupin $-\text{CH}_2-$ (*main PE backbone*) a u rozvětveného PE jsou některé metylenové skupiny narušeny a jsou navázány metylové skupiny $-\text{CH}_3$ [187], viz dále uvedený Obr. B.1. Postranní řetězce se dělí na krátké (*short-chain branching*) tvořené standardně nejvýše deseti vázanými atomy uhlíku (délka ovlivněna kopolymerizací s α -olefiny) a dlouhé (*long-chain branching*) tvořené dvaceti až tisíci atomy uhlíku [18]. Krátké postranní řetězce mohou být navázány na hlavní řetězec nebo na dlouhé postranní řetězce.

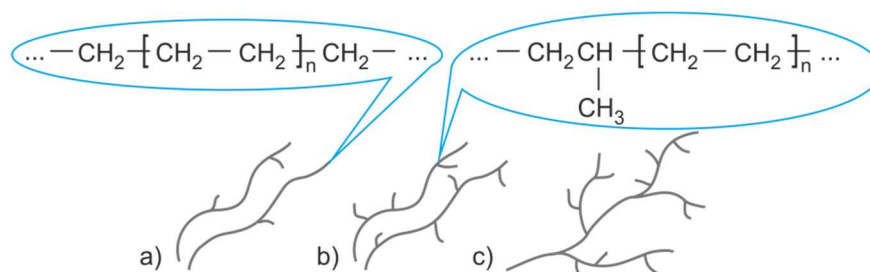
Další dělení se provádí podle hustoty, která je mírou linearitý řetězců a charakterizuje podíl krystalické a amorfny fáze, kdy krystalická fáze vykazuje vyšší hustotu [1, 6]. Platí, že hustota lineárního PE je standardně vyšší než hustota rozvětveného PE, což souvisí s vyšším objemovým podílem krystalické fáze (vyšší krystalinitou). Čistě krystalická fáze vykazuje hustotu $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [1] a pro hustotu amorfny fáze se uvádí hodnota přibližně

⁴⁷ *Polyolefiny* jsou strukturně jednoduché polymery, které vznikají z olefinů (často označované jako alkeny). V chemické struktuře olefinů se vyskytuje dvojná vazba, jejíž rozštěpení umožní vznik polyolefinu [6].

⁴⁸ *Homopolymer* je tvořen pouze z jednoho typu monomeru.

⁴⁹ *Kopolymer* je tvořen reakcí minimálně dvou typů monomerů.

0,85 g·cm⁻³ [1, 18]. Hustota reálného polyethylenu se tak vždy pohybuje mezi uvedenými hodnotami, protože polyethylen obsahující pouze krystalickou nebo pouze amorfni fázi je pouze teoretický případ a ve skutečnosti je vždy semikrystalickým materiálem. Maximální hustota PE dosahuje hodnoty 0,97 g·cm⁻³ [1, 151] (případně 0,98 g·cm⁻³ [18]) a nejvyšší krystalinita činí přibližně 95 %.



Obr. B.1: Zobrazení chemické struktury jednotlivých typů PE:

a) HDPE s racionálním vzorcem části řetězce, b) LLDPE s racionálním vzorcem struktury větvení, c) LDPE (překresleno na základě [1, 187]).

Nejčastěji se lze setkat se třemi základními typy polyethylenů dělených dle struktury a hustoty. Jedná se o nízkohustotní (rozvětvený) polyethylen (LDPE – *Low Density PE*), nízkohustotní lineární (mírně rozvětvený) polyethylen (LLDPE – *Linear Low Density PE*) a vysokohustotní (lineární) polyethylen (HDPE – *High Density PE*). V případě HDPE může také docházet k větvení, ale je výrazně méně časté než u nízkohustotních polyethylenů. Dle [188] je boční řetězec navázán maximálně na každý dvoustrý atom uhlíku základního řetězce a na základě [189] připadá na tisíc atomů uhlíku základního řetězce čtyři až deset krátkých bočních řetězců. Ve struktuře LLDPE se nachází deset až 35 krátkých postranních řetězců na tisíc atomů uhlíku základního řetězce [189]. Literatura [9] zase udává, že u LLDPE jako kopolymeru etylenu s α -olefinem dochází k vytvoření až sta krátkých postranních řetězců na tisíc atomů základního řetězce, kdy krátké řetězce obsahují při kopolymeraci např. s hexenem šest atomů uhlíku. V rámci větvení LDPE připadá na tisíc atomů základního řetězce 8 až 40 dlouhých rozvětvených postranních řetězců [9]. Dělení na LDPE, LLDPE a HDPE umožňuje alespoň orientačně odlišit polyethyleny se značně odlišnou strukturou. Rozlišení uvedených typů PE na základě hustoty a krystalinity však není v literatuře [1, 9, 18, 151, 187, 190] zcela jednotné, ale většinou se v uvedené literatuře shoduje minimálně hodnotou hustoty cca 0,94 g·cm⁻³, která stanovuje hranici mezi LDPE (případně PE se střední hustotou) a HDPE. Hustota LLDPE se pohybuje v intervalu hustot pro LDPE. Krystalinita rozvětveného PE se pohybuje přibližně mezi 50 % a 70 % a pro lineární PE je uveden interval od 65 % do 95 % [1]. Obecně lze říci, že struktury s menším počtem a kratšími postranními řetězci lépe krystalizují [189].

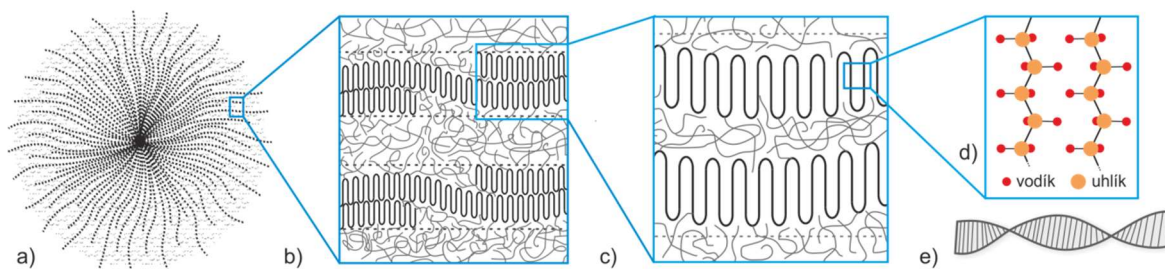
Kromě základního tvaru řetězců, hustoty a krystalinity je pro charakterizaci PE klíčová molekulová hmotnost, přesněji její distribuce a hodnota střední relativní molekulové hmotnosti M_{av} , přímo související s délkou řetězců (lineárního) PE. Rozsah hodnot M_{av} je pro PE extrémní a dle [10] se číselně pohybuje od $2,5 \cdot 10^4$ do $6 \cdot 10^6$. Maximální uvedenou hodnotu potvrzuje i literatura [1, 191], a maximální hodnotu $5 \cdot 10^6$ uvádí kniha [11]. Typ polyethylenu dosahující takto vysokých hodnot M_{av} se nazývá polyethylenem s ultra vysokou molekulovou hmotností (*Ultra-high Molecular Weight PE*) a jedná se o lineární polyethylen s vysokou hustotou a s nejlepšími, nejen mechanickými, vlastnostmi ze všech typů PE. Molekulová hmotnost obecně velmi ovlivňuje mechanické vlastnosti a odolnost (tepelnou, chemickou) polymeru [6].

B.2 Nadmolekulární struktury v polyethylenu

Při krystalizaci tvoří polyethylen nadmolekulární struktury, jejichž základem jsou krystality (*crystallites*) zformované do podoby lamel o tloušťce 5 nm až 20 nm [151]. Standardně popisované lamely ve struktuře PE jsou spirálovitě stočené a meziprostor mezi orientovanými lamelami je vyplněn amorfní fází. Z lamel vznikají polykrystalické útvary označované jako sférolity (*spherulites*), jejichž tvar je ideálně kulovitý, ale při kontaktu více sférolitů dochází často k deformaci tohoto ideálního tvaru. Lamely směřují ze středu sférolitu označovaného jako nukleační (krystalizační) centrum směrem k vnější hranici sférolitu a při krystalizaci roste jejich délka. Velikosti a četnosti sférolitů ve struktuře PE se liší v závislosti na typu PE (LDPE, LLDPE a HDPE) a v závislosti na technologii přípravy a zpracování (růst sférolitů ovlivňuje tepelná historie a případné přidání nukleačního činidla zajišťujícího vyšší počet nukleačních center) [9]. Standardní průměr sférolitů se pohybuje v rozsahu od několika nanometrů až do několika milimetrů [151]. V případě dotyku hranic rostoucích sférolitů v průběhu krystalizace dochází k proniknutí lamel do okolní amorfní struktury (za hranice sférolitů) a k provázání celé semikrystalické (zrnité sférolitické [9]) struktury [191]. Funkci základních kotvicích míst řetězců amorfní fáze, které mají tvar statistických klubek, zastávají krystality přispívající k celkové pevnosti, tuhosti a teplotní odolnosti semikrystalického polymeru [9]. Na Obr. B.2 je znázorněna zjednodušená struktura sférolitu.⁵⁰

⁵⁰ Podrobnosti o složité struktuře semikrystalického polymeru se lze dozvědět z knih [12, 151, 189] a článků [196, 197]. Např. v knize [189] je dobře zobrazen proces krystalizace a růstu krystalitů při ochlazení taveniny a článek [197] uvádí detailní zobrazení sférolitů získané pomocí speciální mikroskopie (*Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*).

Alespoň základní znalost nadmolekulární struktury (morfologie) materiálu je důležitá pro následné hodnocení změn chování tohoto materiálu způsobených vlivem začleňování dispergované složky při přípravě kompozitů. Ovlivnění průběhu krystalizačních procesů v materiálu, a tedy i růst sférolitů přidáním anorganického práškového plniva do polymerní matrice (konkrétně polypropylenové), uvádí např. [192, 193].



Obr. B.2: Názorné zobrazení základní struktury sférolitu:

a) kompletní sférolit, b) a c) detaily části sférolitu s orientovanými lamelami, d) detail základních uhlovodíkových řetězců, e) prostorové zobrazení lamely (překresleno na základě [189, 194, 195]).

B.3 Materiálové vlastnosti polyethylenu

Jak již bylo zmíněno výše, vlastnosti PE celkem významně závisí na chemické struktuře. Obecně platí, že se vzrůstající hustotou (krystalinitou) se zvyšuje mechanická pevnost, modul pružnosti, tuhost a tvrdost PE [9]. Zároveň se vzrůstající hustotou dochází u polyethylenu ke zlepšení chemické odolnosti, propustnosti pro plyny a tvarové stálosti za tepla [9]. PE s vyšší hustotou naopak vykazuje horší zpracovatelnost, nižší houževnatost a tažnost a také nižší úroveň průhlednosti (transparentnost) [9]. Více transparentní je tedy rozvětvený polyethylen (s nižší hustotou) a transparentnost se zvyšuje také s rostoucí molekulovou hmotností [6]. Vlastnosti PE může do určité míry ovlivňovat krystalinita i v souvislosti s velikostí sférolitů z hlediska rizika vzniku trhlin ve struktuře. Trhliny, které vznikají primárně působením mechanického napětí, se snadněji šíří podél rozhraní mezi velkými a dobře vyvinutými sférolity [9].

V porovnání s ostatními polymery (primárně termoplasty) je polyethylen dostatečně odolný vůči řadě běžných chemických látek, vykazuje vysokou houževnatost a tažnost, je málo nasákový, dobře se zpracovává a jeho dielektrické vlastnosti jsou velmi dobré [9]. Pro názornost a v souvislosti s měřením mechanických vlastností testovaných materiálů lze uvést, že při laboratorní teplotě se modul pružnosti v tahu PE pohybuje v intervalu cca od 100 MPa do 1400 MPa, pevnost dosahuje hodnot cca 8 MPa až 35 MPa a tažnost je v rozsahu cca od 350 % do 800 % [9]. Z hlediska odolnosti vůči chemikáliím odolává PE

při běžných teplotách působení vody, kyselin, zásad, solí a polárních rozpouštědel (např. nižší alkoholy, nižší karboxylové kyseliny). Při zvýšených teplotách se odolnost PE vůči polárním rozpouštědlům (např. tetrachlormethan, methybenzen) snižuje a vůči nepolárním rozpouštědlům je odolnost PE výrazně nižší (klesá při nižší úrovni krystalinity) [6, 9]. PE velmi dobře odolává nízkým teplotám a k jeho křehnutí dochází až při přibližně $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zpracovaný rozvětvený PE je tvarově stálý cca do $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a se stálostí lineárního PE lze počítat i při teplotě převyšující $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6].

B.4 Zpracování a využití polyethylenu

Pro zpracování polyethylenu lze využít několik technologicky odlišných postupů, mezi které patří především vstřikování, vyfukování a vytlačování. Při volbě nejvhodnějšího postupu zpracování konkrétního polyethylenu (případně při volbě polyethylenu pro již zvolený postup výroby výrobku) je důležitou vlastností viskozita roztaveného PE. V technické praxi je konkrétně určován index toku taveniny, který s viskozitou souvisí (definice v kap. 2.4.1). Dle literatury [9] se v případě vstřikování do formy využívá PE s vyšším indexem toku taveniny (od $2\text{ g}/10\text{ min}$ do $70\text{ g}/10\text{ min}$), při vyfukování dutých nádob se index toku taveniny pohybuje v rozsahu od $0,2\text{ g}/10\text{ min}$ do $2\text{ g}/10\text{ min}$ a index toku taveniny vytlačovaného PE dosahuje hodnot od $0,1\text{ g}/10\text{ min}$ do $0,5\text{ g}/10\text{ min}$. Při výrobě elektroizolačních systémů kabelů, což je hlavní oblast zájmu v rámci tohoto textu, se využívají technologie vytlačování, mezi kterými zaujímá významnou pozici extruze.

Polyethylen nachází využití v řadě odvětví průmyslové výroby (např. ve strojírenství, stavitelství, obalovém průmyslu) včetně elektrotechnického průmyslu, kde se uplatňuje primárně jako elektroizolační materiál. Vzhledem k užitným vlastnostem (viz výše) je vhodným materiálem pro výrobu izolačních vrstev kabelů (informace o dělení a konstrukci kabelů viz Příloha C). V současné době se polyethylen (nesítovaný) používá na pláště optických kabelů, kabelů pro přenos elektrického signálu a méně často pro napájecí kabely (nízkonapěťové i vysokonapěťové) [7, 9]. PE také méně často nachází uplatnění jako žilová izolace kabelů pro přenos elektrické energie. Nízkohustotní typy PE (především LLDPE) se v kabelovém průmyslu (napájecí kabely) používají častěji než vysokohustotní, přičemž HDPE je využíván díky svým vlastnostem hlavně pro opláštění kabelů [198]. V napájecích kabelech (především vysokonapěťové aplikace) se častěji používá síťovaný polyethylen [7, 9, 199], kterému se věnuje následující část této přílohy. V současné době má však potenciál pro běžné využití v napájecích kabelech i nesítovaný polyethylen jako

náhrada stále velmi často používaného PVC. Již literatura [7] z roku 2000 uvádí snahu využívat více bezhalogenové polymery včetně PE. Při hoření, a i při významném zahřívání (dle [106] již od 100 °C), se začínají z PVC odštěpovat nízkomolekulární produkty, mezi které patří především chlorovodík (HCl). Tento bezbarvý plyn je toxický (způsobuje otok horních cest dýchacích někdy vedoucí až k udušení) a především při hašení vodou je nebezpečná jeho rozpustnost ve vodě a vznik kyseliny chlorovodíkové [200].

B.5 Síťování polyethylenu

Síťování je proces, který se realizuje u některých polymerů pro pozměnění (čtenější provázání) struktury. Síťování je standardním procesem u reaktoplastů a elastomerů a je možné jej využít i v případě termoplastů. Jedná se v podstatě o prostorové propojování řetězců výchozího polymeru a vytváření polymeru, který vykazuje zlepšení řady vlastností oproti polymeru nesíťovanému. Při síťování však nedochází jen ke zlepšování vlastností, ale může docházet také např. k nežádoucímu tvrdnutí a křehnutí. Proto je třeba zvážit úroveň síťování a zvolit vhodný postup síťování. Příklady postupů síťování jednotlivých typů polymerů jsou shrnuty např. v knize [43]. Následující text se věnuje jen síťovanému polyethylenu, který je nejběžněji síťovaným termoplastem.

Síťovaný polyethylen (*crosslinked PE*, XLPE) se nevyrábí jako surovina ve formě granulátu, ale k síťování dochází až při zpracování výrobku z granulátu základního PE (nejčastěji při vstřikování taveniny PE do formy nebo při jejím vytlačování) nebo při následném zahřívání výrobku z PE [9]. Síťování polyethylenu je možné realizovat přidáním síťovacích činidel (*síťování chemickou cestou*⁵¹) nebo vystavením polyethylenu specifickému záření (*radiační síťování*⁵²) [191, 201]. K radiačnímu síťování dochází při vystavení PE působení dopadajícího svazku elektronů, expozicí vysokoenergetickým (gama) zářením nebo UV zářením o krátké vlnové délce (tvrdé UV) [201]. Proces síťování UV zářením je obecně výrazně pomalejší než při využití vysokoenergetického záření a také dochází k síťování do menší hloubky ozařovaného materiálu [202]. Podrobný popis

⁵¹ *Síťování chemickou cestou* se v případě PE nejčastěji provádí pomocí silanových sloučenin, které ve své chemické struktuře obsahují křemík a při síťování dochází k tvorbě Si–O–Si vazeb. Dále je možné využít při síťování PE peroxidových sloučenin (obsahují peroxidový aniont). Méně běžné je síťování azo sloučeninami, mezi které patří sloučeniny začleňující tzv. azo skupinu (obsahuje strukturu –N=N–). [203] [205] [201]

⁵² Při zmiňování *radiačního síťování* je třeba přesně definovat využívané ionizující (vysokoenergetické) záření a dobu osvětlení. Záření může způsobit nejen žádoucí síťování PE (zlepšující některé užité vlastnosti), ale také nežádoucí degradaci. Více informací o síťování při výrobě speciálních kabelů uvádí např. [206]. Např. dle článku [202] je možné pro radiační síťování používat ekvivalentní název fyzikální síťování (*physical crosslinking*), které je vyvoláno generováním volných radikálů v polymeru působením záření.

postupů síťování včetně chemické podstaty síťování uvádí např. [201, 203]. Stručně a při tom komplexně pojednává o jednotlivých typech síťování včetně síťování UV zářením přehledový článek [202].

Oproti reaktoplastům (vysoce zesíťovaným polymerům [10]) dochází u XLPE běžně jen k mírnému zesíťování struktury. Dle [9] dochází při standardně využívaném síťování polyethylenu k vytvoření cca pěti uzlů sítě na tisíc uhlíkových atomů. V případě mírné úrovně síťování lze považovat XLPE stále za termoplast [9], případně dle [204] za elastomer. V literatuře [198, 199] se lze také setkat se zařazením XLPE mezi reaktoplasty.

V případě zesíťování struktury PE dochází k poklesu tuhosti a tvrdosti (ohebnější a měkčí než PE), materiál je více mrazuvzdorný a literatura [9] uvádí zvýšení životnosti. XLPE po překročení teploty tání PE netaje, pouze měkne a nelze jej roztavit (vykazuje chování kaučuku), přičemž může být krátkodobě vystaven teplotě až 200 °C [9].

XLPE se používá především v elektrotechnice pro výrobu elektroizolačních vrstev a v dalších průmyslových odvětvích pro výrobu trubek a některých konstrukčních dílů. Elektroizolační vrstvy ze síťovaného polyethylenu tvoří především izolaci kabelů. Kabely izolované XLPE nachází uplatnění (stejně jako kabely s PE izolací) ve sdělovací technice, řídicích systémech, nízkonapěťových elektrických rozvodech, ale často se používají také pro rozvod vysokého napětí 10 kV až 110 kV [9]. Trubky z XLPE jsou vyráběny pro rozvod užitkové vody v zemědělství a např. také v některých systémech vytápění. Síťovaný polyethylen nachází uplatnění např. i v podobě smršťovacích fólií v obalové technice a potravinářství. V elektrotechnice se lze ještě setkat se smršťovacími bužírkami z XLPE a v medicíně se XLPE hodí pro výrobu katétrů [9, 204].

C Silové kabely a jejich odolnost

Silové kabely (vodiče opatřené minimálně jednou pevnou elektroizolační vrstvou) tvoří významnou část elektrických rozvodů použitých v elektrizační soustavě, která umožňuje přenos elektrické energie od zdroje (primárně elektrárny) k elektrickému spotřebiči, který elektrickou energii přeměňuje na energii jinou.⁵³ Silové kabely jsou standardně uloženy v zemi (zemní vedení), v některých případech jsou vedené vzduchem (vzdušné vedení) nebo představují rozvody v budovách. V rámci napájecí sítě se průběžně mění velikost přenášeného elektrického napětí a maximální výkonová zatížitelnost kabelů. Také se liší klimatické podmínky nebo mechanické zatížení, pro které musí být kabely konstruovány v závislosti na vyžadované spolehlivosti a životnosti. Celková elektrizační soustava České republiky je tvořena přenosovou soustavou (sít' propojených vedení s napěťovými úrovněmi 400 kV a 220 kV a několika linkami 110 kV) a *distribuční soustavou*⁵⁴ (většina linek 110 kV a všechny nižší napěťové úrovně) [207]. Vzhledem k zaměření práce je níže věnována pozornost jen kabelovým vedením realizovaným v rámci distribuční soustavy, přičemž jsou uvedeny informace jen o některých provedeních kabelů pro tuto oblast.

C.1 Konstrukce silových kabelů

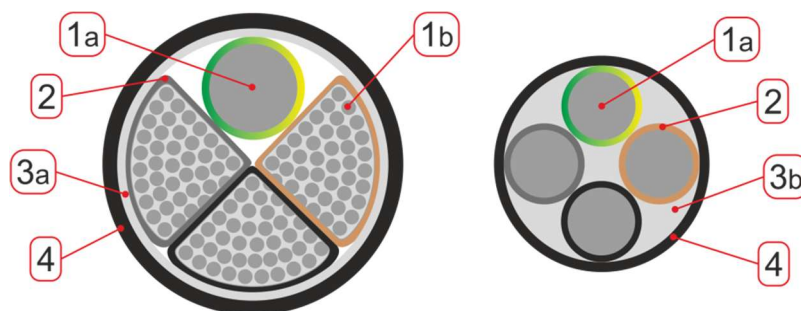
Existuje celá řada konstrukcí silových (napájecích) kabelů, které je možné primárně rozdělit podle napětí, pro které jsou navrhovány.⁵⁵ V této práci jsou konkrétně řešeny možné aplikace vyvíjených materiálů v kabelech pro distribuční soustavu (jen pro nízké a vysoké napětí). Proto jsou i v této příloze uvedeny informace jen k některým NN a VN kabelům použitelným dle platných normativních dokumentů v distribuční soustavě České republiky. Důležité informace o reálně použitelných konstrukcích kabelů je možné získat z podnikových norem energetiky (pro rozvod elektrické energie), jejichž souhrn je uveden v dokument [208]. Např. podniková norma energetiky PNE 33 0000-2 v souvislosti s řadou

⁵³ V normě ČSN 33 0010 je definováno silové zařízení jako „elektrické zařízení sloužící k výrobě, přeměně, přenosu a rozvodu elektrické energie a k její přeměně v práci nebo na jiný druh energie“. Mezi silová zařízení patří tedy také systémy vedení, včetně těch kabelových (používány silové kabely).

⁵⁴ Podle Energetického zákona (Zákona č. 458/2000 Sb.) **je distribuční soustava** „propojený soubor vedení a zařízení o napětí 110 kV, s výjimkou vybraných vedení a zařízení o napětí 110 kV, která jsou součástí přenosové soustavy, a vedení a zařízení o napětí 0,4/0,23 kV, 1,5 kV, 3 kV, 6 kV, 10 kV, 22 kV, 25 kV nebo 35 kV sloužící k zajištění distribuce elektřiny na vymezeném území České republiky, včetně systémů měřicí, ochranné, řídicí, zabezpečovací, informační a telekomunikační techniky včetně elektrických přípojek ve vlastnictví provozovatele distribuční soustavy“.

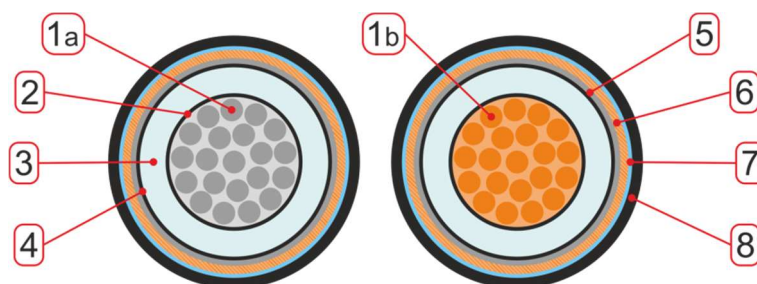
⁵⁵ Dle normy ČSN 330010 (a také dle normy ČSN EN 60038) jsou vymezena zařízení malého napětí, nízkého napětí (NN, nad 50 V a do 1 kV), vysokého napětí (VN, nad 1 kV a menší než 52 kV), velmi vysokého napětí (od 52 kV a menší než 300 kV), zvláště vysokého napětí a ultra vysokého napětí. V mezinárodních normách se napětí nad 1 kV mezi vodiči označuje jako vysoké napětí (*High Voltage* – HV).

Českých technických norem uvádí užitečnou kategorizaci prostor (prostory I až VI) dle působení vnějších vlivů (např. teplota okolí, výskyt vody a sluneční záření). Základní konstrukce v současné době nejčastěji využívaných kabelů pro distribuční soustavu jsou uvedeny v příčném řezu pro NN sítě na Obr. C.1 a pro VN sítě na Obr. C.2. Podrobnější informace o těchto kabelech lze získat z katalogových listů jednoho z výrobců [209-212].



Obr. C.1: Nejběžnější konstrukce kabelů pro rozvody do 1 kV (NN sítě):

1 – hliníkové jádro a) plné kruhové nebo b) lanované segmentové, 2 – žilová izolace (PVC), 3 – výplňová izolace z a) páskového obalu nebo b) výplňové vytlačované hmoty, 4 – plášť (PVC).



Obr. C.2: Nejběžnější konstrukce kabelů pro rozvody od 1 kV do 35 kV (VN sítě):

1 – lanované jádro a) hliníkové nebo b) měděné, 2 – vnitřní polovodiivá vrstva, 3 – žilová izolace (XLPE), 4 – vnější polovodiivá vrstva, 5 – polovodiivá páska blokující vniknutí vody, 6 – měděné stínění, 7 – separační nevodivá páska blokující vniknutí vody (např. PET), 8 – plášť (PVC, PE).

Standardní uváděné VN a NN kabely jsou tvořeny hliníkovým nebo měděným vodičem (*conductor*) označovaným jako jádro a zajišťujícím přenos elektrické energie a dalšími vrstvami, které jádro obklopují. Tyto vrstvy slouží pro ochranu před působením vnějších vlivů na jádro a zároveň pro ochranu okolí před účinky působení elektrického pole. Kovové jádro lze také nazývat žilou a izolaci přímo obklopující žilu (neuvažována polovodiivá vrstva ve VN kabelech) poté žilovou izolací (*insulation*). Vnější vrstvu kabelu představuje plášť (*jacket*), který je první bariérou při kontaktu kabelu s okolím. Při tomto kontaktu může docházet např. k působení chemikálií, vlhkosti, vysoké teploty, plamene a případně i k mechanickému poškození při montáži a provozu. Plášť se někdy označuje také jako *sheat*, přičemž tento název je vhodnější používat jen pro kovové ochranné vrstvy (např. olovené) [199]. U uváděných NN kabelů se čtyřmi žilami je uložení žil zpevněno (zafixováno) výplňovou izolací (*bedding*). Tato izolace může vyplňovat veškerý volný

prostor (výplňová polymerní hmota) mezi žilami opatřenými žilovou izolací nebo může být realizována jen páskou pevně ovinutou okolo žil opatřených žilovou izolací. Mezi další doplňkové vrstvy patří polovodivé vrstvy zajišťující vhodnější rozložení elektrického pole, kovové stínění a např. vrstvy pro snížení rizika ovlivnění funkce kabelu vodou v okolí.

Norma PNE 347625 přehledně shrnuje informace o jednotlivých komponentech zmiňovaných kabelů, přičemž některé informace jsou shrnuty v tomto odstavci. Vnitřní a vnější polovodivá vrstva je vytlačována z polovodivého materiálu s rezistivitou menší než $1 \Omega \cdot \text{m}$ při $23 \text{ }^\circ\text{C}$ a s rezistivitou menší než $10 \Omega \cdot \text{m}$ při $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Mezi jádrem a vnitřní vytlačovanou polovodivou vrstvou a mezi kovovým stíněním a vnější vytlačovanou polovodivou vrstvou může být umístěna (polovodivá) vrstva zabraňující vniknutí vody (šíření vlhkosti), která však musí zajistit také dostatečné elektrické spojení vytlačované polovodivé vrstvy a kovové části kabelu. Stínění se vyrábí z měděných drátů umístěných v určitých rozstupech a z jedné nebo dvou měděných pásek (protispirál). Mezi kovovým stíněním a pláštěm může být umístěna separační vrstva (blokuující vniknutí vody), která nesmí způsobovat korozi kovového stínění. Plášť může být jednovrstvý nebo dvouvrstvý. V normách (např. ČSN IEC 60502-1 a 60502-2) jsou také stanoveny doporučené tloušťky izolačních vrstev pro různé průřezy jader a různá jmenovitá napětí. Například u kabelu dimenzovaného pro jmenovité napětí 6 kV (mezi fázovými vodiči) se pohybuje tloušťka XLPE izolace v intervalu od 2,5 mm do 3,2 mm dle průřezu jádra a v případě kabelu se jmenovitým napětím 30 kV by měla být tloušťka XLPE izolace 8 mm (ČSN IEC 60502-2).

C.2 Polymerní materiály pro silové kabely

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.1, mezi nejčastěji využívané polymerní materiály v kabelovém průmyslu a konkrétně i v oblasti silových kabelů (využívaných v běžných kabelových rozvodech) patří PVC (měkčené) a polyethylen. Kromě PVC a všech typů PE se pro výrobu izolačních vrstev kabelů stále více používají i méně běžné polymery, mezi které patří např. etylen-propylen-dienový kaučuk, polyuretan, PTFE nebo již také zmíněný silikonový kaučuk a EVA [213].⁵⁶ Při výrobě silového kabelu může být pro výrobu více

⁵⁶ Při řešení volby nejvhodnějšího polymerního materiálu pro danou aplikaci (pro konkrétní elektroizolační vrstvu kabelu) je třeba zohlednit také vliv dotyku izolace s dalšími vrstvami kabelu (měděný či hliníkový vodič, stínění atd.) nebo vystavení pláště přímému působení okolního prostředí (UV záření, působení chemických látek v okolí). V případě, že požadované parametry nespĺňuje samotný polymer, tak je možnost využít řady aditiv (podrobně rozvedeno v kapitole 2.2) nebo povrchových úprav. Podrobné informace o polymerních materiálech využívaných v kabelovém průmyslu včetně popisu některých konkrétních polymerních materiálů s aditivy, jejich zpracování a případném síťování uvádí literatura [214, 215].

elektroizolačních vrstev použit jen jeden polymerní materiál nebo se může kombinovat více materiálů. Např. může být vyrobena žilová izolace kabelu z XLPE a plášť z PVC a může být použit i dvouvrstvý (kombinovaný) plášť představující kombinaci vrstvy PE a vrstvy PVC. Kombinovaný kabelový plášť může být vyroben také ze dvou odlišných PE, které se mohou lišit mírou odolnosti vůči ohni (chemickou úpravou, přítomností aditiv).

Minimálně v případě běžných aplikací je stále důležitá i cena používaných materiálů, přičemž výroba XLPE je standardně dražší než výroba PVC [7]. Při porovnávání PVC s polyethylenem (PE, XLPE) z hlediska dielektrických vlastností je vhodné zmínit hlavně fakt, že PVC je polární polymer s řádově vyšším ztrátovým činitelem oproti nepolárnímu polyethylenu.⁵⁷ PVC je však odolnější vůči částečným výbojům než PE a XLPE [198]. Odolnost materiálu vůči částečným výbojům je především u vyšších napěťových úrovní důležitá. Na základě norem (primárně ČSN IEC 60502-1 a 60502-2) lze považovat měření částečných výbojů za nezbytné v případě aplikace XLPE i dalších polymerních materiálů v kabelech se jmenovitým napětím 6 kV (mezi fázovými vodiči) a vyšším. Pro takovéto kabely, konkrétně s XLPE izolací, je dle ČSN IEC 60502-2 vyžadováno, aby při měření částečných výbojů nepřesáhl náboj při 1,73násobku jmenovitého napětí hodnotu 5 pC.⁵⁸

V souvislosti s kabely je vhodné ještě zmínit stále rostoucí snahu zajistit bezpečné odpojení a v některých případech i dlouhodobější zachování funkčnosti elektrotechnických celků i v případě vzniku havarijních stavů. Mezi havarijní stavy lze řadit požár (vzplanutí kabelu), ke kterému může dojít v libovolném prostředí, ale také havarijní stavy ve specifických prostředích (např. únik chladiva v jaderných elektrárnách⁵⁹ či únik žíraviny v chemických závodech). V rámci této práce je řešen z havarijních stavů pouze požár. Vysoká hořlavost některých čistých polymerů (PE) způsobuje při hoření kabelu bouřlivou termo-oxidační reakci doprovázenou tvorbou velkého objemu produktů degradace (plynů).

⁵⁷ V literatuře [198] je při frekvenci 50 Hz uváděn pro PVC $\text{tg}\delta$ v intervalu od 0,08 do 0,1, pro PE je uváděn ztrátový činitel přibližně 0,0003 a pro XLPE dosahuje $\text{tg}\delta$ hodnot 0,0004 až 0,005.

⁵⁸ Podobné požadavky na materiál jsou stanoveny také v PNE 347625, která se věnuje charakterizaci VN kabelů s izolací z XLPE určených pro distribuční sítě do 35 kV. V této normě je zařazeno mezi typové i kusové zkoušky měření částečných výbojů (zkušební napětí dvojnásobkem jmenovitého napětí, kalibrační impulz 5 pC a požadovaná amplituda výbojů maximálně 2 pC).

⁵⁹ Kabely vyvíjené pro použití v jaderných elektrárnách patří mezi kabely s nejvyšší komplexní vyžadovanou odolností (vůči vysokým teplotám, ale také proti vysokým tlakům a ionizujícímu záření). Kabely pro využití primárně přímo v reaktorové budově jaderné elektrárny musí splňovat přísné požadavky a musí být po určitou dobu funkční i při vzniku havarijního stavu. Mezi simulované havarijní stavy patří hlavně stav, kdy dojde k úniku chladiva (chladicí vody) v primárním okruhu elektrárny, který způsobí rychlý nárůst teploty, tlaku a úrovně radiace v prostoru reaktorového kontejnmentu (*Loss Of Coolant Accident*). Specifikace požadavků na kabely pro jaderné elektrárny a příklady konkrétních kabelů jsou uvedeny v [216].

Při hoření kabelu bez jakékoliv retardace hoření dochází k rychlému úniku produktů degradace do okolí a dále až ke kompletní ztrátě elektroizolačních vlastností původních polymerních vrstev. Znehodnocení polymerních vrstev poté obvykle vede k rychlé ztrátě funkčnosti celého kabelu, což je velmi nebezpečné především v budovách. V současné době jsou však stále více používány kabely se zvýšenou požární bezpečností i pro aplikace mimo budovy a postupně se tak stávají standardem v moderních aplikacích.

C.3 Zvyšování odolnosti kabelů vůči hoření

Zvýšení odolnosti kabelů proti hoření jako celku lze realizovat několika způsoby [35]. První způsob představuje výrobu hlavních izolačních vrstev (žilové a plášťové) a případně i výplňové izolace pouze z polymerů (např. PE), které jsou však chemicky modifikovány tak, aby byla zlepšena jejich odolnost vůči ohni. Jedná se o reaktivní retardaci hoření [34]. Takto lze snížit hořlavost např. PE chlorováním a vyrobit tak *chlorovaný polyethylen*⁶⁰.

Dále lze využít již podrobně zmiňovanou aditivní retardaci hoření [34], kdy jsou do polymeru určeného pro výrobu základních elektroizolačních vrstev přidána aditiva (plniva) s oheň retardačními účinky, které s polymerem za běžných podmínek nereagují [18]. Za speciální případy aditivní retardace hoření lze považovat aplikaci intumescentního systému (již zmíněno v kapitole 2.2), který při hoření výrazně zvětšuje svůj objem, nebo systému, který se při hoření slinuje (spéká). Systémy, které se při hoření (vystavení vysoké teplotě) samovolně slinují, jsou běžně nazývané také jako keramizující (*ceramifiable*) a vznikají obvykle spojením vhodného polymeru (silikonový kaučuk, EVA), anorganického plniva (slída, montmorillonite, kaolin) a tavidla (skleněný prach, polyfosfát amonný) [220]. Do keramizující směsi mohou být přidána i další aditiva (např. ATH), která by měla zajistit lepší oheň retardaci při nižších teplotách [220]. Mezi reálné možnosti přípravy keramizujícího polymerního materiálu patří rovněž spojení jen silikonového kaučuku (polydimethylsiloxan) a slídy [221]. V literatuře [35] se lze dočíst více informací o reálném příkladu retardace hoření kompletního řešení kabelu s žilovou izolací vyrobenou z materiálu na bázi silikonového kaučuku, který při hoření keramizuje a vytváří pevnou ochrannou strukturu jednotlivých vodičů. V článku [222] je popisován keramizující materiál na základě silikonového kaučuku, který začleňuje i HNT.

⁶⁰ *Chlorovaný polyethylen* patří mezi termoplasty, které jsou v kabelovém průmyslu stále reálně využitelné a lze jej nalézt ve výrobním programu několika významných výrobců polymerů, např. Dow [217] a Showa Denko [218]. Užité vlastnosti chlorovaného polyethylenu se liší v závislosti na úrovni realizované chlorace (četnost výskytu atomů chlóru nahrazujících některé atomy vodíku v polymerních řetězcích). Podrobné informace o chlorování uvádí např. kniha [219].

Třetí principiálně odlišný způsob retardace hoření kabelu představuje začlenění dalších vrstev s vysokou tepelnou odolností a minimální produkcí nebezpečných látek při hoření. Tyto vrstvy mohou být reprezentovány nátěry, povlaky nebo ovinutím určitého kabelového prvku (vodiče, žilové izolace) speciální páskou a jedná se o tzv. povrchové (bariérové) retardéry umístěné ve struktuře kabelu v průběhu jeho výroby. Konkrétní případ začlenění ohni odolné bariéry uvádí literatura [35], kde je popsáno použití skloslídové pásky a také tkaniny ze skleněných vláken. Pro speciální aplikace, pro které není dostatečné využití jen jednoho způsobu retardace hoření, lze využít kombinaci zmíněných způsobů zajištění co největší odolnosti kabelu vůči ohni (např. kombinace použití aditiva s oheň retardačními účinky a vrstvy s vysokou tepelnou odolností).

Zvýšenou požární bezpečnost zajišťuje často plášť vyrobený z materiálu označovaného zkratkou HFFR (*Halogen Free Flame Retardant*), z kterého může být vyrobena i výplňová hmota (mezi kovovým stíněním a pláštěm). Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.1, tak HFFR materiál může být vyroben z kopolymeru ethylen-vinylacetátu, polyethylenu a minerálního plniva. Použitým minerálním plnivem je ATH nebo případně MDH. Dle [8] je možné dosáhnout obsahu plniva až 65 % a materiál s označením HFFR lze považovat za kompozit s polymerní maticí s významným podílem částicového plniva s oheň retardačním účinkem. Informace o ATH a MDH jako o retardérech hoření uvádí také kapitola 2.2.2.

Již zmíněné ATH a MDH představují v kabelovém průmyslu velmi často využívaná cenově dostupná anorganická plniva s funkcí retardéru hoření. Jedná se o hydroxidy, které retardují hoření polymerních materiálů primárně na základě podobného mechanismu rozkladu, který má však pro oba hydroxidy svoje specifika. V případě hydroxidu hlinitého dochází k endotermnímu rozkladu na oxid hlinitý a vodu v teplotním intervalu přibližně od 200 °C do 310 °C [223]. Hydroxid hořečnatý se endotermně rozkládá na oxid hořečnatý a vodu v teplotním intervalu od 340 °C do 440 °C [223]. Voda vznikající při rozkladu se uvolňuje do okolí jako pára zředňující plynné produkty hoření a omezující přístup kyslíku k povrchu hořící vrstvy polymerního materiálu. V případě využití MDH se také uvádí, že může docházet k chemickým reakcím mezi MDH a polymerem (např. EVA), jehož řetězce jsou zakončeny bočními reaktivními skupinami [223]. Tyto reakce představují síťování struktury vedoucí k vytvoření tepelně stabilní zuhelnatělé vrstvy na povrchu polymerního materiálu při hoření [223]. Jak již bylo uvedeno výše, při navrhování polymerních materiálů pro kabelový průmysl se využívají vysoké úrovně plnění hydroxidy (řádově desítky hmotnostních procent), což výrazně ovlivňuje užité vlastnosti vytvořeného

kompozitu oproti čistému polymeru. Vhodnou velikostí částic, jejich povrchovou úpravou a zajištěním optimální dispergace je však možné zmírnit negativní dopady plnění, např. dle knihy [223] je pro začlenění ATH i MDH vhodné připravit částice s průměrem cca 1 μm a s povrchovou úpravou mastnými kyselinami (kyselinou stearovou) nebo deriváty silanu. Produkty rozkladu ATH i MDH nemají korozivní účinek, jsou netoxické a u běžných polymerních materiálů pro kabelový průmysl zajišťuje ATH i MDH významné zvýšení kyslíkového čísla. V souvislosti s řešenou problematikou kompozitů s polyethylenovou maticí je možné potvrdit efekt zvýšení kyslíkového čísla PE po přidání MDH např. experimentem v článku [224]. Dle tohoto článku je pro čistý PE kyslíkové číslo 19,5 % a pro PE s 35% podílem MDH je kyslíkové číslo 28 %.

C.4 Zkoušky odolnosti kabelů vůči ohni

V praxi jsou všechny vyvíjené kabely před využitím v praxi podrobovány řadě normovaných zkoušek, mezi které patří také zkoušky odolnosti vůči ohni.⁶¹ Při zkouškách odolnosti vůči ohni jsou jednotlivé kabely, kabelové svazky či kabely umístěné v nosných systémech vystaveny působení plamene, který na kabel působí v určité délce, vzdálenosti a směru (horizontální či vertikální šíření plamene). Podrobnosti o těchto zkouškách jsou uvedeny např. v literatuře [35, 225, 226]. O důležitosti testování kabelů při požáru vypovídá vysoký počet technických norem zaměřených na tuto problematiku a např. také skutečnost, že v rámci třídění českých technických norem existuje celá skupina norem (třídící znak 34 71) zabývajících se vodiči a kabely v podmínkách požáru.

Při hodnocení chování materiálů při požáru je klíčovým parametrem rychlost uvolňování tepla (*Heat Release Rate*). Rychlost uvolňování tepla je parametr se základní jednotkou J/s (odpovídá odvozená jednotka W), který charakterizuje časovou závislost uvolňování tepla v průběhu rozvoje požáru [227]. Na základě znalosti tohoto parametru pro daný materiál (výrobek) lze vyjádřit míru hořlavosti a predikovat požární nebezpečí. Kromě rychlosti uvolňování tepla se lze často setkat také s parametrem udávajícím celkové teplo uvolněné během celého procesu hoření (*Total Heat Release*), který lze stanovit jako

⁶¹ Např. V normě ČSN 347010-82 je uveden komplexní přehled zkušebních metod využitelných při zkoušení silových kabelů. Standardně prováděné zkoušky jsou dle zmiňované normy rozděleny na neelektrické zkoušky (např. odolnost vůči mechanickému namáhání), elektrické zkoušky (měření ztrátového činitele, izolačního odporu či částečných výbojů), zkoušky požárního provedení a dlouhodobé zkoušky zahrnující zkoušky tepelné odolnosti. Zkouškami požárního provedení kabelů jsou dle normy zkoušky šíření plamene, mezi které patří např. zkouška vertikálního šíření plamene na vertikálně namontovaných svazcích kabelů (specifikace v normě ČSN EN 60332), zkoušky emise kouře prováděné např. v souladu s normou ČSN EN 61034 a zkoušky emise toxických plynů.

plochu pod křivkou rychlosti uvolňování tepla v čase [227]. Na základě hodnoty celkového uvolněného tepla, a i dle dalších parametrů, lze materiály (primárně však pro stavebnictví) rozdělit do jednotlivých skupin (tříd reakce na oheň) dle normy ČSN EN 13501-1. Pro určování rychlosti uvolňování tepla z analyzovaného vzorku se v současnosti nejčastěji používá kónická kalorimetrie (*cone calorimeter method*), jejíž princip je podrobně popsán normou ISO 5660-1 a stručněji je v češtině shrnut v knize [223]. Rychlost uvolňování tepla může být také vztažena na plochu (*Heat Release Rate per unit area*, jednotka W/m^2). Pro polymerní materiály s HNT jsou publikovány výsledky kónické kalorimetrie v článku [89], kde je uvedeno, že při intenzitě zářiče 50 kW/m^2 se zjištěná maximální hodnota rychlosti uvolňování tepla pro PE blíží 1000 kW/m^2 a pro PE se 40% podílem HNT tato hodnota jen mírně překračuje 400 kW/m^2 .

Kromě kónické kalorimetrie (pro zjištění rychlosti uvolňování tepla) je při hodnocení odolnosti materiálu vůči ohni standardně prováděna také zkouška hořlavosti označovaná UL 94, která je definovaná stejnojmenným standardem. Tento standard uvádí informace o zkouškách hoření ve svislé a vodorovné poloze (*Vertical and Horizontal Burning Tests*) a definuje konkrétní kritéria pro splnění zkoušek a případně pro přiřazení určitého stupně hořlavosti testovanému materiálu. Např. pro hořlavost ve svislé poloze existují stupně V-0 (nejodolnější materiál), V-1 a V-2. Klasifikace materiálů se provádí primárně na základě dob dohořívání po zapálení vzorků a na základě chování při odkapávání vzorků. Obsahu standardu UL 94 odpovídá text normy ČSN EN 60695-11-10 a zestručněné informace o daných zkouškách uvádí např. [228, 229].

D Vybrané diagnostické techniky a příprava vzorků

Tato příloha představuje doplnění informací o diagnostických technikách, konkrétních přístrojích a o přípravě vzorků využitých při realizaci experimentů. Nejdříve jsou uvedeny informace týkající se infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací používané pro analýzu chemické struktury látek z hlediska přítomných chemických vazeb. Následují informace o vybraných termických analýzách určených pro hodnocení chování materiálů při řízeném ohřevu a chlazení v definované atmosféře. Dále jsou uvedeny informace, které se týkají použitých technik hodnocení dielektrických vlastností a mechanických vlastností (popis zkoušky pevnosti v tahu) materiálů. Poslední část přílohy se věnuje popisu přípravy vzorků z práškového plniva pro potřeby infračervené spektroskopie a BDS.

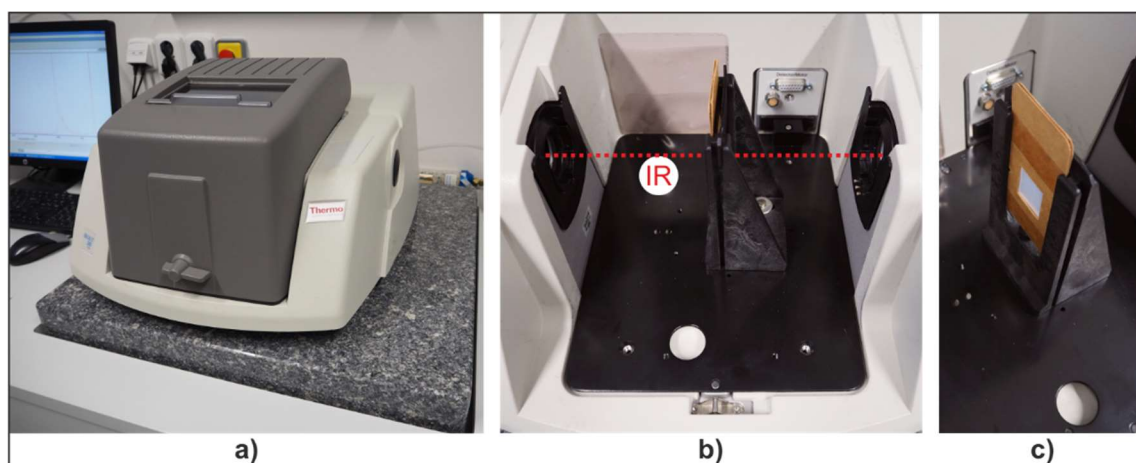
D.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie je diagnostická technika založená na principu využívajícím molekulové vibrace vznikající v analyzovaném materiálu. Jednotlivé typy vibrací určitých atomů (vytvářejících molekuly) probíhají vždy s konkrétní frekvencí. V případě, kdy je tato frekvence shodná s některou frekvencí IR záření dopadajícího na testovaný materiál, dochází k pohlcení záření o této frekvenci [98]. Toto pohlcení se projeví změnou intenzity záření dopadajícího na detektor. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací je nejrozšířenější typ vibrační spektroskopie. Díky využití Fourierovy transformace je možné zaznamenávat odezvu materiálu pro všechny využívané frekvence (vlnočty) současně. Takovéto současné zobrazení je možné realizovat díky použití tzv. Michelsonova interferometru, jehož výstupem je interferogram, který je konvertován pomocí Fourierovy transformace na spektrogram (infračervené spektrum) [141]. Takto získané spektrum se označuje jako základní (*single beam*) spektrum, které nese informace nejen o chemickém složení měřeného vzorku, ale také o pozadí měření (vliv okolní atmosféry a případně také přístroje) a jedná se o záznam nedefinované intenzity infračerveného záření v závislosti na vlnočtu [142]. V přístroji dochází následně k oddělení spektra pozadí (detekovaného též samostatně) a zobrazení spektrogramu ideálně pouze pro měřený materiál. Důležitým parametrem je rozlišení (v cm^{-1}), které definuje, jak dobře je přístroj schopný oddělit jednotlivé blízké vrcholy (projevy vibrací) ve spektrogramu [142].

Výsledný spektrogram je pro zvýšení odstupu signálu od šumu skládán z několika základních spekter (skenů), kdy vyšší počet skenů odpovídá delšímu času zaznamenávání IR záření detektorem [142]. Výpočtem poměru hodnoty intenzity IR záření (o určité

frekvenci) měřené při umístění vzorku do snímacího zařízení a intenzity naměřené při snímání pouze pozadí lze zobrazit ve výsledném spektrogramu na vertikální ose transmitanci. Transmitance při pohlcení záření vzorkem klesá (při úplné absorpci je transmitance nulová). Často se místo transmitance vynáší ve spektrogramu absorbance, která představuje dekadický logaritmus reciproké transmitance [98]. Jednotka absorbance je standardně pouze relativní, tedy např. *arbitrary unit*. Podrobné představení infračervené spektroskopie a informace o jednotlivých komponentech spektrometru (např. o zdroji a detektoru IR záření či interferometru) poskytuje literatura [140-142].

V rámci experimentu byl využíván přístroj Nicolet 380 od výrobce Thermo Scientific, který je konstruován jak pro měření v transmisním režimu (prostup IR záření skrz vzorek k detektoru), tak pro měření v režimu zeslabené úplné reflektance (násobný úplný odraz záření na rozhraní vzorku a speciálního krystalu v přípravku pro tento režim měření) [98]. Snímky spektrometru připraveného pro měření v transmisním režimu uvádí Obr. D.1.



Obr. D.1: Infračervený spektrometr Nicolet 380: a) celkový pohled na aparaturu při měření, b) vnitřní prostor s přípravkem pro měření v transmisním režimu, c) detail umístění vzorku v přípravku (IR – přibližná dráha diagnostického svazku infračerveného záření).

D.2 Termické analýzy

Termické analýzy lze obecně definovat jako materiállové analýzy umožňující přesné hodnocení chování materiálů při řízené změně teploty v definované atmosféře.⁶² Předmětem termických analýz je např. určování změny hmotnosti a energetické bilance vzorku, jeho tepelné roztažnosti nebo odezvy na specifické mechanické namáhání. Také

⁶² Konkrétní definice termických analýz vznikaly, byly rozšiřovány a dále modifikovány postupně v průběhu vývoje termických analýz. V současné době tak existuje řada mírně odlišných definic, uvedených například v literatuře [102, 230, 231]. O sjednocení používaných definic a další terminologie se zasazuje např. mezinárodní organizace *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*, která se již od roku 1965 zabývá komplexním řešením problematiky termických analýz.

při hodnocení teplotní závislosti dielektrických vlastností (viz níže) se v principu používá termických analýz [230]. Konkrétní parametr měřený aparaturou navrženou pro určitou termickou analýzu je zaznamenáván současně s proměnnou teplotou a časem [231].

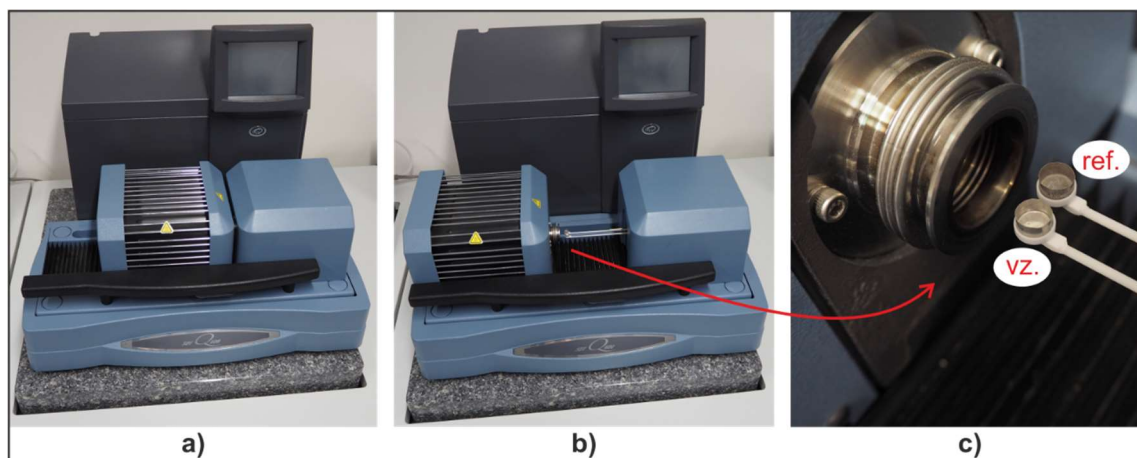
Oproti počátkům využívání termických analýz [231] je v současné době definováno výrazně více měřicích metod zařazených mezi termické analýzy (dle [230] celkem třináct). V rámci praktické části práce je využíváno měření založené na současném sledování energetické bilance a změny hmotnosti vzorku v průběhu analýzy. Konkrétně se jedná o využití simultánní termické analýzy. Využití STA je výhodné proto, že současným vyhodnocováním energetické bilance a změn hmotnosti při řízené změně teploty lze popsat mnohem komplexněji procesy (chemické reakce) probíhající ve vzorku testovaného materiálu, než když by byly využity obě metody samostatně (nebo jen jedna z nich).

Metoda samostatného sledování energetické bilance, kterou implementuje STA, je nazývána diferenční skenovací kalorimetrie (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*). DSC funguje na principu monitorování energie (tepelného toku) dodávané vzorku v závislosti na teplotě nebo čase při nastaveném teplotním programu v definované atmosféře [232]. Hodnocený parametr je tepelný tok q (běžně *heat flow*), jehož základní jednotka je W či $W \cdot g^{-1}$ a o jehož významu a určení pojednává literatura [98, 232, 233]. Konkrétně využívaná technika DSC je založena na porovnávání energie přijímané a uvolňované měřeným vzorkem (vzorek analyzovaného materiálu umístěný ve speciální kelímku) oproti referenčnímu vzorku (prázdný kelímek). K uvolňování energie z měřeného vzorku dochází při exotermní reakci (např. oxidaci) a při přijímání energie probíhá endotermní reakce (např. tavení) [98].⁶³ Metodou sledování pouze změny hmotnosti měřeného vzorku při teplotním programu je termogravimetrie (TG, *Thermogravimetry*). Jedná se o metodu, která představuje velmi přesné vážení vzorku v prostoru vyhřívané píčky. Při změně teploty vzorku lze zaznamenat změnu hmotnosti způsobenou dehydratací, odpařováním těkavých látek, oxidací, dekompozicí či dalšími chemickými ději [98].

Již v kap. 5.3.2 zmíněný analyzátor SDT Q600 umožňuje analýzy vzorků v teplotním rozsahu od laboratorní teploty až do 1500 °C. V případě provedených analýz se počáteční

⁶³ Z naměřeného průběhu tepelného toku lze odlišit detekované děje (reakce) s exotermním charakterem od dějů s endotermním charakterem na základě toho, zda jsou hodnoty tepelného toku při daném nastavení zobrazovány jako kladné nebo jako záporné. V případě nastavení režimu určování tepelného toku „Exo up“ (využit v předkládané disertační práci) jsou hodnoty tepelného toku pro exotermní děje kladné.

teplota pohybovala v intervalu od 22 °C do 26 °C. Umístění vzorku v pícce (na vahadle) je horizontální (viz Obr. D.2) a lze analyzovat vzorek o hmotnosti do 200 mg.



Obr. D.2: Analyzátor SDT Q600 pro provádění simultánní termické analýzy: a) celkový pohled na analyzátor připravený k měření, b) celkový pohled na analyzátor s otevřenou pískou, c) detail vahadel s platinovými kelímky (ref. – referenční kelímek, vz. – kelímek pro umístění vzorku).

D.3 Měření vnitřní rezistivity a polarizačních indexů

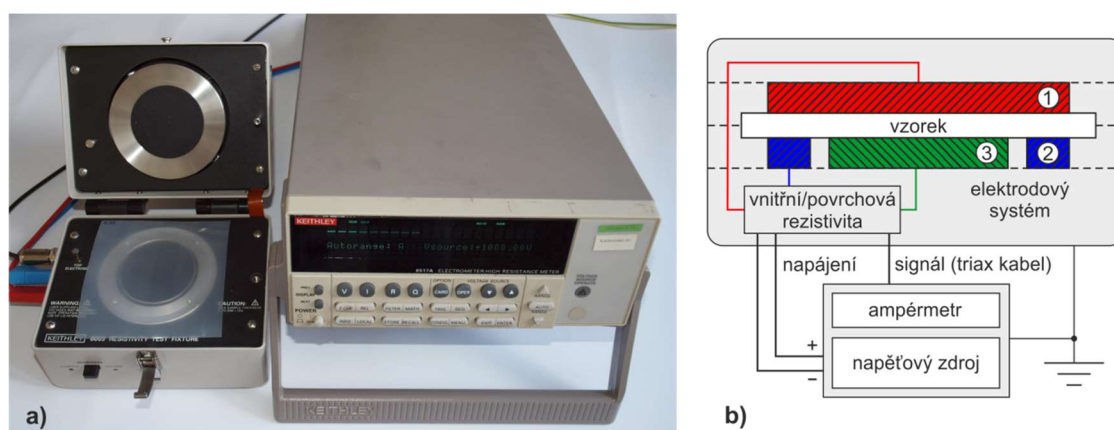
Časová závislost proudu protékajícího měřeným vzorkem se získává pomocí měřicí aparatury skládající se z přípravku pro měření vnitřní a povrchové rezistivity (výrobce Keithley, typ 8009) s tříelektrodovým systémem a z elektrometru (výrobce Keithley, typ 6517A) připojeného pomocí měřicí karty k počítači. Použitý elektrometr je využit jako napěťový zdroj (napětí maximálně 1000 V) a přesný ampérmetr pro měření malých proudů (v intervalu od 1 fA do 20 mA). Pro měření se volí měřicí napětí podle normy ČSN IEC 93 (využito napětí 1000 V) a zaznamenávají se hodnoty proudu v každé sekundě po dobu 100 minut. Přepínačem vnitřní/povrchová rezistivita na přípravku s elektrodovým systémem je zvoleno měření vnitřní rezistivity, tedy takové propojení elektrod elektrodového systému, při kterém je připojeným ampérmetrem měřen proud mezi horní kruhovou nechráněnou (napěťovou) elektrodou a spodní kruhovou chráněnou (*guarded*, také měrnou) elektrodou. Spodní prstencová elektroda je při měření vnitřní rezistivity využita jako ochranná [97]. Sestavu elektrometru a přípravku s elektrodovým systémem ukazuje Obr. D.3.

Hodnota standardně udávané vnitřní rezistivity $\rho_v(100)$ se stanovuje z hodnoty proudu $I_{(100)}$ ve sté minutě, kdy lze pro testované materiály považovat měřený proud za ustálený (detailněji specifikováno v normě ČSN IEC 93). Hodnota vnitřní rezistivity ρ_v testovaného vzorku v libovolném čase se stanoví z proudu $I_{(t)}$ procházejícího vzorkem v daném čase t na základě výpočtového vztahu (d.1).

$$\rho_V(t) = \frac{22,9 \cdot U}{d \cdot I(t)} \quad (\Omega \cdot \text{cm}), \quad (\text{d.1})$$

kde I (A) je proud procházející vzorkem, U (V) je měřicí napětí, d (cm) je průměrná tloušťka měřeného vzorku a hodnota 22,9 představuje konstantu elektrodového systému (efektivní plocha chráněné elektrody v cm^2) [234].

Z časového průběhu proudu procházejícího vzorkem v zapojení pro měření vnitřní rezistivity lze určit také polarizační indexy, které představují poměr proudů procházejících vzorkem v daných časových intervalech (PI_1 a PI_{10} definováno v kapitole 5.3.3).



Obr. D.3: Elektrometr spojený s přípravkem s elektrodovým systémem: a) snímek sestavy se vzorkem polymerní fólie v otevřeném elektrodovém systému, b) názorné schéma propojení částí sestavy (měření vnitřní rezistivity: 1 – nechráněná elektroda, 2 – ochranná elektroda, 3 – chráněná elektroda).

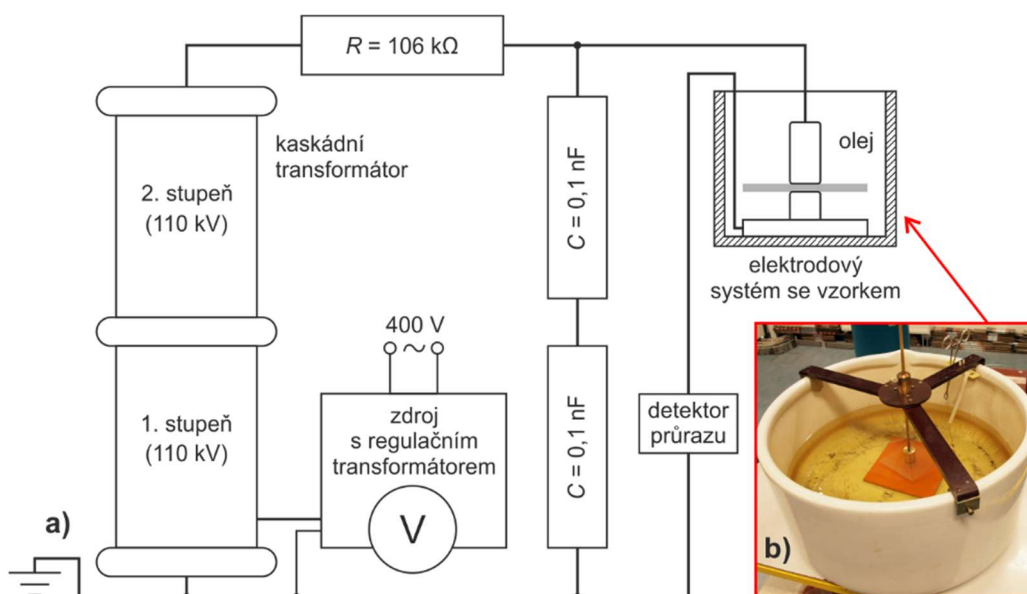
D.4 Měření elektrické pevnosti

Elektrická pevnost E_p je stanovována při zkoušce střídavým napětím ($f = 50$ Hz) jako poměr hodnoty průrazného napětí U_p a tloušťky vzorku d . Pro měření je využit laboratorní systém skládající se z vysokonapěťové části umístěné v chráněném prostoru, napájecí jednotky (výrobce HighVolt, typ LM30) s regulačním transformátorem a ovládací jednotky (výrobce HighVolt, typ SM4). Vysokonapěťová část (kromě elektrodového systému také výrobce HighVolt) je tvořena kaskádou dvou válcových olejových transformátorů (typ PEOI 10/110, jmenovité výstupní napětí 110 kV a jmenovitý výstupní výkon 10 kVA) připojených přes výkonový rezistor s odporem $106 \text{ k}\Omega$ a dvojici sériově spojených uzemněných kondenzátorů (každý s kapacitou $0,1 \text{ nF}$) k elektrodovému systému. Schéma celé pospané sestavy je uvedeno na následujícím Obr. D.4a.

Pro testování polymerních materiálů zpracovaných do podoby tenkých fólií je použit elektrodový systém tvořený vrchní (napájenou) a spodní (uzemněnou) válcovou elektrodou o průměru 25 mm (elektrody se stejným průměrem pro zkoušení desek a archů dle ČSN

EN 60243-1), mezi které je umístěn vzorek. Hrany elektrod jsou zaobleny a elektrody přiléhají ke vzorku válcovou plochou o průměru přibližně 20 mm. Elektrodotový systém s vloženým vzorkem je ponořen v nádobě s minerálním (transformátorovým) olejem (viz Obr. D.4b) charakterizovaným v normě ČSN EN 60296. Použití oleje zajišťuje vyšší elektrickou pevnost okolí a minimalizuje vznik povrchových výbojů u testovaného vzorku.

Hodnoty změřeného průrazného napětí jsou zaznamenávány automaticky díky použití detektoru průrazu (uzemnění), z kterého dostane ovládací jednotka informaci o průrazu. Při průrazu dosaženou přesnou hodnotu U_p tak lze odečíst přímo z displeje ovládací jednotky.



Obr. D.4: Obvod pro měření elektrické pevnosti včetně použitého elektrodotového systému: a) schéma zapojení, b) snímek použitého elektrodotového systému s vloženým vzorkem v nádobě s olejem.

D.5 Širokopásmová dielektrická spektroskopie

Širokopásmová dielektrická spektroskopie je komplexní diagnostická metoda, která umožňuje kombinovat několik měřících technik pro získání co nejpřesnějších informací o chování materiálu v elektrickém poli v co nejširším frekvenčním rozsahu. Dle [235] je ve frekvenčním rozsahu od 10^{-6} Hz do 10^{11} Hz při vyhodnocování naměřených komplexních hodnot napětí (primárně napětí a proudu) řešena rovnice (d.2) [235], která vychází ze základního principu impedanční spektroskopie podrobně popsané např. v [235, 236].

$$Z_S^*(\omega) = \frac{U_S^*(\omega)}{I_S^*(\omega)} = R \cdot \left(\frac{U_1^*}{U_2^*} - 1 \right) \quad (\Omega), \quad (\text{d.2})$$

kde Z_S^* (Ω) představuje komplexní impedanci měřeného vzorku, U_S^* (V) je napětí na měřeném vzorku, I_S^* (A) je proud procházející vzorkem, U_1^* a U_2^* jsou napětí využívaná

pro další výpočty, ω ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) je úhlová rychlost a R (Ω) je odpor rezistoru v obvodu pro konverzi proudu na napětí [235].

Při analyzování elektroizolačních materiálů se konkrétně realizuje měření materiálů s impedancí značně vyšší, než jakou vykazují použité vodiče a části elektrodového systému. V takovém případě lze využít dvou vodičové zapojení elektrodového systému a elektrodový systém lze realizovat jako základní deskový kondenzátor.

Pro elektrodový systém v podobě deskového kondenzátoru lze relativně jednoduše stanovit jeho kapacitu. Při vyplnění kondenzátoru pouze vakuem se stanovuje kapacita C_0 (F) a vložením měřeného vzorku mezi elektrody dochází ke zvýšení kapacity a měří se kapacita C_x . Pro hodnocení elektroizolačních materiálů a možnost porovnání jejich chování v elektrickém poli je využíván důležitý parametr nazývaný komplexní relativní permitivita ε^* (-). Relativní permitivita je v ideálním případě (pro homogenní materiály) nezávislá na rozměrech měřeného vzorku a závislá na frekvenci a teplotně. Souvislost komplexní impedance definované vztahem (d.2), kapacit a ε^* uvádí vztahy (d.3) a (d.4) [235].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad (-), \quad (\text{d.3})$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot Z^*(\omega) \cdot C_0} \quad (-), \quad (\text{d.4})$$

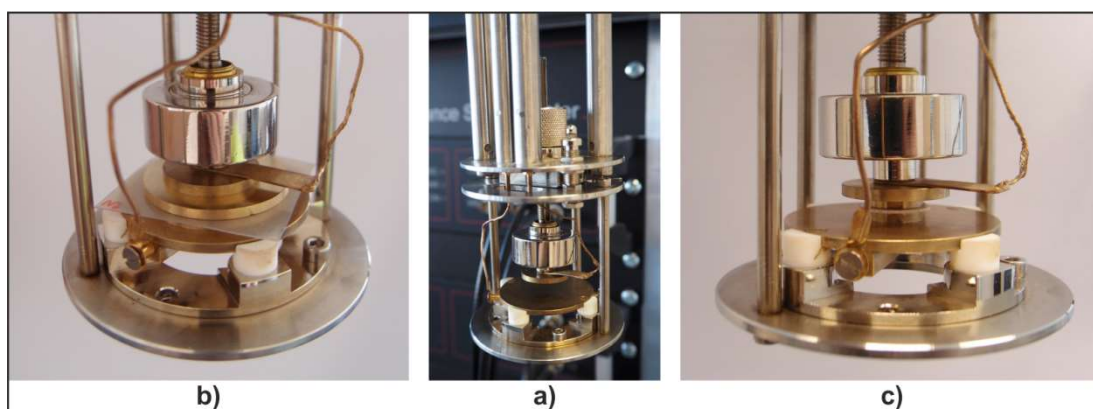
kde ε' (-) je reálná složka a ε'' (-) je imaginární složka komplexní relativní permitivity a i (-) je imaginární číslo. Reálnou složku komplexní permitivity je možné chápat jako charakteristiku kapacity měřeného materiálu a imaginární složka komplexní permitivity je mírou dielektrických ztrát vznikajících působením (střídavého) elektrického pole [97]. Kromě samotných hodnot ε' a ε'' je především v technické praxi často využíván také poměr ε'' ku ε' nazývaný ztrátový činitel $\text{tg}\delta$.

BDS prováděná v rámci této práce je realizována pomocí měřicí aparatury (výrobce Novocontrol Technologies), jejíž hlavní částí je samotná základní diagnostická jednotka (typ Alpha-A), neboli *mainframe*, obsahující analyzátor frekvenční odezvy (*Frequency Response Analyzer*) s generátorem sinusového signálu. Měření je možné provádět ve frekvenčním rozsahu od 3 μHz do 40 MHz [237]. Základní jednotka s analyzátozem frekvenční odezvy (podrobný popis v [236, 237]) je připojena k aktivnímu elektrodovému

systému (typ ZGS). Přesné nastavování teploty při měření umožňuje systém automatické regulace teploty, který je součástí aparatury. Fotografie této aparatury jsou na Obr. D.5.



Obr. D.5: Širokopásmová dielektrická spektroskopie – aparatura se základní jednotkou Novocontrol Alpha-A: a) pohled na celou měřicí aparaturu, b) detail elektrodového systému zasunutého v kryostatu při měření, c) pohled na celý aktivní elektrodový systém.



Obr. D.6: Detail části aktivního elektrodového systému (cela s elektrodami): a) bez vzorku, b) s vloženou polymerní fólií, c) s vloženou peletou z práškového plniva.

Aktivní elektrodový systém se skládá z cely pro umístění testovaného vzorku (*sample cell*), nosné konstrukce (pro stlačení vzorku mezi elektrodami, vyvedení vodičů z elektrod

atd.) a z rozhraní, které zajišťuje potřebnou úpravu signálu mezi základní jednotkou a elektrodami s vloženým vzorkem. Cela pro umístění vzorku je tvořena primárně dvěma paralelními válcovými elektrodami, kdy spodní elektroda je pevně spojena s nosnou konstrukcí a horní elektroda je pomocí šroubu přibližována ke spodní elektrodě. Cela je vybavena termočlánekem (Pt100) pro sledování skutečné teploty v okolí vzorku (pod spodní elektrodou). Celu je možné umístit do komory kryostatu (typ BDS 1100), který je součástí systému regulace teploty (*Quatro cryosystem*). Detail cely s elektrodami je na Obr. D.6.

Systém regulace teploty je založen na proudění dusíkových par s definovanou teplotou. Pára vzniká ohříváním tekutého dusíku v Dewarově nádobě a obtéká testovaný vzorek umístěný v tepelně izolované komoře kryostatu. Teplota v kryostatu se může díky regulaci teploty dusíkových par pohybovat v rozmezí od $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Více informací o systému pro regulaci teploty i dalších částech měřicí aparatury viz [238].

D.6 Mechanická zkouška pevnosti v tahu

Za klíčovou zkoušku při zjišťování mechanické odolnosti testovaných materiálů byla (s ohledem na plánované využití pro izolační vrstvy kabelů) vybrána normovaná zkouška pevnosti v tahu. Jedná se o zkoušku prováděnou dle ČSN EN ISO 527-1 a určenou ke zjišťování pevnostních charakteristik v tahu primárně u plastů. V průběhu zkoušky se zaznamenává deformační křivka, která představuje v základu závislost působící síly na změně délky měřeného úseku vzorku upnutého v čelistech dle Obr. D.7c. Deformační křivka nazývaná též pracovní diagram (*stress-strain diagram*) zkoušky pevnosti v tahu představuje standardně také závislost smluvního jmenovitého napětí (podíl proměnné síly a počátečního průřezu vzorku) na poměrném prodloužení (podíl změny délky měřeného úseku vzorku a počáteční délky tohoto úseku vzorku). Mezi důležité parametry charakterizující materiál z hlediska pevnosti v tahu patří dle ČSN EN ISO 527-1 pevnost v tahu (mez pevnosti), která se stanovuje jako poměr maximální síly dosažené v průběhu zkoušky a počátečního průřezu vzorku.

Další běžně hodnocenou pevnostní charakteristikou je modul pružnosti v tahu (Youngův modul), který se dle normy ČSN EN ISO 527-1 stanovuje buď jako sečna, nebo jako směrnice regresní přímky (získané metodou nejmenších čtverců) určitého počátečního úseku deformační křivky. Tento určitý úsek deformační křivky (standardně úsek křivky mezi poměrným prodloužením 0,05 % a 0,25 %) by měl být ideálně lineární a představovat tak přímou úměru deformace na mechanickém napětí. V tomto případě dochází v materiálu

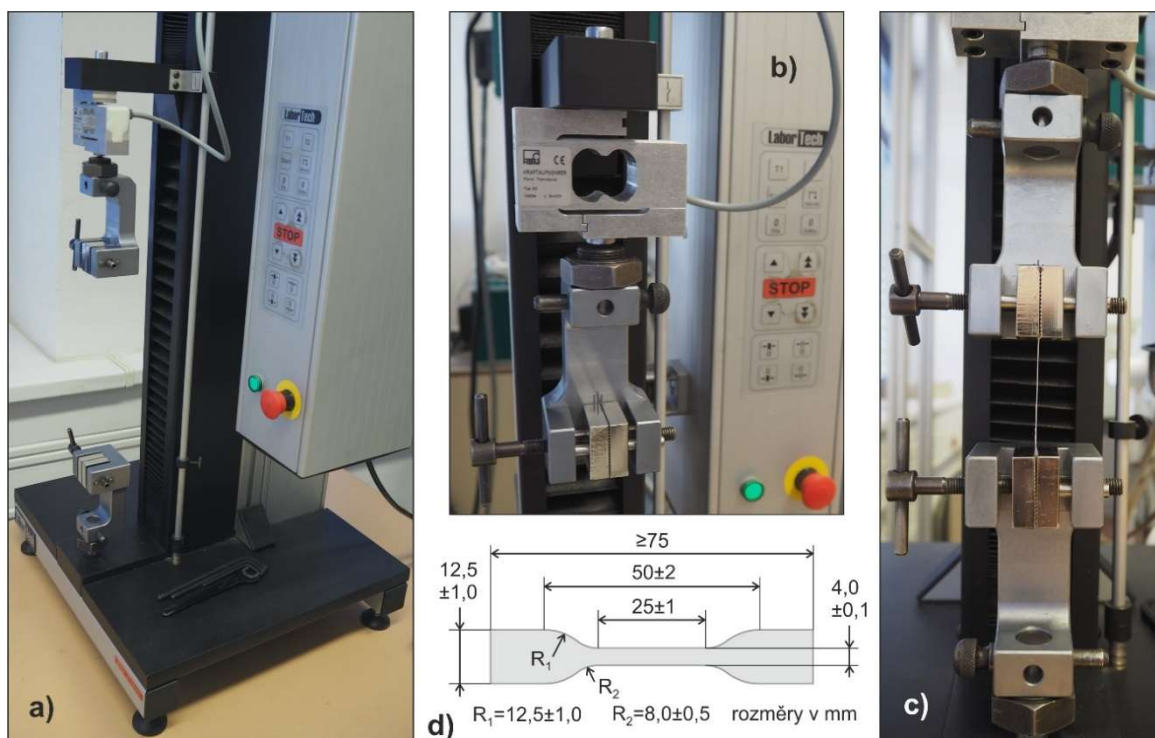
pouze k pružné (elastické) deformaci a platí tak Hookův zákon [14]. Modul pružnosti v tahu (*elastic modulus*) lze stanovit i dalšími postupy (postupy použitelné přímo pro PE uvedeny v [151]). V rámci této práce však nebyl modul pružnosti v tahu vyhodnocován, protože s dostupným přístrojovým vybavením (zkušební stroj bez průtahoměru) není reálné přesně sledovat prodloužení pouze zúžené části testovaného vzorku (typ 5A zmíněný výše v kapitole 5.3.4 a schematicky znázorněný na Obr. D.7d). Dále je problematické přesně definovat předpětí (nastavena síla 2 N) a skutečný počátek prodlužování velmi tenkého vzorku (průměrná tloušťka cca 0,3 mm) z nulové polohy v počátečním úseku deformačních křivek při osazení stroje danými čelistmi (viz Obr. D.7 a Obr. D.8). Přímou normu ČSN EN ISO 527-1 uvádí, že je technicky obtížné určit modul pružnosti u malých zkušebních těles (vzorku), mezi které se řadí i vzorek typu 5A.

V předkládané práci byly za klíčové zvoleny charakteristiky meze kluzu (ϵ_y a σ_y) a stavu při přetržení (ϵ_b a σ_b) testovaného vzorku, které jsou méně závislé na počátku tahové zkoušky. Jak již bylo uvedeno v kapitole 5.3.4, tak mez kluzu byla v rámci této práce definována jedním bodem (*yield point*) deformační křivky, který se nachází v maximu prvního vrcholu této křivky (lokální a v některých případech také globální maximum mechanického napětí v průběhu zkoušky). Jedná se o jeden ze standardních způsobů definování meze kluzu dle [151]. Měření poměrného prodloužení na mezi kluzu na základě měření vzdáleností čelistí místo měření jen určité části vzorku průtahoměrem (extenzometrem) je podle literatury [151] akceptovatelné.⁶⁴ Hodnota σ_b odpovídá v případě testovaných typů PE hodnotě pevnosti v tahu. V případě některých materiálů s vyšším podílem HNT je hodnota pevnosti v tahu srovnatelná s hodnotou σ_y .

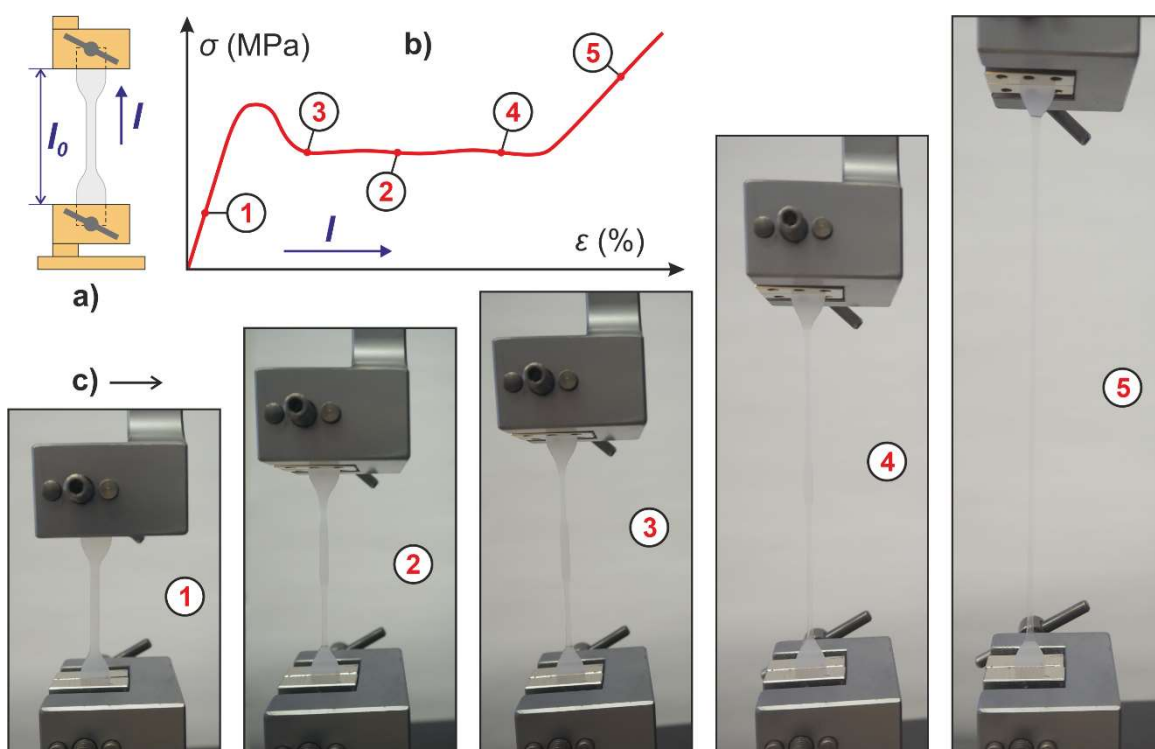
Již zmiňovaný univerzální zkušební stroj pro provádění mechanických zkoušek (v tahu, tlaku či ohybu) LabTest 3.030 (na Obr. D.7a) navržený pro maximální sílu 3 kN (osazen tenzometrem pro maximální sílu 1 kN znázorněným na Obr. D.7b) umožňuje přesné automatické odečítání pouze vzdálenosti čelistí l . Před tahovou zkouškou jsou nastaveny čelisti na vzdálenost 50 mm (optimální průměrná počáteční vzdálenost l_0 mezi čelistmi pro typ vzorku 5A dle ČSN EN ISO 527-2), do čelistí je upnut testovaný vzorek dle Obr. D.7c a v ovládacím softwaru je vynulována měřená vzdálenost. Následně probíhá tahová zkouška a je zaznamenáváno prodloužení vzorku mezi čelistmi. Pro konkrétní vzdálenost

⁶⁴ Poměrné prodloužení stanovované na základě tahové zkoušky bez použití průtahoměru se dle ČSN EN ISO 527-1 nazývá jmenovitým poměrným prodloužením a za počáteční měřenou délku zkušební vzorku se považuje upínací vzdálenost mezi čelistmi. Zvětšením počáteční měřené délky vzorku je v případě jmenovitého poměrného prodloužení zvětšení upínací vzdálenosti mezi čelistmi od začátku zkoušky.

čelistí, která je lineárně zvyšována, je v intervalu 20 ms zaznamenávána síla měřená tenzometrem. Při zkoušce je vzorek vystaven jednoosému namáhání ve vertikálním směru.



Obr. D.7: Obrazová dokumentace ke zkoušce pevnosti v tahu: a) celkové zobrazení zkušebního stroje, b) detail tenzometru s horními čelistmi, c) detail reálného uchycení vzorku v čelistech, d) náčrt zkušební vzorku typu 5A dle ČSN EN ISO 527-2.

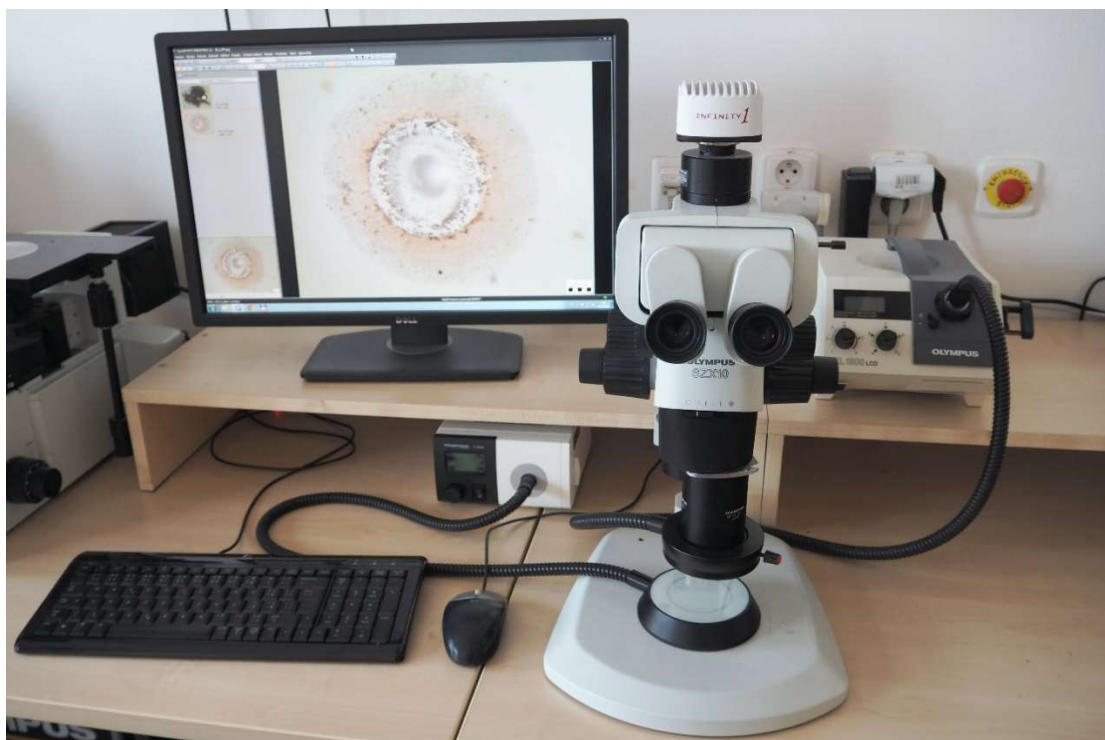


Obr. D.8: Grafické podklady k vybrané tahové zkoušce: a) obecné uchycení vzorku v čelistech, b) přibližný průběh tahové zkoušky pro vzorek materiálu LD1 v pracovním diagramu, c) fotografie z průběhu zkoušky ve vybraných bodech pracovního diagramu (číselné označení 1 až 5).

Na výše uvedeném Obr. D.8 je uveden idealizovaný pracovní diagram tahové zkoušky (rozšířena oblast od počátku zkoušky do meze kluzu) pro vzorek materiálu LD1. V daném pracovním diagramu je vyznačeno několik bodů, pro které jsou uvedeny snímky reálných stavů, v kterých se vzorek nachází v průběhu zkoušky.

D.7 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie představuje jednu ze základních zobrazovacích technik. Zvětšení sledovaného objektu, kterého lze při použití mikroskopu dosáhnout, je dáno použitou optickou soustavou. Celkovou optickou dráhu mikroskopu představuje soustava čoček objektivu, těla mikroskopu a připojené kamery. Při sledování vzorků v této práci byl využit již v kapitole 5.3.5 zmíněný mikroskop Olympus SZX10 (viz Obr. D.9). Při pořizování prezentovaných snímků byly využity objektivy DFPL2X-4 (pracovní vzdálenost 33,5 mm a zvětšení 12,6krát až 126krát) a DFPL0.75X-4 (pracovní vzdálenost 116 mm a zvětšení 4,7krát až 47,3krát). Pro spodní osvit hodnocených vzorků byla použita lampa Photonic F3000 a pro horní osvit vzorků lampa Olympus KL 1500 LCD (3000 K).



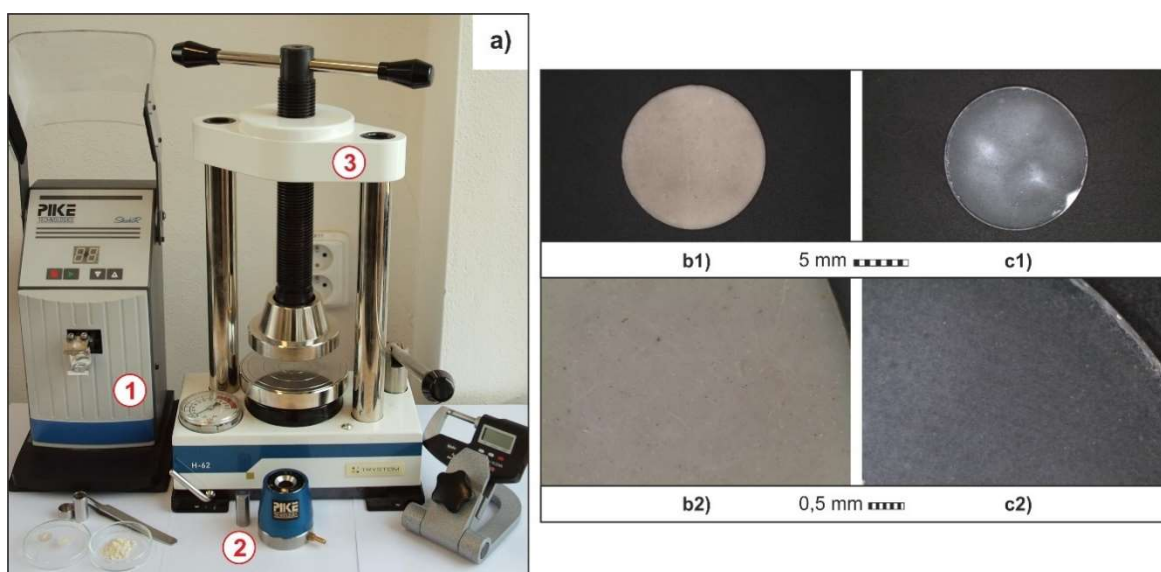
Obr. D.9: Pracoviště optické mikroskopie s mikroskopem Olympus SZX10.

D.8 Příprava pelety z práškového plniva

V případě měření samotného práškového plniva Dragonite HP bylo třeba pro potřeby měření FTIR a BDS připravit z prášku pelety. Jak již bylo zmíněno v kapitole 5.3, tak

pelety pro měření dielektrických vlastností jsou tvořeny pouze plnivem a jejich hmotnost činí 200 ± 1 mg. Pro potřeby infračervené spektroskopie v transmisním režimu je kvůli umožnění prostupu infračerveného paprsku vzorkem a získání měřitelných hodnot absorpce nutné připravit pelety tvořené primárně bromidem draselným (materiál plně propustný pro využití IR záření) a jen minimálním množstvím analyzovaného plniva. Na základě řady předchozích měření bylo stanoveno, že optimální je připravit pro potřeby infračervené spektroskopie peletu ze 180 ± 1 mg KBr a $1,9 \pm 0,1$ mg Dragonitu HP. Pro vážení materiálů byla použita digitální váha Radweg XA 52/2X (maximální zatížení 52 g a přesnost 0,01 mg). Odlišnost barvy i struktury pelet pro BDS a infračervenou spektroskopii naznačuje srovnání Obr. D.10b a Obr. D.10c.

Především pelety pro FTIR by měly být co nejvíce homogenní, čehož lze dosáhnout promícháním plniva s práškem KBr pomocí vibračního míchacího zařízení ShakIR (výrobce PIKE Technologies) [239]. Prášek pro přípravu pelety byl pomocí zařízení ShakIR míchán po dobu 15 s v lahvičce z nerezové oceli, v které je společně s práškem umístěna nerezová kulička. Poté byl prášek vsypán do přípravku umožňujícího slisování prášku do pelety o průměru 13 mm při sníženém tlaku (výrobce PIKE Technologies) [239]. V průběhu lisování je z vnitřního prostoru lisovacího přípravku vývěvou odsáván vzduch. Lisovací přípravek je vložen mezi lisovací desky hydraulického lisu H-62 (výrobce Trystom) navrženého pro maximální sílu 80 kN. Taková síla odpovídá u pelet o průměru 13 mm tlaku cca 600 MPa. Při přípravě pelet pro FTIR byla využita síla 80 kN a pro BDS byla využita síla 45 kN. Vybavení pro přípravu pelet (kromě váhy) prezentuje Obr. D.10a.



Obr. D.10: Obrazová dokumentace k přípravě pelet: a) vybavení potřebné pro přípravu pelet z práškového plniva (1 – vibrační zařízení, 2 – lisovací přípravek, 3 – hydraulický lis), b) mikroskopické snímky pelety pro BDS, c) mikroskopické snímky pelety pro FTIR.

E Doplnující informace k experimentům stárnutí

Příloha E uvádí doplňující informace, které se týkají experimentu stárnutí zrychleného působením intenzivního UV záření a následně experimentu zrychleného tepelného stárnutí. Informace se týkají postupu navržení optimálního experimentu, využitého přístrojového vybavení, přípravy vzorků a také plánování časové náročnosti navrženého experimentů. Vzhledem ke snaze efektivně využít zařízení, které umožňuje zrychlené stárnutí materiálů (horkovzdušná sušárna a zařízení pro expozici vzorků UV zářením), je proveden rozbor optimálního rozmístění vzorků v prostorech v daných zařízeních pro vzorky určených.

E.1 Experiment stárnutí zrychleného intenzivním UV zářením

Pro provedení experimentu stárnutí intenzivním UV zářením bylo využito zařízení, které bylo vyrobeno přímo na Katedře technologií a měření. Toto zařízení (viz Obr. E.1) se skládá ze spodní základové části a z víka, ve kterém se nachází zdroj UV záření, veškerá potřebná elektroinstalace a koncový spínač zajišťující zapnutí zdroje UV záření až po zavření zařízení. Ve spodní části jsou umístěny dvě podložky s rozměry 23 × 23 cm pro umístění vzorků materiálů. Zdroj UV záření reprezentují tři trubčové fluorescenční lampy s označením TL20W/12 RS SLV/25 od výrobce Philips, které generují UVB záření hlavně v rozsahu λ od 290 nm do 320 nm s výkonovým maximem při 302 nm [162]. Použité fluorescenční lampy vypadají obdobně jako běžné osvětlovací zářivkové trubice, ale nevyužívají standardní luminofor. Využívané zařízení pro expozici vzorků UV zářením nelze považovat za normovaný zdroj záření (dle ČSN EN ISO 4892-3) ale pouze za experimentální zařízení pro laboratorní testování v rámci základního výzkumu.



Obr. E.1: Otevřené zařízení pro expozici vzorků UV zářením (spodní díl s podložkami pro umístění vzorků a horní díl s UV zářivkami).

Experiment zrychleného stárnutí bylo potřeba koncipovat tak, aby působení UV záření byly vystaveny vzorky potřebné pro všechny analýzy a měření realizované shodně jako pro materiály ve stavu krátce po jejich výrobě (v dodaném stavu). Aby bylo možné výsledky měření získané pro materiály exponované UV zářením relevantně porovnat s výsledky pro materiály v dodaném stavu, tak bylo potřeba nechat zrychleně stárnout shodné typy vzorků a stejné počty těchto vzorků. Souhrn informací o potřebných vzorcích uvádí Tab. E.1.

Tab. E.1: Souhrn informací o vzorcích jednoho materiálu připravených pro stárnutí UV zářením.

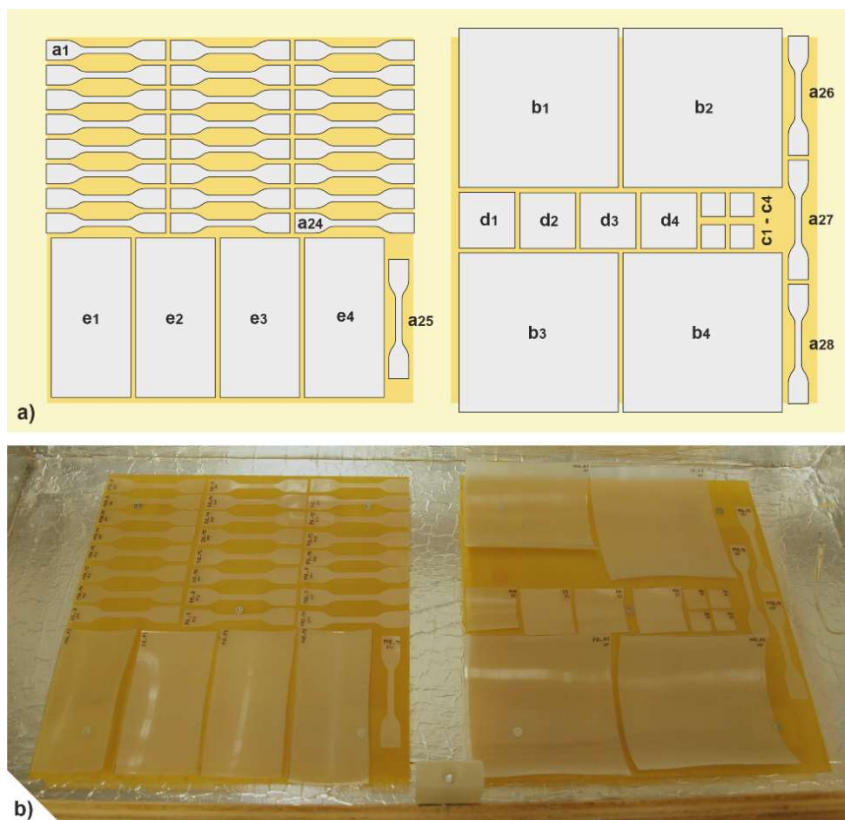
označení vzorku	počet kusů	tvar vzorku	rozměry (mm)	určení daného typu vzorku
a	21	lopaticka	typ 5A (dle ISO 527-2)	mechanické tahové zkoušky
b	9	čtverec	100 × 100	určování ρ_v , PI a E_p
c	3	čtverec	15 × 15	STA (vyseknuty vzorky o hmotnosti $9,0 \pm 0,2$ mg)
d	3	čtverec	35 × 35	FTIR, BDS
e	3	obdélník	100 × 50	rezerva pro další měření

Velikost podložek pro umístění vzorků v zařízení pro expozici vzorků UV zářením je omezená a pro provedení experimentu při efektivním využití tohoto zařízení je třeba věnovat pozornost vhodnému postupu ozařování a rozmístění vzorků. Při navrhování optimálního rozmístění vzorků se ukázalo, že nejvhodnější bude odebírat vždy všechny vzorky umístěné v zařízení najednou a využít dvě schémata rozmístění vzorků. Navržený postup ozařování vzorků shrnuje Tab. E.2. Co se týče schémat rozmístění vzorků, tak první využitě schéma je znázorněno na Obr. E.2 a druhé schéma poté na Obr. E.3. Vzhledem k plánování odběrů při třech časech stárnutí bylo nutné umístit vzorky do zařízení pro expozici vzorků UV zářením celkem dvanáctkrát.

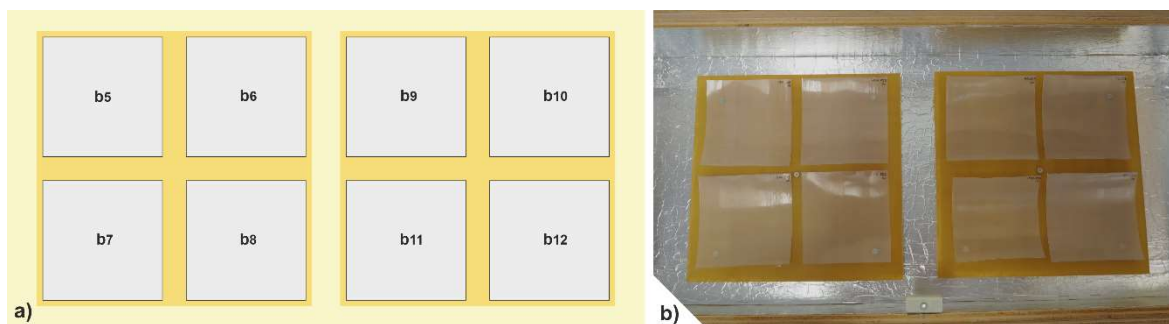
Celková doba provozu zdroje UV záření byla 1200 h, přičemž dle výrobce udávaná životnost použitých trubcových lamp je 1000 h [162]. Před zahájením experimentu byly umístěny do zařízení pro expozici vzorků nové trubcové lampy a byly provozovány až do konce experimentu. Možná minimální změna parametrů UV záření v průběhu experimentu byla zanedbána. Teplota prostoru, v kterém byly umístěny vzorky byla v průběhu celého experimentu monitorována a nepřesáhla 45 °C. Teplota se tak pohybovala v intervalu běžných provozních teplot a byla tak jako další degradační faktor zanedbána.

Tab. E.2: Souhrn informací o navrženém experimentu stárnutí zrychleného působením UV záření.

č. skupiny vzorků (odběry)	specifikace skupiny vzorků	počet materiálů v dané skupině	počty vzorků pro určité měření v dané skupině				
			mechanické tahové zkoušky	určování ρ_v , PI a E_p	STA	FTIR, BDS	rezerva pro další měření
1	50 h (1. část)	4	28	4	4	4	4
2	50 h (2. část)	4	28	4	4	4	4
3	50 h (3. část)	8	-	8	-	-	-
4	50 h (4. část)	8	-	8	-	-	-
5	100 h (1. část)	4	28	4	4	4	4
6	100 h (2. část)	4	28	4	4	4	4
7	100 h (3. část)	8	-	8	-	-	-
8	100 h (4. část)	8	-	8	-	-	-
9	150 h (1. část)	4	28	4	4	4	4
10	150 h (2. část)	4	28	4	4	4	4
11	150 h (3. část)	8	-	8	-	-	-
12	150 h (4. část)	8	-	8	-	-	-
Celkové počty vzorků			168	72	24	24	24



Obr. E.2: Rozložení 1. skupiny vzorků čtyř materiálů pro jeden čas stárnutí v ozařovacím zařízení: a) schéma plánovaného rozmístění vzorků, b) fotografie reálného rozmístění vzorků.



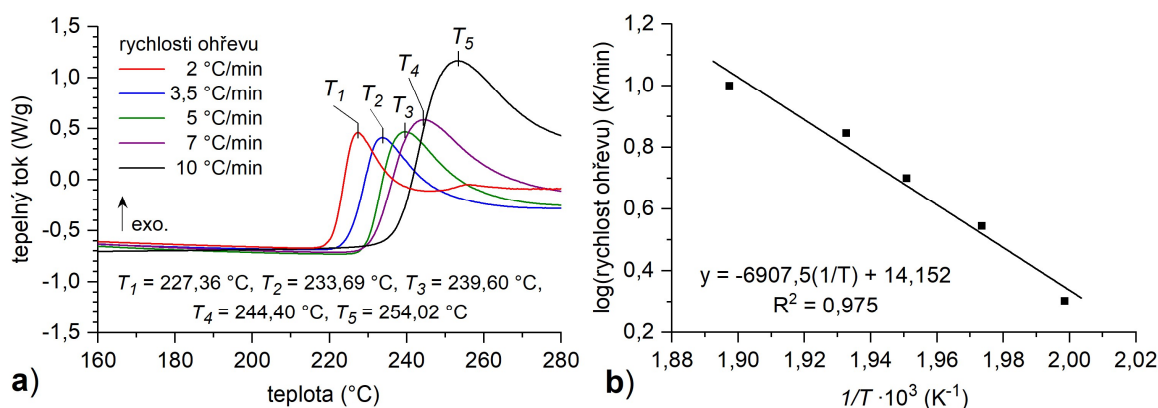
Obr. E.3: Rozložení 3. skupiny vzorků osmi materiálů pro jeden čas stárnutí v ozařovacím zařízení:
a) schéma plánovaného rozmístění vzorků, b) fotografie reálného rozmístění vzorků.

E.2 Experiment tepelného stárnutí

Experiment zrychleného tepelného stárnutí byl navržen na základě Arrheniovy teorie, kdy pro výpočet času zrychleného stárnutí (při zvýšené teplotě 95 °C) odpovídajícího času přirozeného stárnutí při provozní teplotě (uvažována teplota 50 °C) byla použita rovnice (3) uvedená již v kapitole 2.6. Na základě této rovnice lze přepočítat čas stárnutí při jedné teplotě na čas stárnutí při jiné teplotě, přičemž v případě stárnutí akcelerovaného jen tepelným působením by měly být dopady stárnutí v určitém omezeném teplotním intervalu velmi podobné. Pro výpočet pomocí této rovnice bylo potřeba zjistit co nejpřesnější hodnotu aktivační energie prvního termo-oxidačního děje, při kterém začíná probíhat uvažovaná degradace materiálu.

Aktivační energie byla stanovena experimentálně podle standardu ASTM E 698-05. Princip stanovení aktivační energie je v tomto případě založen na aplikaci metody Flynn-Wall-Ozawa, která je kompletně definována v článku [240]. Výpočet aktivační energie byl proveden na základě měření pomocí STA (standardně využíváno DSC), kdy byly hodnoceny jen průběhy tepelného toku do teploty 300 °C pro pět odlišných rychlostí ohřevu (*heating rate*). Dle ASTM standardu se používají minimálně čtyři rychlosti ohřevu ležící se v intervalu od 1 do 10 K/min. Konkrétně použité rychlosti ohřevu jsou 2; 3,5; 5; 7 a 10 °C/min. Výsledná E_a se následně vypočítá jako součin konstanty -2,18, molární plynové konstanty (v jednotkách $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) a směrnice regresní přímky aproximující (metodou nejmenších čtverců) body dané rychlostmi ohřevu a příslušnými teplotami, při kterých je dosaženo maxima tepelného toku prvního exotermního děje. Termogramy pro využití rychlosti ohřevu v omezeném teplotním intervalu uvádí Obr. E.4a. Na Obr. E.4b je poté graf závislosti dekadických logaritmu rychlosti ohřevu a reciproké termodynamické teploty, který se standardně nazývá také Arrheniův graf. Směrnice zobrazené regresní

přímky má číselnou hodnotu $-6907,5$ a z hodnoty koeficientu determinace ($R^2 = 0,975$) je patrná dostatečná shoda výsledků měření s provedenou aproximací. Stanovená aktivační energie je poté $125777 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, přičemž tato hodnota přibližně odpovídá E_a stanovené shodnou metodou v článku [129] pro síťovaný PE.



Obr. E.4: Grafické výstupy pro stanovení aktivační energie: a) části záznamů tepelného toku při pěti rychlostech ohřevu s vyznačenými významnými teplotami, b) Arrheniův graf s definicí regresní přímky.

Při znalosti uvažované provozní teploty (50 °C), zvýšené teploty zrychleného stárnutí (95 °C), minimální uvažované životnosti testovaných materiálů (35 let) a aktivační energie ($125,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) použitého PE je již možné stanovit přibližnou dobu zrychleného stárnutí. Tato doba vypočítaná z rovnice (3), viz kapitola 2.6, vychází přibližně 982 h.

Pro provedení experimentu zrychleného tepelného stárnutí byla využita horkovzdušná sušárna (výrobce Memmert, typ SF75Plus). Jedná se o sušárnu s příkonem 2500 W umožňující vyhřívat vnitřní prostor do teploty 250 °C . Při provozu sušárny lze využít nucený oběh vzduchu díky zabudovanému ventilátoru (možnost regulace rychlosti otáčení) a přívod vzduchu z okolí díky regulační klapce (možnost regulace úrovně otevření) [241]. Použitou sušárnu s částí testovaných vzorků vyobrazuje Obr. E.5.

Vzhledem k omezenému vnitřnímu objemu dostupné horkovzdušné sušárny a nutnosti zajistit dostatečné rozestupy mezi vzorky pro jejich rovnoměrné prohřívání bylo potřeba rozdělit vzorky vystavované zvýšené teplotě do několika skupin. Na základě optimalizačních testů byly vzorky rozděleny do tří skupin. Po umístění jedné skupiny vzorků v sušárně byly postupně odebírány určité počty vzorků, viz Tab. E.4, v jednotlivých časech stárnutí (pět průběžných a závěrečný odběr). Veškeré vzorky byly v sušárně zavěšeny na kovových háčcích, aby mohly být ze všech stran rovnoměrně obtékány vzduchem. Celková doba provozu horkovzdušné sušárny byla 3000 h .



Obr. E.5: Fotodokumentace přípravy a umístění vzorků v horkovzdušné sušárně: a) horkovzdušná sušárna s částí testovaných vzorků, b) vzorky připravené v transportních obalech, c) vybrané vzorky před umístěním do sušárny, d) detail zavěšení vzorků s rozměry 3,5 × 3,5 cm.

Tab. E.3 uvádí souhrn důležitých informací o jednotlivých typech vzorků v závislosti na měřeních, pro která jsou určeny. Tato tabulka uvádí také počty vzorků jednoho materiálu, které byly v rámci experimentu testovány. Detailní specifikaci experimentu zrychleného tepleného stárnutí uvádí Tab. E.4 včetně celkových počtů vzorků vystavených zvýšené teplotě. Pro všechny tyto vzorky byla realizována příslušná měření a analýzy a je tak patrné, že i při zvoleném relativně nízkém počtu odběrů a nízké četnosti měření je experiment poměrně rozsáhlý a časově náročný.

Tab. E.3: Souhrn informací o vzorcích jednoho materiálu připravených pro tepelné stárnutí.

označení vzorku	počet kusů	tvar vzorku	rozměry (mm)	určení daného typu vzorku
a	42	lopaticka	typ 5A (dle ISO 527-2)	mechanické tahové zkoušky
b	18	čtverec	100 × 100	určování ρ_v , PI a E_p
d	12	čtverec	35 × 35	FTIR, STA, BDS

Tab. E.4: Souhrn informací o navrženém experimentu tepelného stárnutí.

1. skupina vzorků (1. plnění sušárny)			počet materiálů ve skupině	počty odebraných vzorků pro měření		
č. odběru	čas do dalšího odběru (h)	celkový čas stárnutí (h)		mechanické tahové zkoušky	určování ρ_v , PI a E_p	FTIR, STA, BDS
1	50	50	8	56	-	16
2	50	100		56	-	16
3	100	150		56	-	16
4	150	250		56	-	16
5	600	400		56	-	16
6	-	1000		56	-	16
2. skupina vzorků (2. plnění sušárny)			4	-	12	-
7	50	50		-	12	-
8	50	100		-	12	-
9	100	150		-	12	-
10	150	250		-	12	-
11	600	400		-	12	-
12	-	1000	-	12	-	
3. skupina vzorků (3. plnění sušárny)			4	-	12	-
13	50	50		-	12	-
14	50	100		-	12	-
15	100	150		-	12	-
16	150	250		-	12	-
17	600	400		-	12	-
18	-	1000	-	12	-	
Celkové počty vzorků				336	144	96

F Doplnění výsledků realizovaných měření a analýz

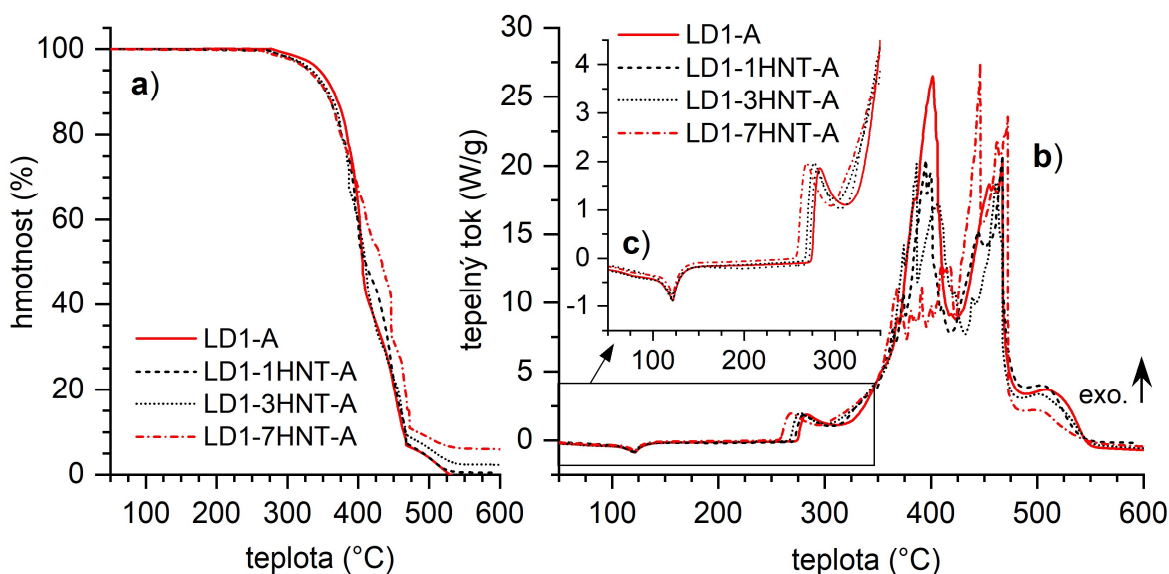
Tato příloha uvádí všechny výsledky měření a analýz, jejichž umístění v hlavní části práce nebylo nezbytně nutné. Zároveň se ale jedná o výsledky, které je vhodné z hlediska kompletnosti v práci alespoň zmínit. V hlavní části práce jsou prezentovány výsledky měření (konkrétní parametry) hlavně pomocí grafů. Tato příloha poté uvádí tabulky s hodnotami, které jsou v hlavní části práce interpretovány pomocí grafů. V některých případech jsou zde uvedené i grafy, z kterých jsou naopak v hlavní části disertační práce vybrány jen důležité hodnoty sledovaných parametrů (např. výsledky termických analýz).

F.1 Doplnění výsledků charakterizace materiálů v dodaném stavu

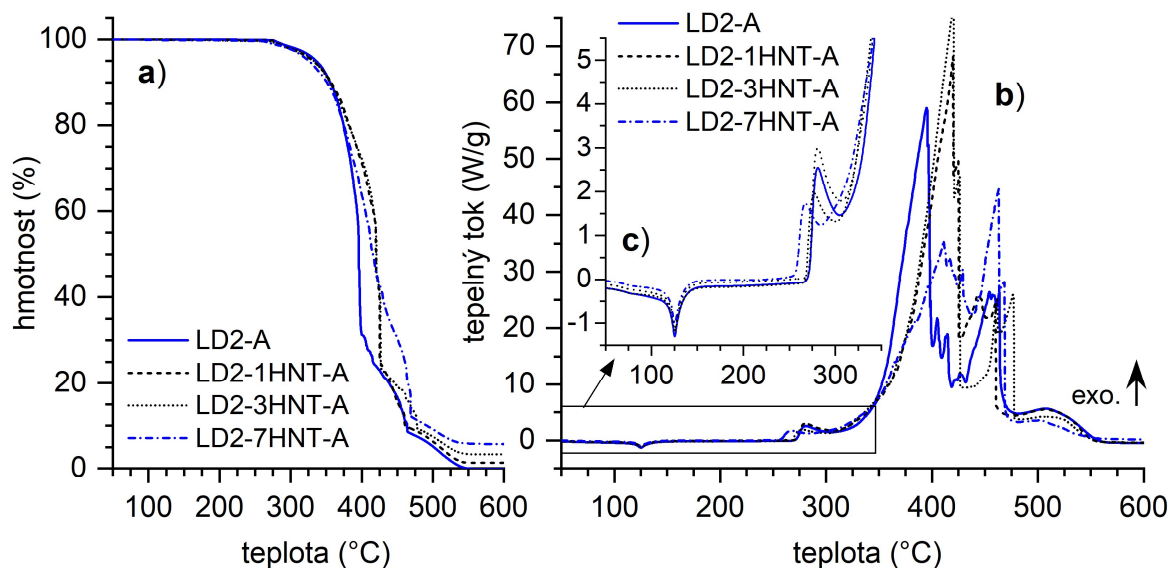
Následující tabulky a grafy představují doplnění výsledků charakterizace polymerních materiálů uskutečněných v časovém intervalu krátce po jejich výrobě, tedy ve stavu, kdy ještě není uvažováno působení degradačních faktorů. Pro postačující charakterizaci již není nutné doplnit spektrogramy pro všechny materiály, ale je potřeba doplnit výsledky měření termických, dielektrických a mechanických vlastností pro materiály se směsí dalších aditiv.

Určování termických vlastností

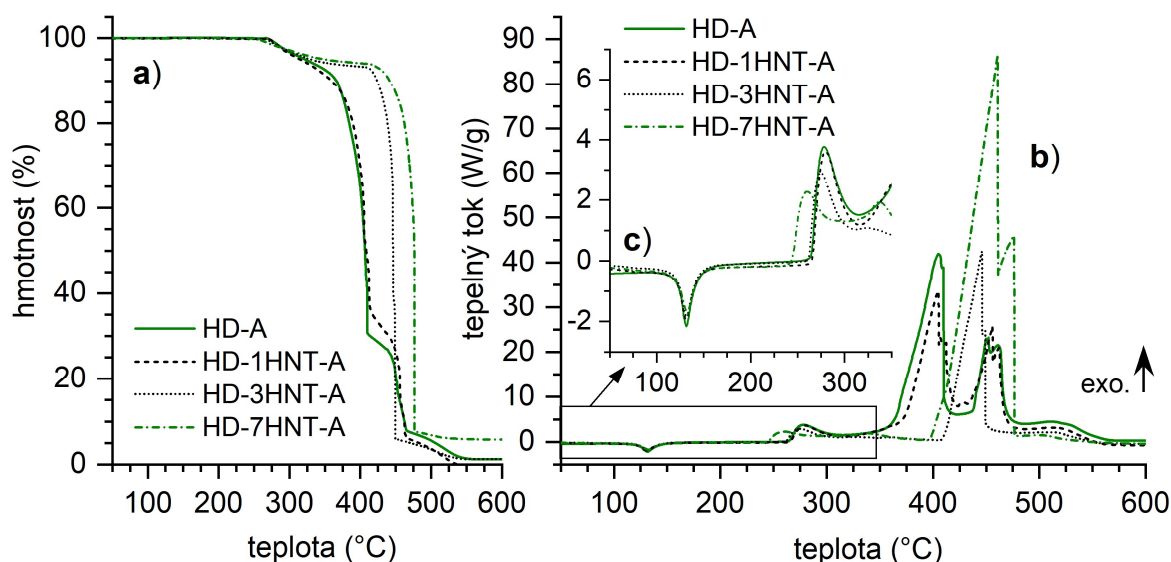
Doplnění výsledků termických analýz představují následující Obr. F.1 až Obr. F.3, na kterých jsou uvedeny průběhy změny hmotnosti a tepelného toku zaznamenané při realizovaných analýzách pro materiály s přidavkem směsi dalších aditiv. Zde uvedené termogramy doplňují termogramy na Obr. 6.9 až Obr. 6.11 v hlavním textu práce.



Obr. F.1: Termogramy pro materiály na bázi LD1 s přidavkem směsi dalších aditiv: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.



Obr. F.2: Termogramy pro materiály na bázi LD2 s přidavkem směsi dalších aditiv: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.



Obr. F.3: Termogramy pro materiály na bázi HD s přidavkem směsi dalších aditiv: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.

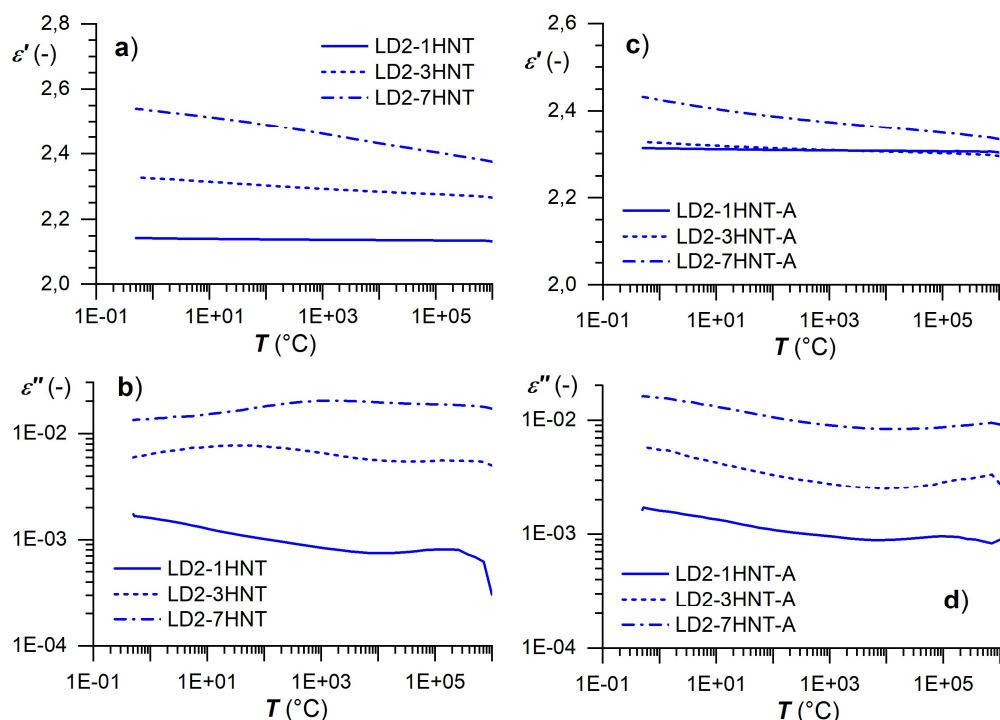
Určování dielektrických vlastností

V rámci doplnění výsledků měření dielektrických vlastností je uvedena Tab. F.1 s hodnotami vnitřní rezistivity a elektrické pevnosti (střední hodnoty se směrodatnými odchylkami a variační koeficienty). Dále následují grafické výstupy z analýz realizovaných pomocí BDS. Obr. F.4 a Obr. F.5 uvádí frekvenční závislosti reálné a imaginární složky relativní permitivity pro materiály LD2-1HNT, LD2-3HNT a LD2-7HNT pro teplotu 30 °C (běžná provozní teplota, při níž nejsou patrné polarizační děje) a pro teplotu -50 °C, při které je u všech uvedených materiálu patrný polarizační přechod p_2 . Následně uvedené

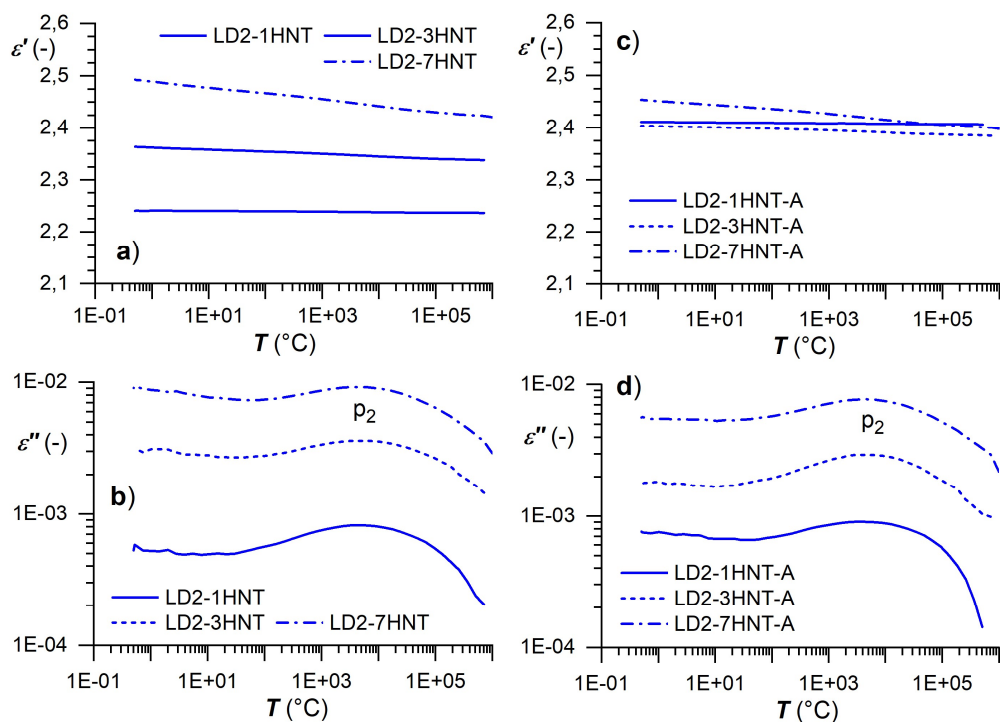
Obr. F.6 a Obr. F.7 představují teplotně-frekvenční závislosti ε' a ε'' pro materiály na bázi LD1 s 3% a 7% úrovní plnění. Obdobným způsobem jsou interpretovány výsledky analýz pomocí BDS pro materiály na bázi polyethylenu HD na Obr. F.8 a Obr. F.9. Změny průběhů ε' a ε'' způsobené opakovaným ohřevem jsou v hlavním textu práce prezentovány pro vybraný materiál bez přídavku dalších aditiv (HD-7HNT) na Obr. 6.18. V rámci této přílohy je doplněn Obr. F.10 pro materiál s přídavkem dalších aditiv (HD-7HNT-A). Pro oba právě zmíněné materiály jsou ještě uvedeny teplotní závislosti při frekvenci 50 Hz a jsou vyznačeny předpokládané projevy všech detekovaných polarizačních dějů.

Tab. F.1: Souhrn hodnot vnitřní rezistivity a elektrické pevnosti pro všechny testované materiály.

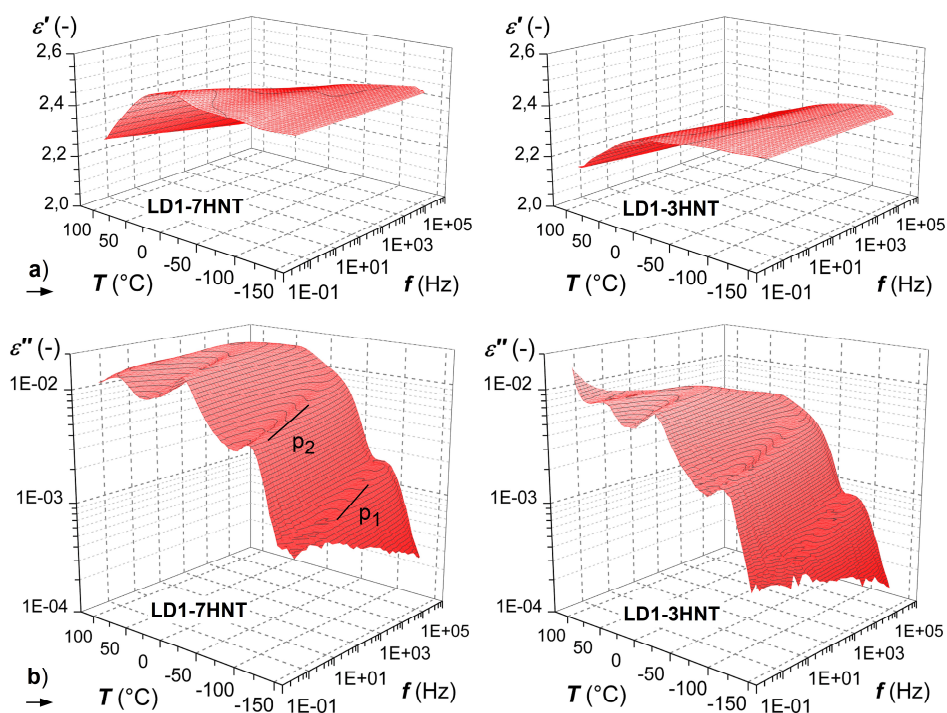
	$\rho_{v(100)} (10^{18} \Omega \cdot \text{cm})$	$v(\rho_v) (\%)$	E_p (kV/mm)	$v(E_p) (\%)$
LD1	5,31±0,70	13,24	88,37±6,30	7,13
LD1-1HNT	6,40±0,26	4,08	91,83±3,95	4,30
LD1-3HNT	6,64±0,17	2,62	77,53±6,68	8,62
LD1-7HNT	8,13±0,67	8,26	68,17±6,60	9,68
LD1-A	8,62±0,82	9,56	75,29±3,25	4,32
LD1-1HNT-A	8,25±0,35	4,24	76,41±6,08	7,96
LD1-3HNT-A	8,23±0,43	5,26	83,33±4,49	5,39
LD1-7HNT-A	5,18±0,69	13,41	79,88±4,10	5,13
LD2	4,20±1,09	26,03	84,59±3,28	3,88
LD2-1HNT	4,77±1,19	25,06	84,49±7,54	8,92
LD2-3HNT	4,69±1,11	23,63	80,29±6,52	8,12
LD2-7HNT	4,81±1,59	33,14	59,34±3,10	5,22
LD2-A	5,42±0,95	17,44	88,79±4,16	4,69
LD2-1HNT-A	6,61±1,28	19,43	76,98±2,85	3,70
LD2-3HNT-A	5,39±0,80	14,90	78,01±6,43	8,24
LD2-7HNT-A	5,49±1,62	29,59	69,11±5,41	7,83
HD	7,80±0,46	5,93	105,43±6,57	6,23
HD-1HNT	5,94±0,93	15,67	99,44±5,50	5,53
HD-3HNT	3,78±0,42	11,13	95,87±7,47	7,79
HD-7HNT	4,20±0,81	19,28	74,40±8,41	11,30
HD-A	7,75±0,50	6,46	110,71±12,85	11,61
HD-1HNT-A	7,90±0,73	9,23	109,24±6,76	6,19
HD-3HNT-A	8,69±0,82	9,42	103,50±7,52	7,27
HD-7HNT-A	3,93±0,64	16,34	93,57±7,36	7,87



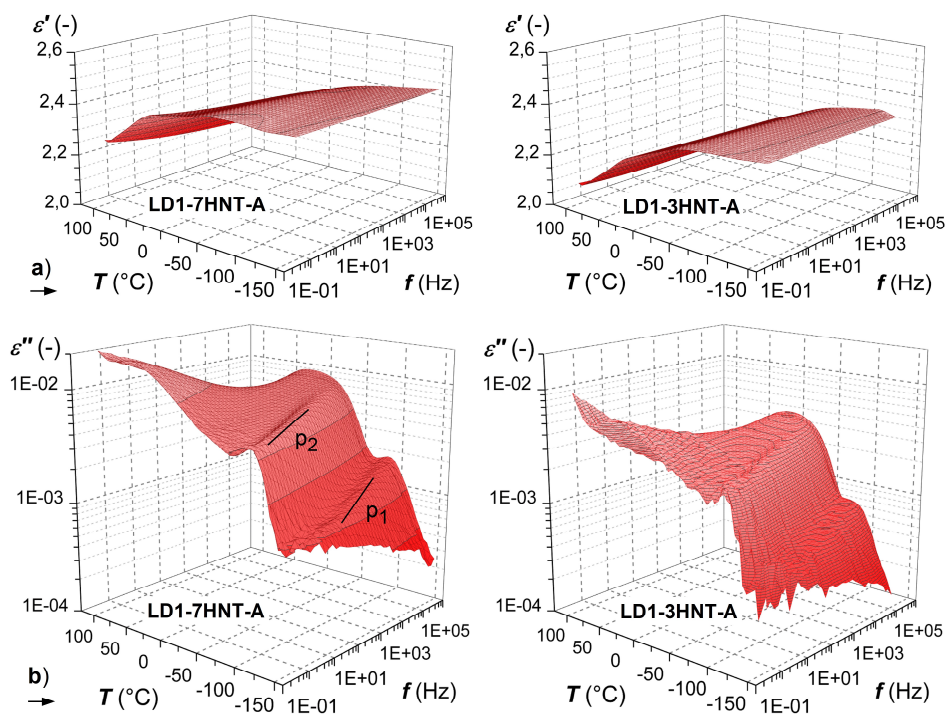
Obr. F.4: Frekvenční závislosti při teplotě 30 °C a) reálné a b) imaginární složky permitivity pro kompozity s LD2, c) reálné a d) imaginární složky permitivity pro kompozity s LD2 a dalšími aditivami.



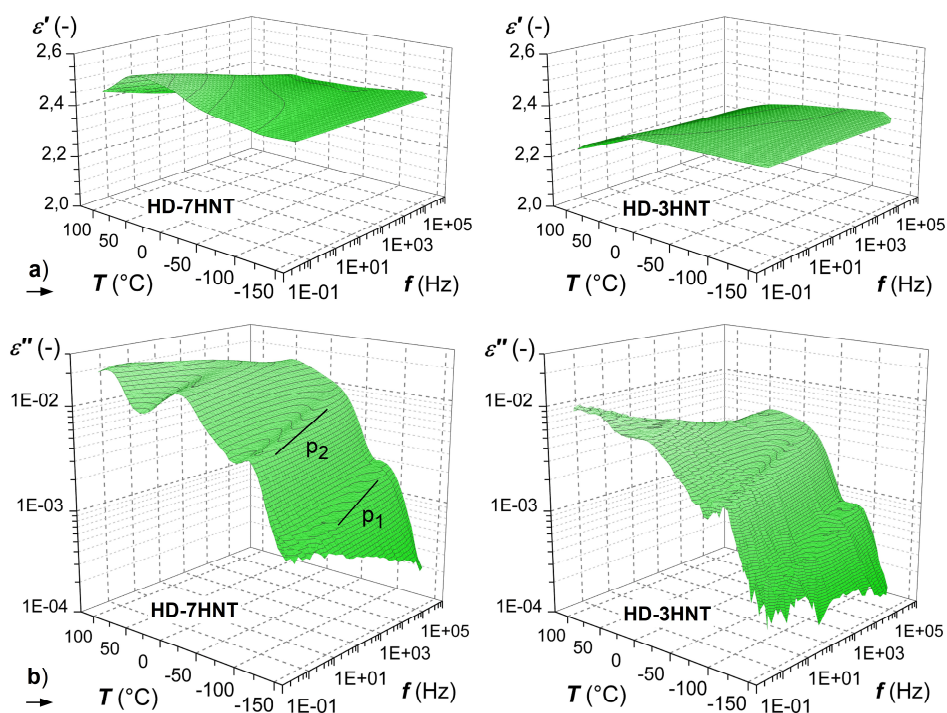
Obr. F.5: Frekvenční závislosti při teplotě -50 °C a) reálné a b) imaginární složky permitivity pro kompozity s LD2, c) reálné a d) imaginární složky permitivity pro kompozity s LD2 a dalšími aditivami.



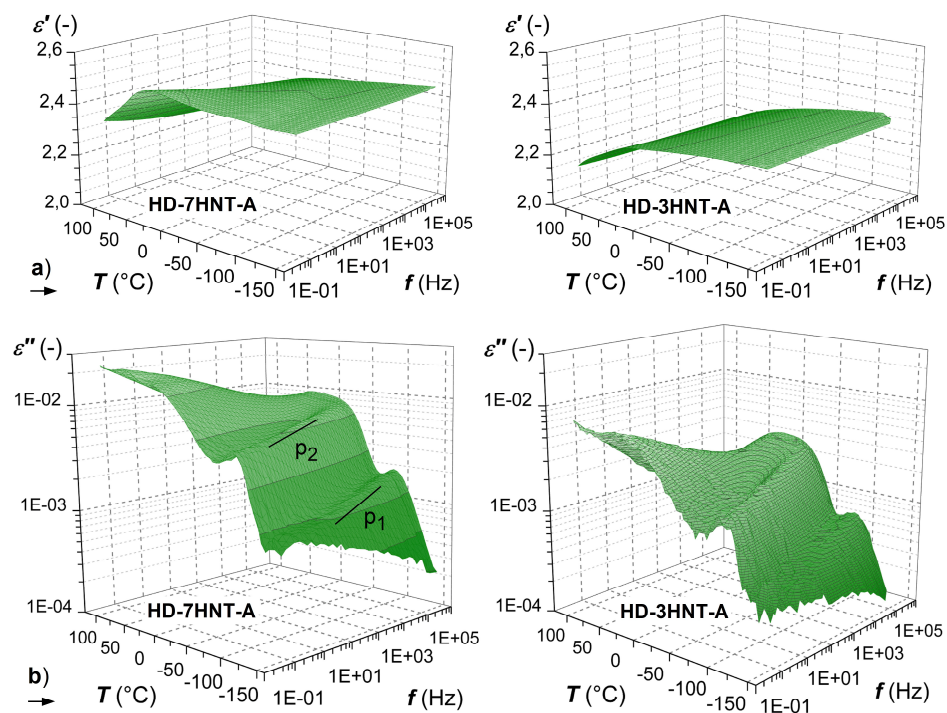
Obr. F.6: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) reálné složky a b) imaginární složky relativní permitivity pro vybrané kompozity na bázi LD1 bez přidavku dalších aditiv.



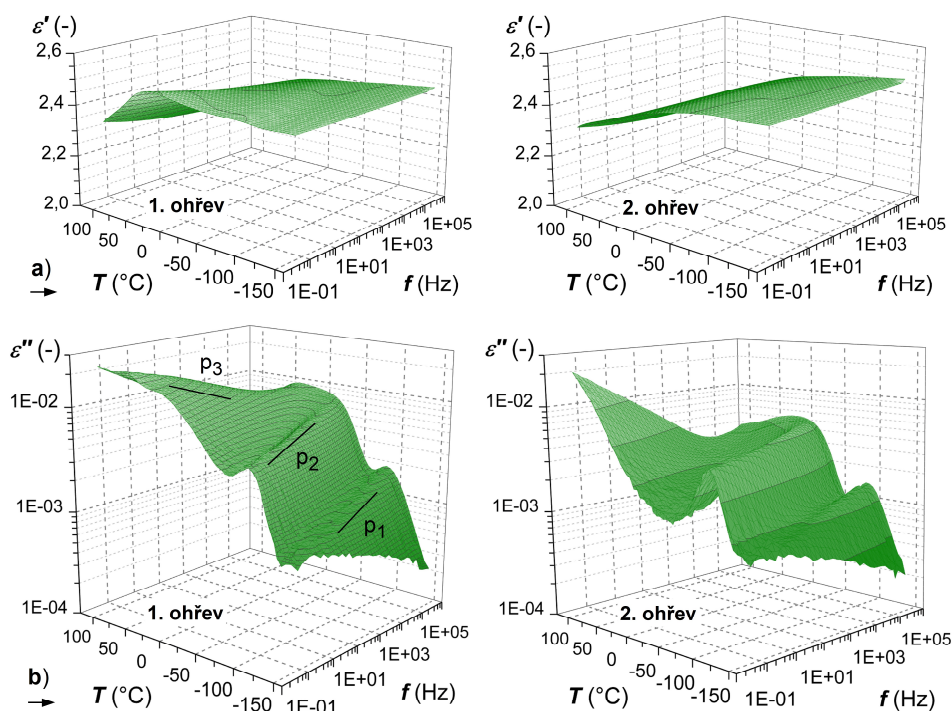
Obr. F.7: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) reálné složky a b) imaginární složky relativní permitivity pro vybrané kompozity na bázi LD1 s přidavkem dalších aditiv.



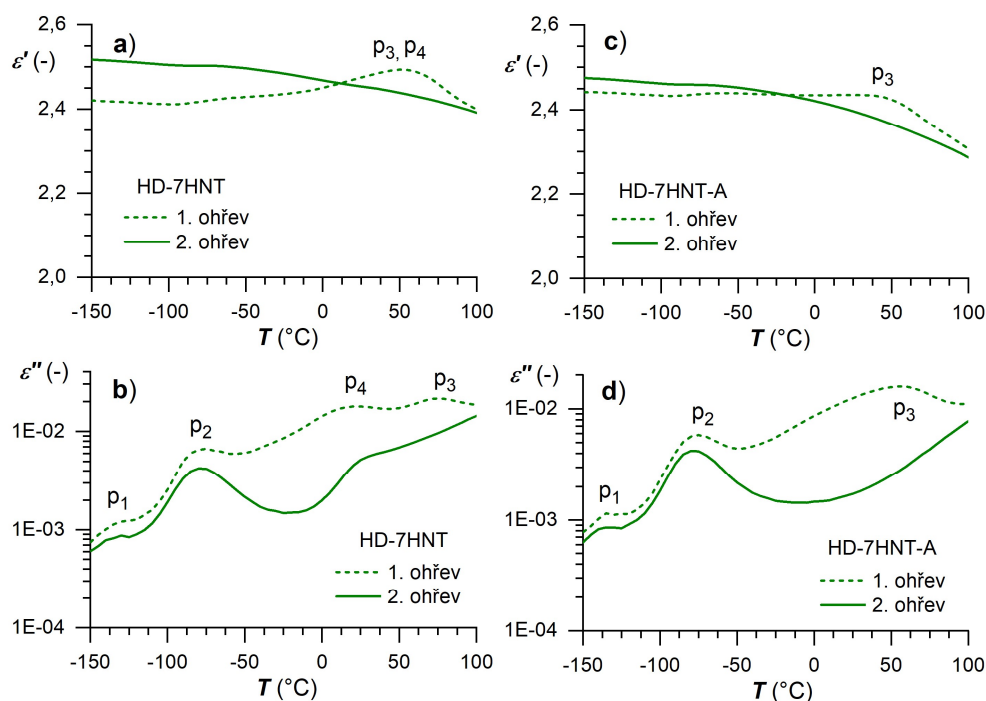
Obr. F.8: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) reálné složky a b) imaginární složky relativní permitivity pro vybrané kompozity na bázi HD bez přidavku dalších aditiv.



Obr. F.9: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) reálné složky a b) imaginární složky relativní permitivity pro vybrané kompozity na bázi HD s přidavkem dalších aditiv.



Obr. F.10: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí a) reálné složky a b) imaginární složky relativní permittivity pro kompozit HD-7HNT-A při prvním a druhém ohřevu.



Obr. F.11: Teplotní závislosti při frekvenci 50 Hz a) reálné a b) imaginární složky permittivity pro HD-7HNT, c) reálné a d) imaginární složky permittivity pro HD-7HNT-A při 1. a 2. ohřevu.

V některé odborné literatuře se zjišťované polarizační přechody (polarizační procesy) označují řeckými písmeny α , β , γ a případně i dalšími. V předkládané disertační práci lze např. dle článku [242] předpokládat pro PE přiřazení přechodu p_1 (nejnižší teploty) procesu γ , přechodu p_2 (střední teploty) procesu β a oblasti s přechody p_3 a p_4 poté procesu α .

Určování mechanických vlastností

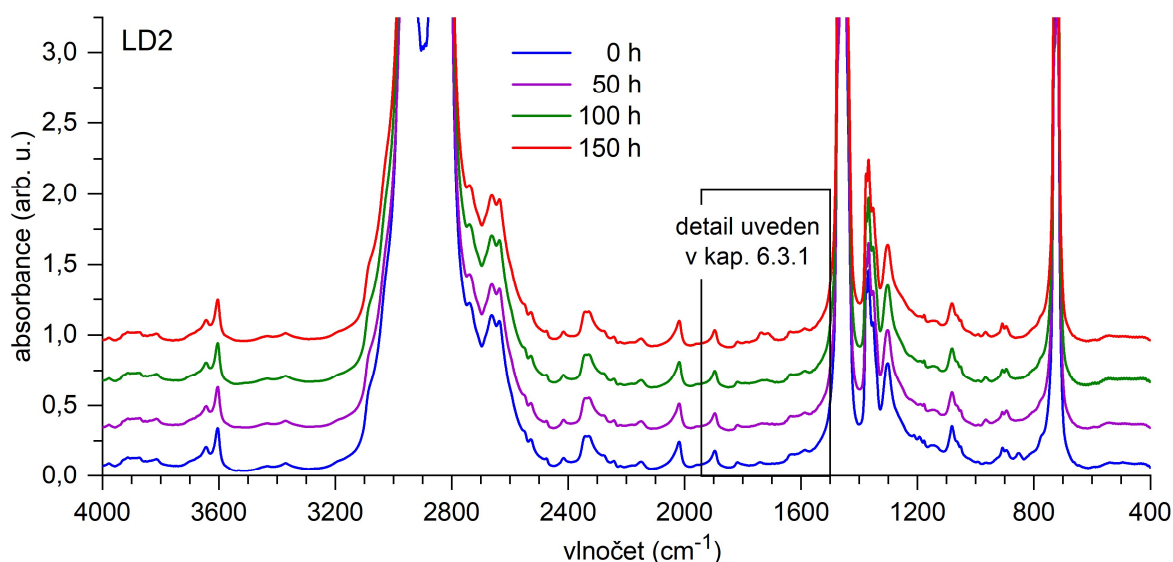
Shrnutí výsledků tahových zkoušek, konkrétně hodnot vybraných charakteristik meze kluzu a přetržení pro všechny testované materiály, uvádí Tab. F.2. Jedná se o hodnoty, které jsou v hlavní části práce prezentovány prostřednictvím sloupcových grafů. Vzhledem k rozsáhlosti tabulky již nejsou uvedeny číselné hodnoty směrodatných odchylek, ale jen hodnoty variačních koeficientů, které názorněji vystihují variabilitu dat.

Tab. F.2: Souhrn hodnot charakteristik meze kluzu a přetržení pro všechny testované materiály.

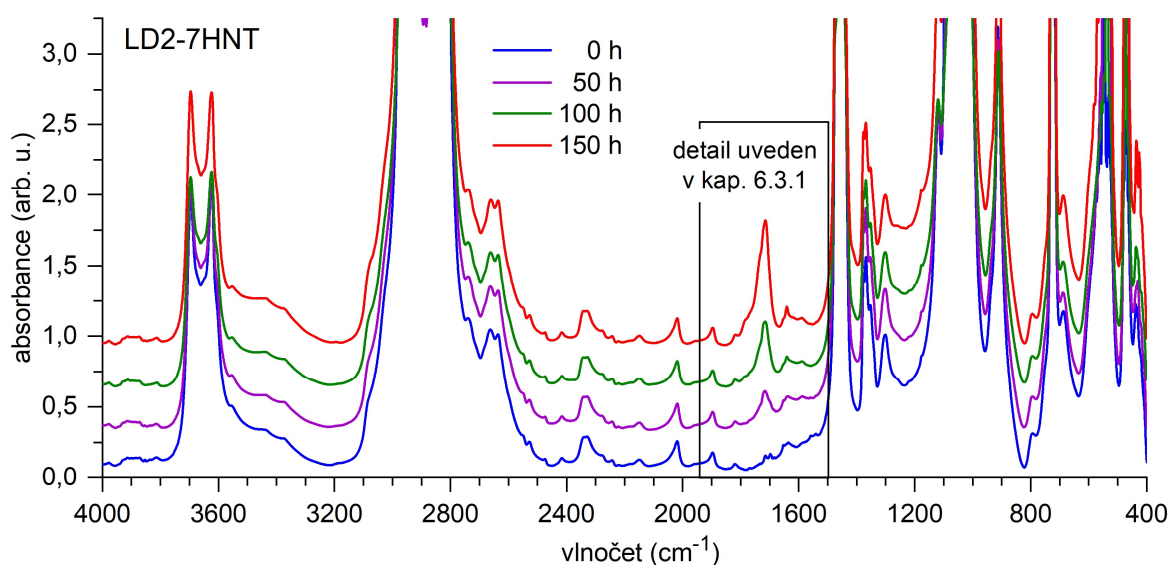
materiál	ε_y (%)	$\nu(\varepsilon_y)$ (%)	σ_y (MPa)	$\nu(\sigma_y)$ (%)	ε_b (%)	$\nu(\varepsilon_b)$ (%)	σ_b (MPa)	$\nu(\sigma_b)$ (%)
LD1	11,00	3,18	10,30	0,71	695,95	3,97	24,60	1,87
LD1-1HNT	10,15	1,24	10,58	1,49	599,66	3,70	22,77	3,02
LD1-3HNT	9,87	1,82	10,73	0,23	544,73	8,43	20,07	8,07
LD1-7HNT	8,63	1,67	10,81	0,21	541,90	4,79	19,04	5,19
LD1-A	10,63	3,10	10,27	0,64	655,07	15,82	22,43	15,50
LD1-1HNT-A	10,49	3,52	10,10	0,74	617,55	4,70	22,18	3,49
LD1-3HNT-A	9,32	1,81	10,71	0,65	558,30	11,17	20,16	13,61
LD1-7HNT-A	8,85	2,72	10,68	0,37	495,60	6,91	17,78	6,82
LD2	9,10	1,10	13,96	1,28	755,28	6,93	31,12	6,04
LD2-1HNT	9,08	2,59	13,41	0,56	623,54	1,98	27,83	1,52
LD2-3HNT	8,70	2,01	13,82	2,52	565,01	17,55	24,93	21,06
LD2-7HNT	7,98	2,58	13,37	0,65	440,84	12,66	17,32	17,51
LD2-A	7,81	8,28	14,40	2,55	649,85	4,92	28,25	5,61
LD2-1HNT-A	8,56	1,81	14,00	1,61	603,85	8,76	25,45	8,40
LD2-3HNT-A	8,23	1,64	13,95	2,67	597,71	4,30	26,74	2,07
LD2-7HNT-A	7,56	1,35	13,73	0,54	552,45	4,62	23,28	4,56
HD	5,16	6,75	26,85	2,70	732,74	18,11	37,25	22,93
HD-1HNT	5,92	3,56	24,70	0,59	499,42	44,03	23,74	42,74
HD-3HNT	5,38	3,87	26,34	0,25	285,13	72,14	15,31	35,89
HD-7HNT	4,15	12,72	25,66	2,52	6,37	31,36	18,73	25,16
HD-A	5,47	3,16	25,71	1,23	596,67	26,61	26,70	37,24
HD-1HNT-A	6,22	2,08	23,62	0,47	677,41	9,24	33,67	9,60
HD-3HNT-A	4,61	2,82	26,37	1,02	355,89	56,45	18,72	40,40
HD-7HNT-A	4,27	2,40	25,95	0,66	60,03	162,97	6,65	21,06

F.2 Doplnění výsledků experimentu stárnutí UV zářením

V této příloze jsou uvedeny doplňující výsledky měření a analýz realizovaných v rámci experimentu stárnutí UV zářením. V rámci tohoto experimentu bylo důležité se zaměřit na samotné změny chemické struktury vyvolané UV zářením. Výstupy sledování těchto změn jsou souhrnné spektrogramy pro všechny materiály na bázi LD2. Pro potvrzení zjištění uvedeného v kap. 6.3.1, že lze zanedbat projevy foto-oxidace mimo oblast vyznačenou ve spektrogramech, jsou uvedeny spektrogramy alespoň pro materiály LD2 a LD2-7HNT (Obr. F.12 a Obr. F.13). Při nastavení shodné základní linie pro jednotlivé časy ozařování především u materiálu se 7% úrovní plnění (viz [13a]) je ve spektrogramech viditelné ještě mírné zvýšení absorpance v oblasti ω od 3100 do 3650 cm^{-1} (hydroxylové skupiny [164]).



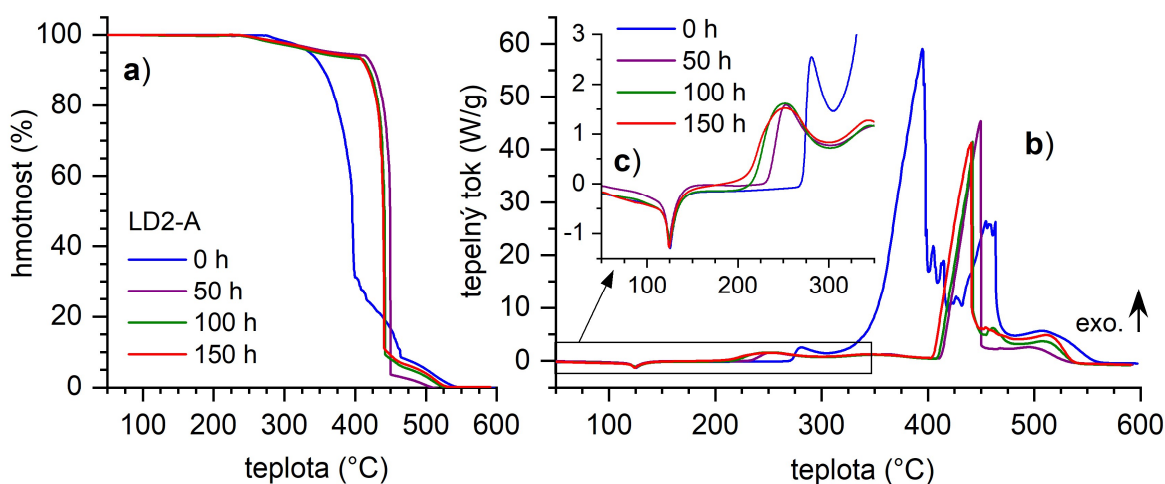
Obr. F.12: Souhrn spektrogramů pro všechny časy působení UV záření pro materiál LD2.



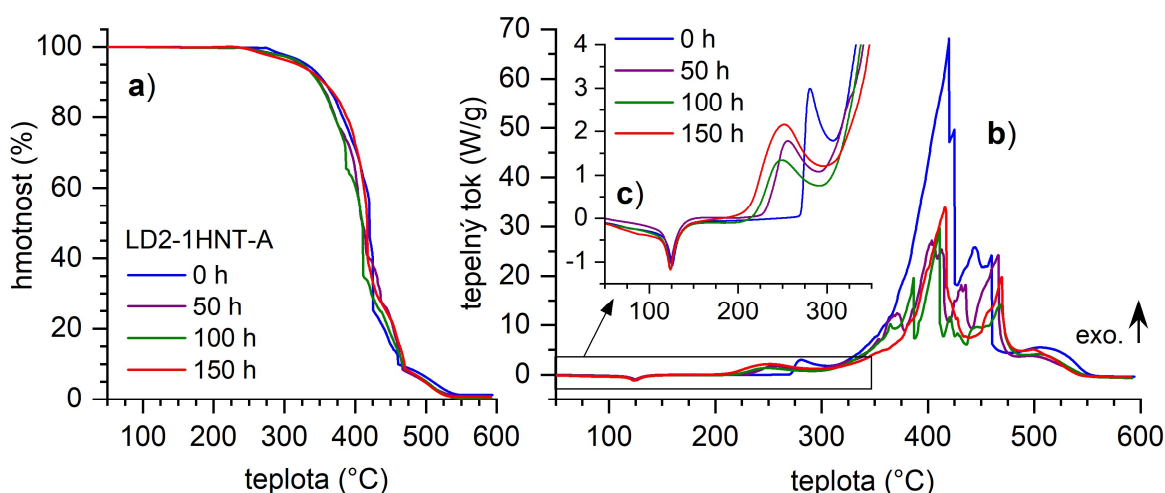
Obr. F.13: Souhrn spektrogramů pro všechny časy působení UV záření pro materiál LD2-7HNT.

Určování termických vlastností

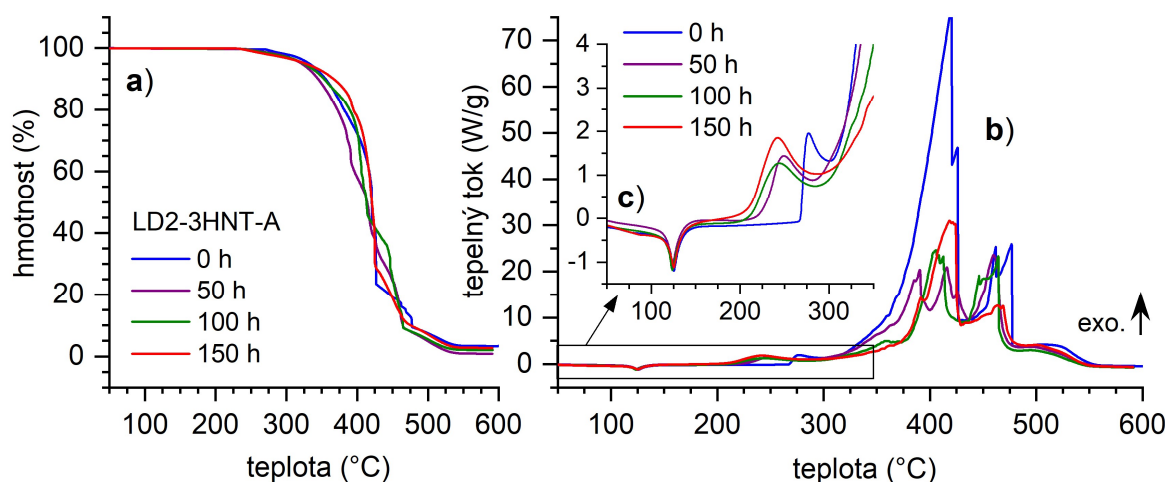
Z výsledků termických analýz jsou stejně jako při charakterizaci materiálů v dodaném stavu uvedeny v příloze výsledné termogramy pro materiály s přidavkem dalších aditiv na Obr. F.14 až Obr. F.17. Pro všechny úrovně plnění HNT jsou rozdíly v termogramech pro materiály s přidavkem dalších aditiv výraznější než v případě termogramů pro materiály bez dalších aditiv. Nejvýraznější je zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje vyvolané působením UV záření u materiálu LD2-A (Obr. F.14). Zvýšení této teploty zjištěné pro LD2-A je dokonce znatelně větší než v případě materiálu LD2, přičemž důvod tohoto rozdílu způsobeného přidáním směsi dalších aditiv je popsána v kap. 6.3.2. Z níže uvedených termogramů je dále vidět snížení teploty počátku prvního hodnoceného termo-oxidačního děje (viz detaily průběhů tepelného toku), které je téměř nezávislé na úrovni plnění HNT (v testovaném rozsahu) a dochází k němu již po 50 h ozáření (možná i dříve).



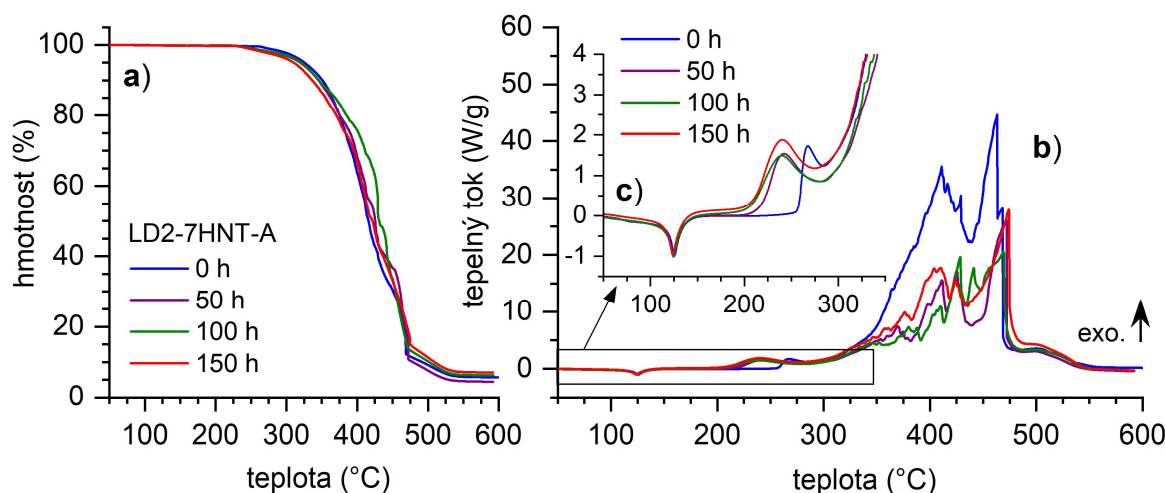
Obr. F.14: Termogramy pro materiál LD2-A před a po expozici UV zářením: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.



Obr. F.15: Termogramy pro materiál LD2-1HNT-A před a po expozici UV zářením: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.



Obr. F.16: Termogramy pro materiál LD2-3HNT-A před a po expozici UV zářením: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.



Obr. F.17: Termogramy pro materiál LD2-7HNT-A před a po expozici UV zářením: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.

Určování dielektrických vlastností

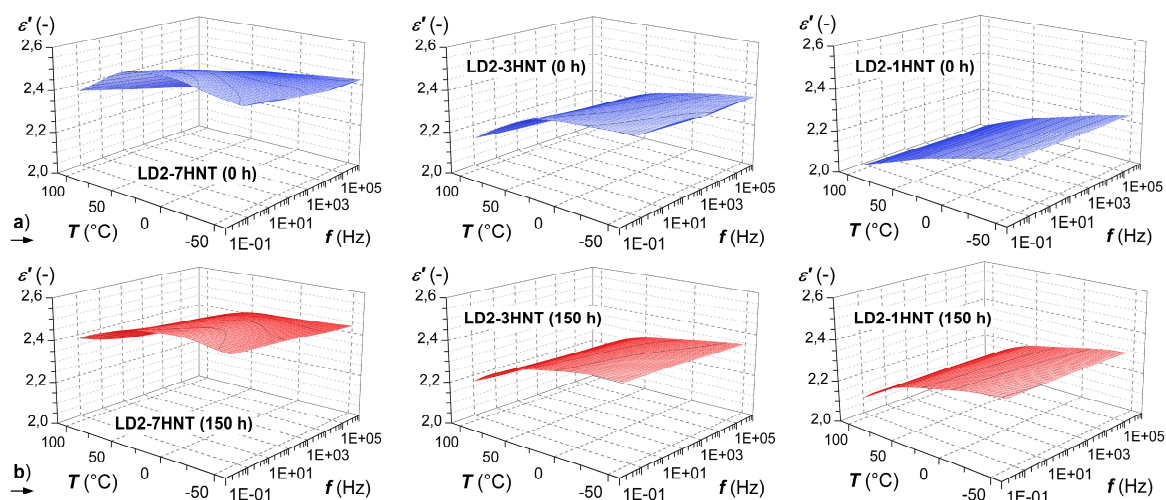
Nejdůležitější informace o dielektrických vlastnostech materiálů testovaných v rámci experimentu stárnutí UV zářením shrnuje již kap. 6.3.3. Tato příloha uvádí pouze tabulky s hodnotami vnitřní rezistivity (Tab. F.3) a elektrické pevnosti (Tab. F.4) interpretovanými v hlavní části práce graficky a dále doplňující teplotně-frekvenční závislosti reálné a imaginární složky relativní permitivity. Obr. F.18 představuje jediné uvedené zobrazení teplotně-frekvenční závislosti ϵ' . Ostatní 3D závislosti ϵ' , které lze přiřadit uvedeným 3D závislostem ϵ'' již nejsou uvedeny, protože zjištěné rozdíly v závislostech ϵ' pro výchozí stav a stavy po ozařování vzorků nejsou výrazné. Je viditelné pouze mírné snížení hodnot ϵ' v oblasti, kde se projevují primárně polarizační přechody p_3 a p_4 . Na Obr. F.19 je uveden souhrn teplotně-frekvenčních závislostí ϵ' a ϵ'' pro materiály s přidávkem dalších aditiv.

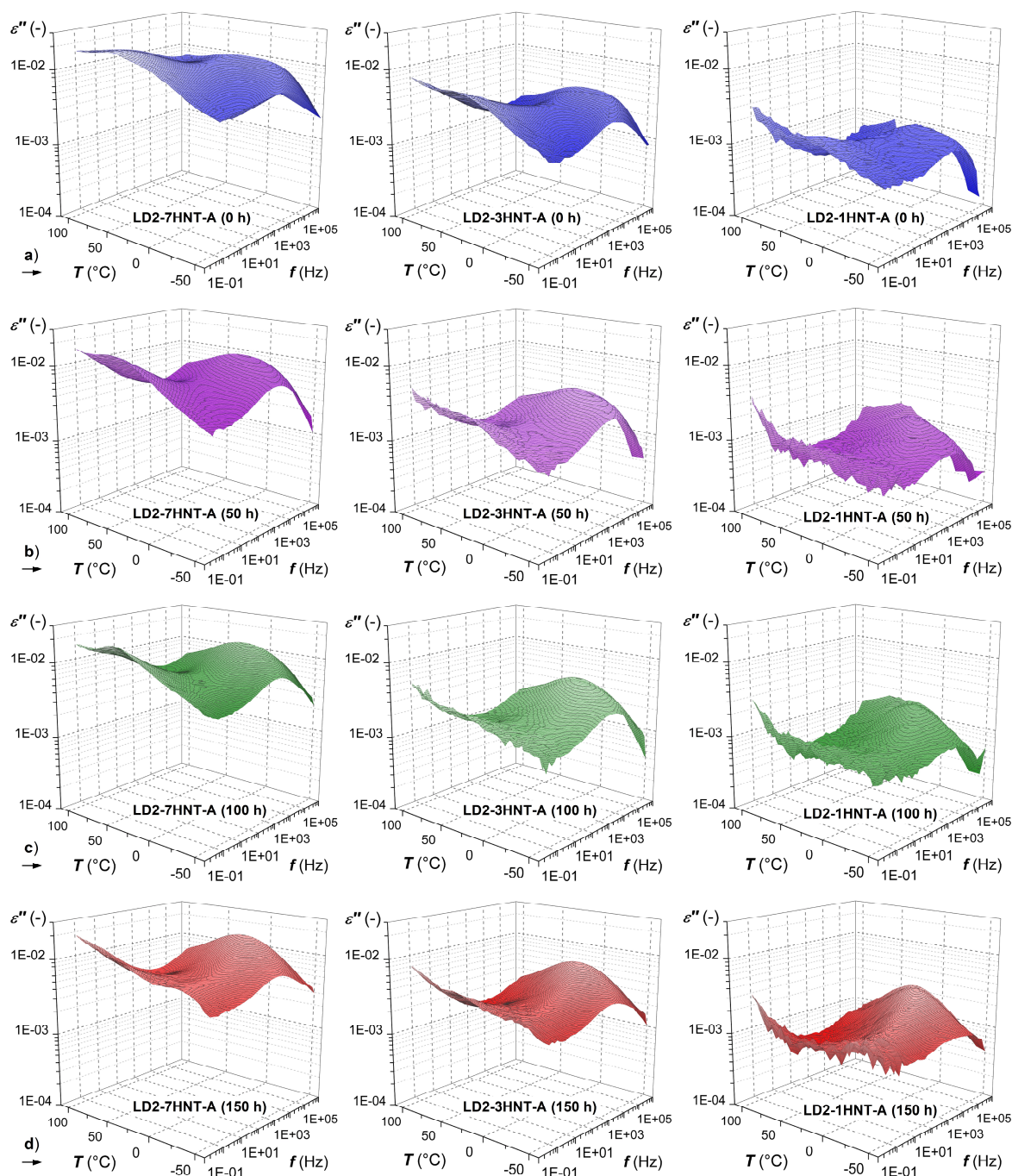
Tab. F.3: Souhrn hodnot vnitřní rezistivity pro všechny materiály vystavené působení UV záření – hodnoty pro výchozí stav (0 h) a pro všechny časy expozice (50 h, 100 h a 150 h).

	$\rho_{v(100)} (10^{18} \Omega \cdot \text{cm})$			
	0 h	50 h	100 h	150 h
LD2	4,20±1,09	7,08±1,79	8,48±1,33	8,41±0,81
LD2-1HNT	4,77±1,19	7,11±0,45	7,20±0,21	8,49±0,17
LD2-3HNT	4,69±1,11	7,52±0,50	6,48±0,06	7,18±0,08
LD2-7HNT	4,81±1,59	3,38±0,25	2,84±0,14	2,64±0,19
LD2-A	5,42±0,95	5,95±0,29	5,49±0,86	3,98±0,74
LD2-1HNT-A	6,61±1,28	7,63±0,11	7,53±0,64	6,75±1,02
LD2-3HNT-A	5,39±0,80	6,74±0,53	6,76±0,18	6,15±0,01
LD2-7HNT-A	5,49±1,62	4,22±0,45	3,24±0,11	2,44±0,08

Tab. F.4: Souhrn hodnot elektrické pevnosti pro všechny materiály vystavené působení UV záření – hodnoty pro výchozí stav (0 h) a pro všechny časy expozice (50 h, 100 h a 150 h).

	E_p (kV/mm)			
	0 h	50 h	100 h	150 h
LD2	84,59±3,28	83,26±4,25	82,99±2,54	83,90±7,65
LD2-1HNT	84,49±7,54	90,28±3,60	92,97±4,88	87,14±4,11
LD2-3HNT	80,28±6,52	81,59±6,62	88,87±7,17	84,43±4,30
LD2-7HNT	59,34±3,10	64,78±4,48	62,81±3,86	63,89±2,92
LD2-A	88,79±4,16	87,52±5,42	85,71±3,79	81,46±2,70
LD2-1HNT-A	76,98±2,85	76,43±3,13	79,83±4,87	75,56±3,34
LD2-3HNT-A	78,01±6,43	82,06±3,96	83,10±5,48	79,64±8,23
LD2-7HNT-A	69,11±5,41	75,06±5,67	78,63±6,42	72,22±5,92

**Obr. F.18: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí reálné složky relativní permitivity pro kompozity na bázi LD2 bez dalších aditiv a) ve výchozím stavu, b) po 150 h expozice UV zářením.**



Obr. F.19: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí imaginární složky relativní permitivity pro kompozity na bázi LD2 s přidavkem dalších aditiv a) ve výchozím stavu, b) po 50 h expozice, c) po 100 h expozice a d) po 150 h expozice UV zářením.

Určování mechanických vlastností

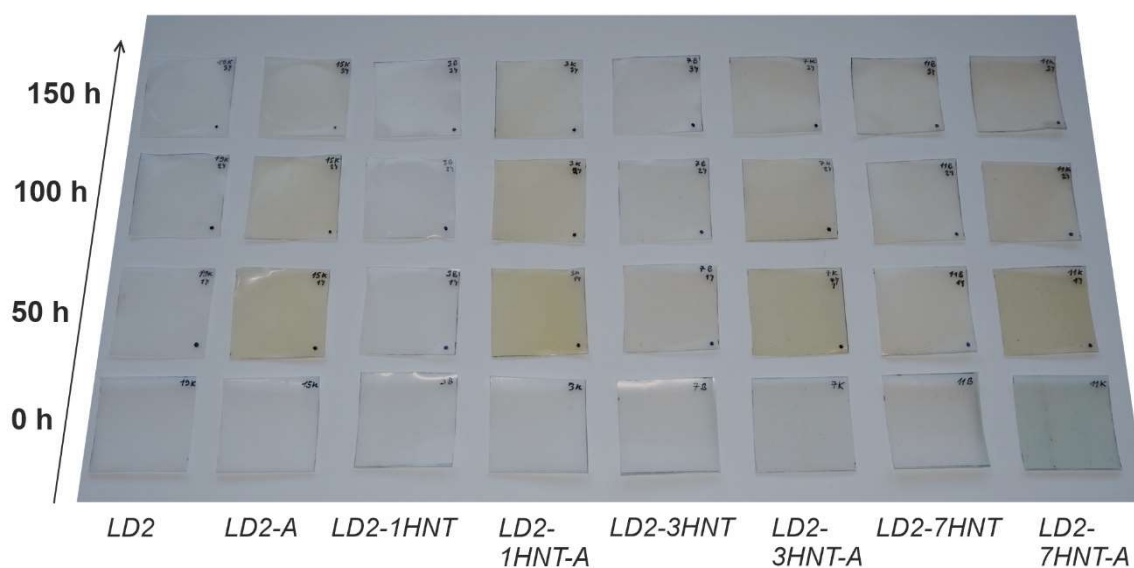
Doplnění výsledků zjišťování mechanických vlastností představuje jen Tab. F.5, která shrnuje střední hodnoty a variační koeficienty klíčových parametrů z tahových zkoušek prezentovaných graficky v hlavní části práce. Stejně jako z grafů je z uvedených hodnot patrný vliv UV záření především na zhoršení parametrů určených při přetržení vzorků.

Tab. F.5: Souhrn hodnot charakteristik meze kluzu a přetržení pro testované materiály ve výchozím stavu (0 h) a po vystavení UV záření při experimentu zrychleného stárnutí (50 h, 100 h a 150 h).

materiál: LD2-	ε_y (%)	$\nu(\varepsilon_y)$ (%)	σ_y (MPa)	$\nu(\sigma_y)$ (%)	ε_b (%)	$\nu(\varepsilon_b)$ (%)	σ_b (MPa)	$\nu(\sigma_b)$ (%)
(0 h)	9,10	1,10	13,96	1,28	755,28	6,93	31,12	6,04
(50 h)	9,60	1,32	13,78	1,64	728,67	10,69	29,89	9,27
(100 h)	9,71	2,10	13,51	0,78	690,55	12,04	27,53	11,46
(150 h)	9,43	2,74	13,59	0,41	724,82	9,79	27,28	10,44
A (0 h)	7,81	8,28	14,40	2,55	649,85	4,92	28,25	5,61
A (50 h)	8,82	4,33	14,12	0,48	633,46	13,99	26,93	12,61
A (100 h)	8,42	4,20	14,44	0,42	624,90	3,05	25,05	3,49
A (150 h)	8,03	5,98	14,59	0,89	623,80	6,63	20,35	20,65
1HNT (0 h)	9,08	2,59	13,41	0,56	623,54	1,98	27,83	1,52
1HNT (50 h)	9,36	3,27	12,71	0,66	607,77	6,60	25,36	5,57
1HNT (100 h)	9,43	1,53	12,95	0,48	543,10	10,94	20,22	12,51
1HNT (150 h)	8,72	3,07	13,24	0,90	418,17	24,96	13,34	28,09
1HNT-A (0 h)	8,56	1,81	14,00	1,61	603,85	8,76	25,45	8,40
1HNT-A (50 h)	9,14	1,48	13,51	0,28	604,55	4,22	25,18	4,43
1HNT-A (100 h)	9,26	2,07	13,52	0,47	583,50	13,80	23,76	14,53
1HNT-A (150 h)	8,68	0,80	13,82	0,23	578,33	9,74	22,45	12,78
3HNT (0 h)	8,70	2,01	13,82	2,52	565,01	17,55	24,93	21,06
3HNT (50 h)	9,01	1,64	13,04	1,52	553,46	5,70	21,98	7,21
3HNT (100 h)	8,67	1,10	13,65	0,33	405,41	30,28	13,52	28,73
3HNT (150 h)	7,45	2,68	14,01	1,05	23,02	13,82	5,60	24,45
3HNT-A (0 h)	8,23	1,64	13,95	2,67	597,71	4,30	26,74	2,07
3HNT-A (50 h)	8,84	1,69	12,92	0,95	591,68	4,22	25,03	4,16
3HNT-A (100 h)	8,36	2,45	13,32	1,23	499,88	8,57	18,82	10,66
3HNT-A (150 h)	7,89	1,45	13,43	6,00	393,96	32,55	13,38	30,82
7HNT (0 h)	7,98	2,58	13,37	0,65	440,84	12,66	17,32	17,51
7HNT (50 h)	8,03	1,48	13,34	0,79	423,17	11,82	15,84	13,21
7HNT (100 h)	7,10	10,28	14,10	1,66	87,10	131,45	8,70	29,55
7HNT (150 h)	5,84	7,79	14,28	0,95	7,27	31,98	12,51	15,66
7HNT-A (0 h)	7,56	1,35	13,73	0,54	552,45	4,62	23,28	4,56
7HNT-A (50 h)	7,63	1,80	13,73	1,90	524,19	5,89	20,86	11,49
7HNT-A (100 h)	7,47	4,14	14,11	1,16	428,10	8,42	14,83	20,90
7HNT-A (150 h)	6,76	3,37	14,33	0,62	36,64	44,21	4,82	4,97

Hodnocení zabarvení testovaných vzorků

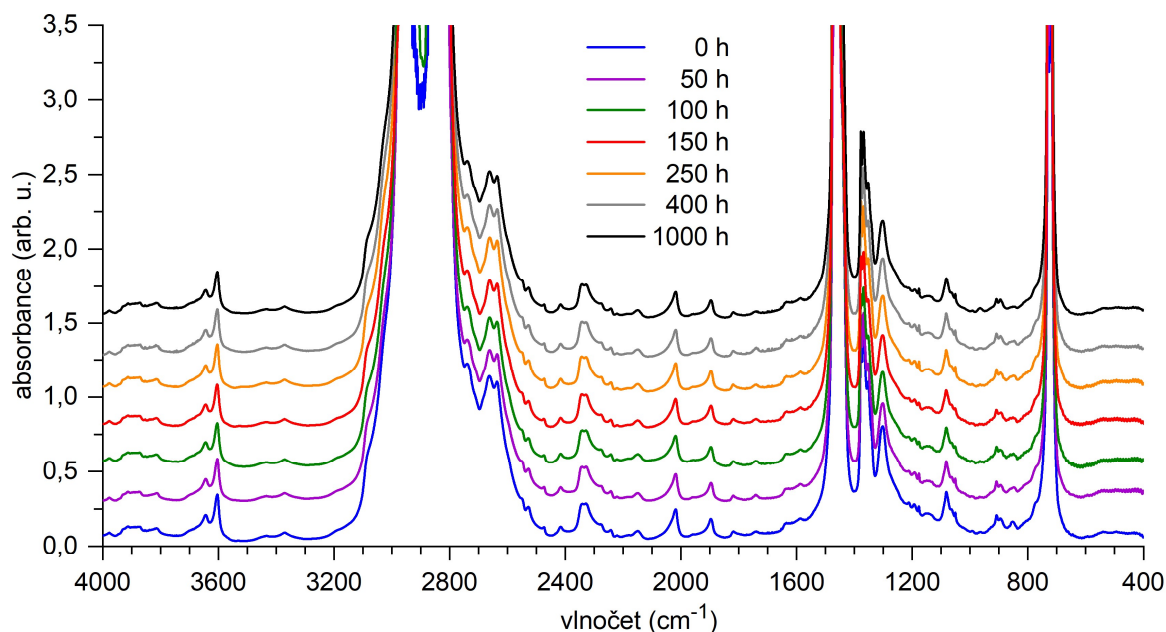
Na Obr. F.20 je zobrazena matice vzorků všech testovaných materiálů při všech časech stárnutí včetně výchozího stavu, v kterém nedošlo k expozici UV zářením (označováno 0 h). Jak již bylo uvedeno v hlavní části práce, tak v případě materiálů se směsí dalších aditiv lze pozorovat barevnou změnu v podstatě bez ohledu na úroveň plnění HNT. Tato barevná změna (zažloutnutí materiálu) je s velkou pravděpodobností způsobena aktivitou fenolického antioxidantu [243]. Na základě dostupné literatury se však nepodařilo vysvětlit následné vyblednutí vzorků při delších časech expozice UV zářením.



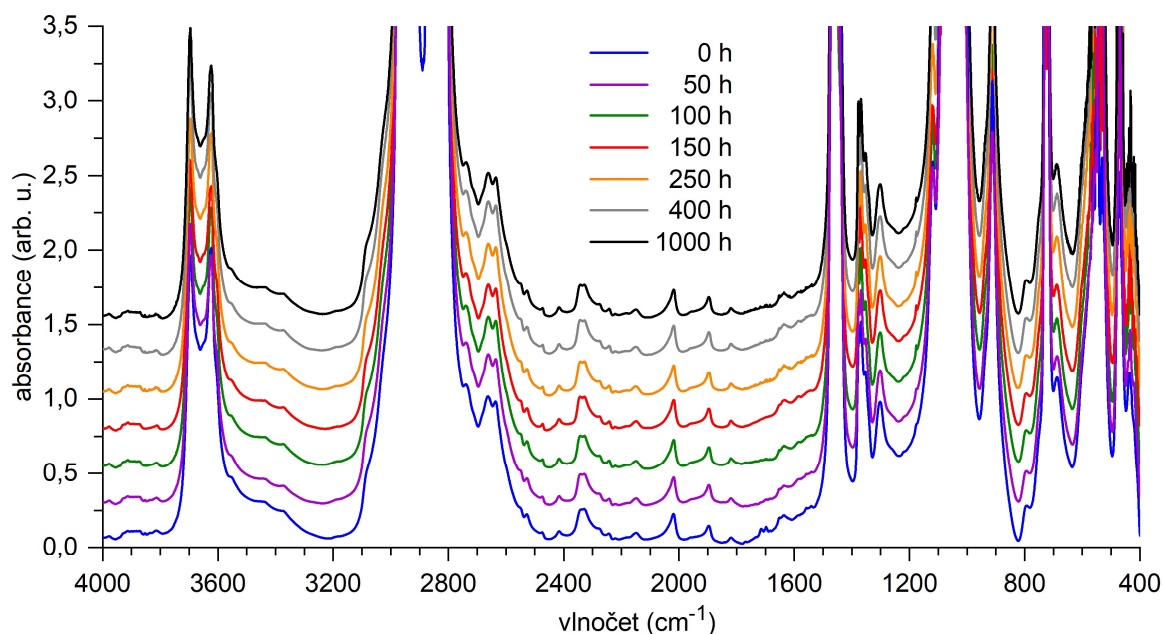
Obr. F.20: Souhrnné zobrazení změny zabarvení všech testovaných materiálů vlivem působení UV záření v průběhu celého experimentu (vzorky použité pro analýzu pomocí BDS).

F.3 Doplnění výsledků experimentu tepelného stárnutí

Následující část práce představuje doplnění výsledků měření a analýz uskutečněných v rámci experimentu zrychleného tepelného stárnutí. V této příloze jsou umístěny veškeré grafické výstupy a tabulky se získanými hodnotami k danému experimentu. Nejprve jsou na Obr. F.21 a Obr. F.22 uvedeny spektrogramy pro materiály LD2 a LD2-7HNT, které dokazují absenci viditelné změny přítomných chemických vazeb v materiálech vyvolaných působením zvýšené teploty (v prostoru bez přístupu slunečního záření).



Obr. F.21: Souhrn spektrogramů pro všechny časy zrychleného tepelného stárnutí pro základní polyethylen LD2.

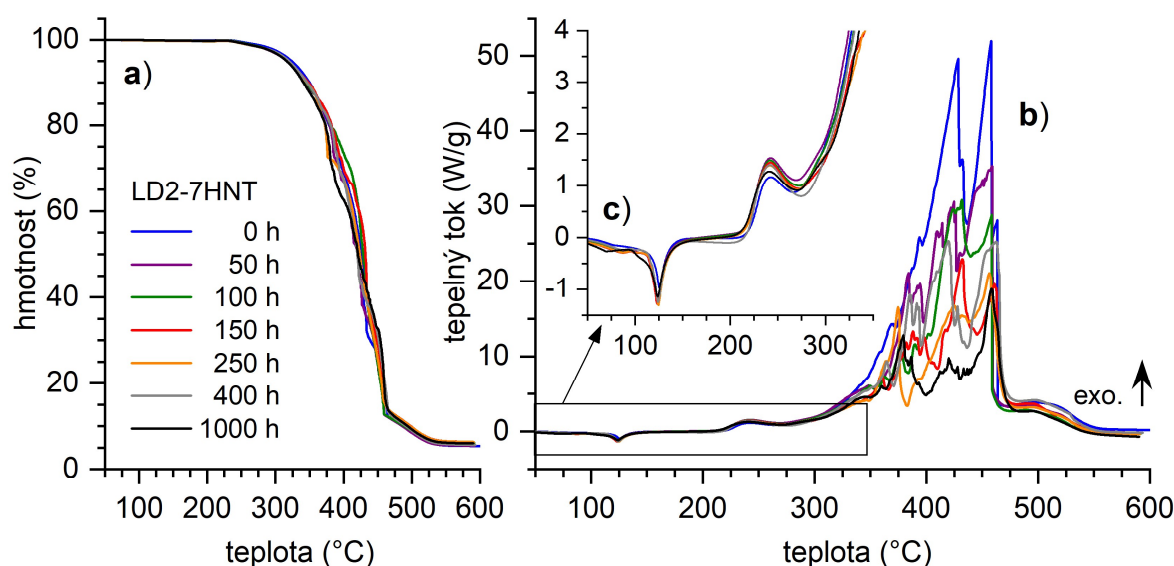


Obr. F.22: Souhrn spektrogramů pro všechny časy zrychleného tepelného stárnutí pro kompozitní materiál LD2-7HNT.

U materiálů s 1% a 3% hmotnostním podílem HNT nejsou rovněž zaznamenány změny chemické struktury. Změny nejsou pozorovány ani u materiálů se směsí dalších aditiv. Pozornost je při hodnocení dopadů zrychleného tepelného stárnutí, stejně jako při hodnocení stárnutí UV zářením, věnována primárně oblasti výskytu spektrálních pásů pro vibrace vazeb karbonylových skupin.

Určování termických vlastností

Z výstupů všech realizovaných termických analýz je zobrazen soubor výsledků jen pro jeden materiál, u kterého byl zjištěn nejvíce průkazný trend vývoje sledovaných parametrů (primárně tepelného toku). Jedná se o materiál LD2-7HNT a výsledky jeho analýzy uvádí následující Obr. F.23. Pro materiál LD2-7HNT byly navíc vypočítány hodnoty entalpií hlavního termo-oxidačního děje včetně fáze dohořívání (v teplotním intervalu od 300 °C do 550 °C). Entalpie byla konkrétně určena jako plocha vymezená křivkou tepelného toku a základní linií v podobě přímky vedené od bodu na křivce tepelného toku při 300 °C a bodem na křivce při 550 °C. Pro výchozí stav (0 h) byla vypočítána entalpie 20345 J/g a pro další časy stárnutí jsou hodnoty následovné: 15506 J/g (50 h), 12735 J/g (100 h), 10390 J/g (150 h), 9971 J/g (250 h), 11785 J/g (400 h) a 7827 K/g (1000 h). Kromě entalpie zjištěné pro materiál po 400 h stárnutí je trend vývoje s rostoucí dobou stárnutí klesající, obdobně jako vývoj maxima tepelného toku. Zajímavé je zjištění, že působení teploty 95 °C téměř nezpůsobuje změny v průběhu prvního termo-oxidačního děje.



Obr. F.23: Příklad souhrnného zobrazení termogramů pro materiál LD2-7HNT tepelně namáhaný v průběhu zrychleného tepelného stárnutí: a) průběhy změny hmotnosti, b) průběhy q v širokém teplotním intervalu, c) detail průběhů q pro teploty do 350 °C.

Určování dielektrických vlastností

Jak již bylo uvedeno v hlavní části práce, tak při hodnocení dielektrických vlastností v závislosti na době působení zvýšené teploty nebyly zjištěny jednoznačné trendy. Při porovnávání výsledků měření dielektrických vlastností pro výchozí stav a pro stav po vystavení materiálů zvýšené teplotě po určitý čas lze určité rozdíly zjistit. Rozdíly hodnot vnitřní rezistivity, polarizačních indexů a elektrické pevnosti ukazují Tab. F.6 a Tab. F.7.

Tab. F.6: Souhrn hodnot vnitřní rezistivity a polarizačních indexů pro všechny testované materiály ve výchozím stavu (0 h) a na konci experimentu zrychleného tepelného stárnutí (1000 h).

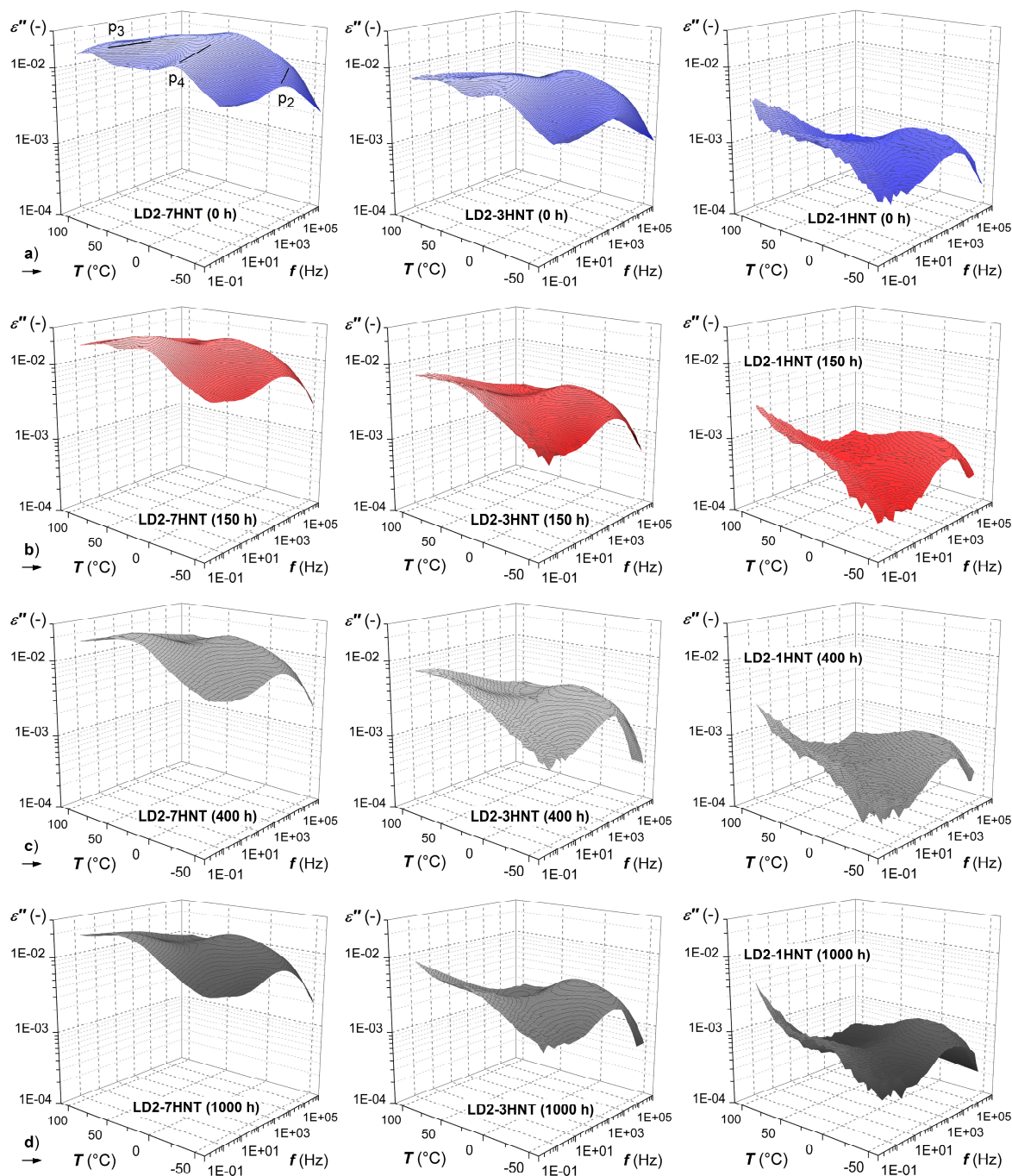
	$\rho_v (100) (10^{18} \Omega \cdot \text{cm})$		$PI_I (-)$		$PI_{I0} (-)$	
	0 h	1000 h	0 h	1000 h	0 h	1000 h
LD2	4,20±1,09	2,76±0,59	1,32±0,05	1,57±0,09	3,49±0,58	2,70±0,35
LD2-1HNT	4,77±1,19	4,30±0,91	1,89±0,06	1,96±0,07	5,40±0,95	4,79±0,62
LD2-3HNT	4,69±1,11	4,98±1,09	2,51±0,27	3,34±0,14	6,02±1,09	5,19±0,74
LD2-7HNT	4,81±1,59	4,28±0,98	4,84±0,05	4,11±0,11	7,70±1,27	6,32±1,05
LD2-A	5,42±0,95	2,85±0,71	1,78±0,09	1,72±0,05	2,00±0,15	2,31±0,22
LD2-1HNT-A	6,61±1,28	4,34±0,82	2,66±0,04	2,50±0,08	3,06±0,32	3,47±0,11
LD2-3HNT-A	5,39±0,80	4,45±1,12	3,60±0,05	3,05±0,09	5,75±0,73	5,87±0,51
LD2-7HNT-A	5,49±1,62	4,19±1,33	3,63±0,07	3,64±0,10	8,40±0,60	6,28±0,38

Tab. F.7: Souhrn hodnot elektrické pevnosti pro všechny testované materiály ve výchozím stavu (0 h) a na konci experimentu zrychleného tepelného stárnutí (1000 h).

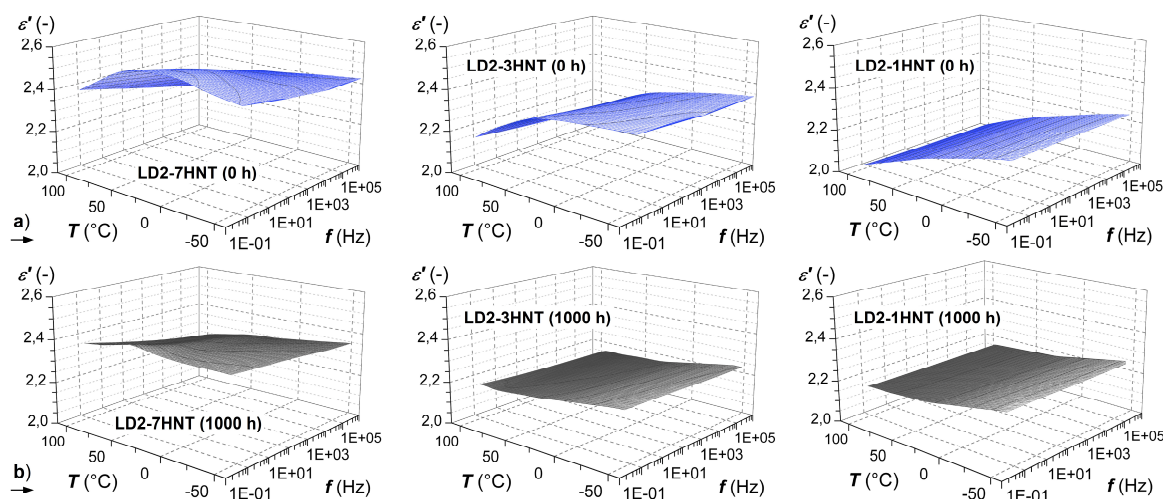
	E_p (kV/mm)			E_p (kV/mm)	
	0 h	1000 h		0 h	1000 h
LD2	84,59±3,28	79,24±3,48	LD2-A	88,79±4,16	77,63±4,16
LD2-1HNT	84,49±7,54	84,13±9,09	LD2-1HNT-A	76,98±2,85	72,20±2,85
LD2-3HNT	80,29±6,52	78,51±7,32	LD2-3HNT-A	78,01±6,43	74,25±6,43
LD2-7HNT	59,34±3,10	60,86±3,10	LD2-7HNT-A	69,11±5,41	64,97±5,41

Dále je uveden souhrn výsledků analýz realizovaných s využitím BDS. Na Obr. F.24 jsou znázorněny teplotně-frekvenční závislosti ε'' , které dokazují nejviditelnější změnu mezi výchozím stavem a libovolným z následujících stavů po vystavení zvýšené teplotě. Následuje Obr. F.25 s průběhy ε' , který pouze potvrzuje zjištění vycházející již z průběhů ε'' (vzájemně provázané parametry). Proto je na tomto obrázku uvedeno již jen srovnání průběhů ε' pro výchozí stav a stav po 1000 h vystavení teplotě 95 °C. Přidání směsi dalších aditiv se při hodnocení dopadů působení zvýšené teploty na dielektrické vlastnosti u testovaných materiálů viditelně neprojeví a grafy pro materiály s přidavkem dalších aditiv tak již nejsou prezentovány.

Stejně jako v případě charakterizace všech materiálů ve stavu krátce po extruzi a při hodnocení experimentu zrychleného stárnutí UV zářením jsou v případě experimentu zrychleného tepelného stárnutí shrnuty hodnoty ε' a ε'' pro frekvenci 50 Hz a teplotu 30 °C, viz Tab. F.8. V této tabulce uvedené hodnoty potvrzují předpoklad pouhého vysušování, které je navíc výraznější v případě vyšší úrovně plnění.



Obr. F.24: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí imaginární složky relativní permitivity pro kompozity na bázi LD2 bez dalších aditiv a) ve výchozím stavu, b) po 150 h, c) po 400 h a d) po 1000 h vystavení teplotě 95 °C.



Obr. F.25: 3D interpretace teplotně-frekvenčních závislostí reálné složky relativní permitivity pro kompozity na bázi LD2 bez dalších aditiv a) ve výchozím stavu, b) po 1000 h vystavení teplotě 95 °C.

Tab. F.8: Souhrn hodnot reálné a imaginární složky relativní permitivity při teplotě 30 °C a frekvenci 50 Hz pro všechny materiály vystavené zvýšené teplotě – hodnoty pro výchozí stav (0 h) a pro všechny časy vystavení teplotě 95 °C (50 h, 100 h a 150 h).

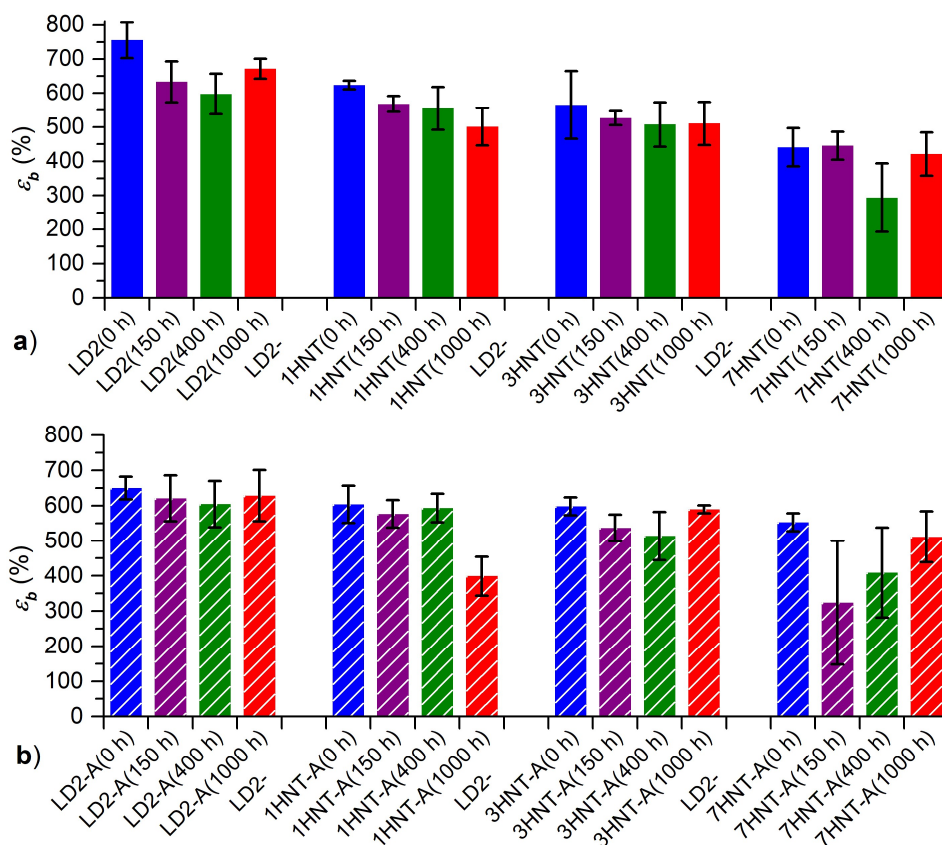
	$\epsilon'_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})} (-)$			$\epsilon''_{(30\text{ }^{\circ}\text{C}, 50\text{ Hz})} (-)$		
	0 h	400 h	1000 h	0 h	400 h	1000 h
LD2	2,138	2,183	2,166	1,05E-04	3,15E-05	5,71E-05
LD2-1HNT	2,151	2,142	2,181	1,09E-03	3,62E-04	6,58E-04
LD2-3HNT	2,307	2,233	2,186	7,77E-03	2,92E-03	3,24E-03
LD2-7HNT	2,499	2,405	2,366	1,66E-02	1,59E-02	1,38E-02
LD2-A	2,169	2,112	2,130	3,43E-05	1,31E-05	2,81E-05
LD2-1HNT-A	2,309	2,212	2,134	1,17E-03	3,46E-04	5,94E-04
LD2-3HNT-A	2,315	2,278	2,199	3,66E-03	1,53E-03	2,08E-03
LD2-7HNT-A	2,393	2,359	2,305	1,15E-02	6,66E-03	7,99E-03

Určování mechanických vlastností

Hlavním výstupem z měření mechanických vlastností (z tahových zkoušek) je souhrn hodnot všech sledovaných parametrů pro výchozí stav a vybrané doby působení zvýšené teploty 95 °C uvedený v Tab. F.9. Hodnoty pro stavy po 50 h a po 100 h působení zvýšené teploty nejsou uvedeny z důvodu co největší přehlednosti vyhodnocení, přičemž sledované parametry se pro tyto časy pohybují mezi hodnotami pro výchozí stav a stav po 150 h stárnutí. Graficky jsou výsledky tahových zkoušek prezentovány jen na Obr. F.26, který znázorňuje hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Znázornění hodnot ϵ_b je vybráno proto, že jeho hodnoty se při experimentu zrychleného tepelného stárnutí mění nejvíce. Rozdíly však mohou být především u 7% úrovně plnění dány nehomogenitou vzorků.

Tab. F.9: Souhrn hodnot charakteristik meze kluzu a přetržení pro testované materiály ve výchozím stavu (0 h) a po vystavení zvýšené teplotě při experimentu zrychleného stárnutí (150 h, 400 h a 1000 h).

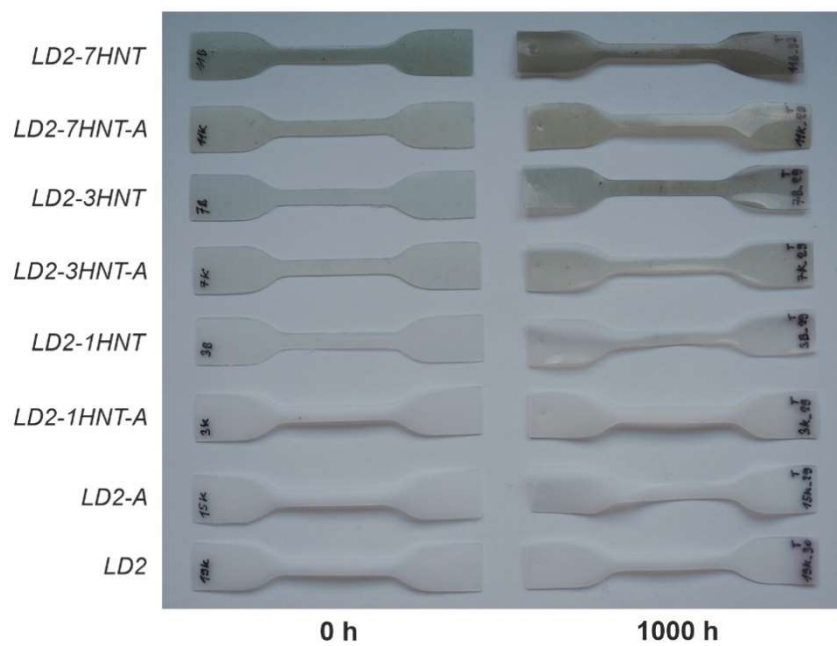
materiál: LD2-	ε_y (%)	$\nu(\varepsilon_y)$ (%)	σ_y (MPa)	$\nu(\sigma_y)$ (%)	ε_b (%)	$\nu(\varepsilon_b)$ (%)	σ_b (MPa)	$\nu(\sigma_b)$ (%)
(0 h)	9,10	1,10	13,96	1,28	755,28	6,93	31,12	6,04
(150 h)	9,48	2,64	15,21	1,32	633,05	9,50	27,11	12,49
(400 h)	9,56	4,20	14,74	1,31	597,49	9,89	25,08	11,73
(1000 h)	10,96	1,08	13,08	0,54	671,59	4,32	24,96	4,03
A (0 h)	7,81	8,28	14,40	2,55	649,85	4,92	28,25	5,61
A (150 h)	9,20	2,45	15,62	1,15	620,75	10,48	26,25	11,82
A (400 h)	9,25	7,62	16,12	1,14	604,22	10,83	24,39	19,70
A (1000 h)	10,22	1,31	13,49	0,33	628,16	11,58	21,69	20,46
1HNT (0 h)	9,08	2,59	13,41	0,56	623,54	1,98	27,83	1,52
1HNT (150 h)	7,94	4,96	16,69	1,32	568,19	4,05	25,24	6,20
1HNT (400 h)	8,27	2,79	16,49	1,22	554,94	11,35	23,07	18,45
1HNT (1000 h)	10,14	1,58	12,51	1,01	500,57	10,89	18,63	16,82
1HNT-A (0 h)	8,56	1,81	14,00	1,61	603,85	8,76	25,45	8,40
1HNT-A (150 h)	8,29	8,20	15,35	1,63	576,20	6,82	24,16	9,20
1HNT-A (400 h)	8,48	6,42	15,24	1,78	593,30	6,82	24,86	9,52
1HNT-A (1000 h)	10,38	1,07	12,51	0,23	399,05	13,88	12,64	27,60
3HNT (0 h)	8,70	2,01	13,82	2,52	565,01	17,55	24,93	21,06
3HNT (150 h)	8,69	2,09	15,81	1,51	526,21	3,97	22,27	14,27
3HNT (400 h)	8,98	0,99	15,60	0,61	507,64	12,82	20,21	26,16
3HNT (1000 h)	9,83	3,26	13,82	1,10	510,84	12,46	20,32	15,69
3HNT-A (0 h)	8,23	1,64	13,95	2,67	597,71	4,30	26,74	2,07
3HNT-A (150 h)	8,04	3,16	16,39	1,35	536,10	7,03	22,51	9,86
3HNT-A (400 h)	8,29	2,14	16,09	0,59	513,25	13,32	21,68	13,45
3HNT-A (1000 h)	9,08	1,94	13,79	0,46	588,99	1,93	23,41	2,82
7HNT (0 h)	7,98	2,58	13,37	0,65	440,84	12,66	17,32	17,51
7HNT (150 h)	7,78	2,27	16,17	1,66	445,75	9,17	18,13	11,91
7HNT (400 h)	7,75	4,84	15,79	1,29	293,36	34,32	11,33	39,11
7HNT (1000 h)	9,13	1,56	13,61	0,88	421,02	14,94	14,28	31,07
7HNT-A (0 h)	7,56	1,35	13,73	0,54	552,45	4,62	23,28	4,56
7HNT-A (150 h)	7,56	2,91	16,14	2,32	323,60	54,44	12,83	53,25
7HNT-A (400 h)	7,73	3,75	16,10	2,49	409,04	31,25	14,37	36,20
7HNT-A (1000 h)	8,35	1,37	13,85	1,23	510,96	14,15	19,63	16,58



Obr. F.26: Grafické znázornění hodnot poměrného prodloužení při přetržení pro všechny materiály vystavené působení zvýšené teploty 95 °C a) bez směsi dalších aditiv a b) se směsí dalších aditiv.

Hodnocení zabarvení testovaných vzorků

Změny barev testovaných materiálů v průběhu zrychleného stárnutí ilustruje Obr. F.27. Na tomto obrázku jsou zobrazeny vzorky pouze ve výchozím stavu, tedy ve stavu bez působení zvýšené teploty (použito označení 0 h), a ve stavu po vystavení teplotě 95 °C po dobu 1000 h. V případě hodnocení zrychleného tepelného stárnutí není patrné kolísání barevného zabarvení jako v případě stárnutí UV zářením. Viditelná změna barvy, jejíž příčina nebyla dosud zjištěna, je v tomto případě patrná pouze pro nejvyšší úroveň plnění HNT. Z provedeného pozorování vyplývá, že při teplotě 95 °C a při nastavených časech stárnutí (v horkovzdušné sušárně bez přístupu slunečního záření) nedochází k projevům aktivace antioxidantu pozorovaným při stárnutí UV zářením.



Obr. F.27: Orientační zobrazení rozdílů zabarvení všech testovaných materiálů před vystavením zvýšené teplotě a po vystavení zvýšené teplotě na dobu 1000 h.