



**FAKULTA  
ELEKTROTECHNICKÁ  
ZÁPADOČESKÉ  
UNIVERZITY  
V PLZNI**

# **AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE**

**Elektroizolační kompozitní materiály  
se sníženou hořlavostí**

**Ing. Petr Kadlec**

**Plzeň, 2019**

# **Autoreferát 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.**

**Datum státní doktorské zkoušky: 2. 10. 2017**

Tato disertační práce byla vypracována v prezenčním doktorském studiu na Katedře technologií a měření Fakulty elektrotechnické ZČU v Plzni.

Uchazeč:           Ing. Petr Kadlec  
Fakulta elektrotechnická  
Katedra technologií a měření  
Univerzitní 26, 306 14 Plzeň

Školitel:           doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.  
Fakulta elektrotechnická  
Katedra technologií a měření  
Univerzitní 26, 306 14 Plzeň

Oponenti:

Autoreferát byl odevzdán dne:

Autoreferát byl rozeslán dne:

Obhajoba disertační práce se koná dne:

před komisí v oboru „Elektrotechnika“

na FEL ZČU v Plzni, Univerzitní 26, 306 14 Plzeň,

v zasedací místnosti č.           v           hodin.

S disertační prací je možno se seznámit na oddělení vědecké knihovny  
FEL ZČU v Plzni, Univerzitní 26, v místnosti EU202.

# **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 matricí, 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

# **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

## Obsah

|          |                                                                  |           |
|----------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Úvod .....</b>                                                | <b>6</b>  |
| <b>2</b> | <b>Současný stav řešené problematiky.....</b>                    | <b>7</b>  |
| 2.1      | Současné polymerní elektroizolační systémy kabelů.....           | 7         |
| 2.2      | Tubulární halloysit .....                                        | 8         |
| 2.3      | Perspektivní polymerní kompozity s halloysitem .....             | 9         |
| <b>3</b> | <b>Cíle disertační práce .....</b>                               | <b>11</b> |
| <b>4</b> | <b>Představení realizovaných experimentů .....</b>               | <b>12</b> |
| 4.1      | Využité diagnostické techniky .....                              | 12        |
| 4.2      | Testované materiály .....                                        | 13        |
| 4.3      | Představení experimentů zrychleného stárnutí.....                | 14        |
| <b>5</b> | <b>Dosažené výsledky provedených experimentů .....</b>           | <b>15</b> |
| 5.1      | Výsledky charakterizace plniva Dragonite HP .....                | 15        |
| 5.2      | Výsledky základní charakterizace polymerních materiálů.....      | 16        |
| 5.3      | Výsledky experimentu zrychleného stárnutí UV zářením .....       | 19        |
| 5.4      | Výsledky experimentu zrychleného tepelného stárnutí .....        | 20        |
| <b>6</b> | <b>Přínosy disertační práce .....</b>                            | <b>22</b> |
| <b>7</b> | <b>Závěr .....</b>                                               | <b>23</b> |
|          | <b>Publikace autora k hlavnímu tématu disertační práce .....</b> | <b>24</b> |
|          | <b>Ostatní publikace a další výstupy autora .....</b>            | <b>26</b> |
|          | <b>Použitá literatura .....</b>                                  | <b>28</b> |

# 1 Úvod

Neustálé inovování používaných elektroizolačních materiálů směřující k realizaci stále dokonalejšího elektroizolačního systému představuje jeden z velmi důležitých předpokladů pro komplexní pokrok v elektrotechnice. Při vývoji nových perspektivních izolačních materiálů je třeba se zaměřit jednak na hodnocení chování materiálů v běžných provozních podmínkách, ale také na zjišťování dopadů výjimečných (havarijních) stavů na dané materiály. Jako elektroizolační materiály se v současnosti 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 nebo 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 kompozity, věnovat velkou pozornost. Mezi významné vlivy působící (obvykle negativně) na elektroizolační materiály 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 provázána hořením. V tomto případě dochází běžně k nevratné ztrátě funkčnosti izolačního systému.

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 představovaná disertační práce, by mohlo být dle provedené rešerše využití v této aplikaci inovativního plniva nazývaného tubulární halloysit (HNT). Jedná se o přírodní jílový materiál, který vykazuje oproti příbuzným anorganickým materiálům unikátní strukturu přispívající mimo jiné též k lepší dispergaci (rovnoměrnému rozptýlení) plniva v polymeru i bez jeho zdlouhavého a finančně nákladného zpracování po těžbě a bez další modifikace.

## 2 Současný stav řešené problematiky

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 kompozitů, jejichž minimálně jednou složkou je polymer. Polymery nebo kompozity s polymerní složkou, především s polymerní matricí, tvoří 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. Oborem, kterému je v rámci představované disertační práce věnována největší pozornost, je obor zabývající se výrobou kabelů.

### 2.1 Současné polymerní elektroizolační systémy kabelů

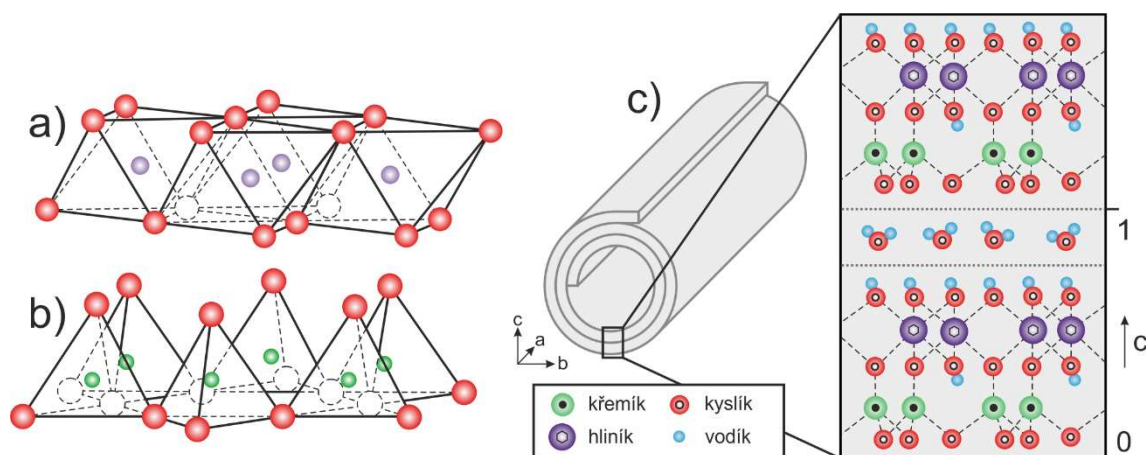
Při řešení problematiky jen elektroizolačních materiálů využitelných při výrobě kabelů (silových kabelů používaných v distribuční soustavě pro napěťové hladiny do 35 kV) se poměrně značně zužuje spektrum polymerních materiálů vhodných pro danou aplikaci. Elektroizolační systémy kabelů tvořené několika vrstvami (komponenty) jsou založeny majoritně na bázi termoplastů [1, 2]. Dlouhodobě jsou pro výrobu elektroizolačních vrstev kabelů nejrozšířenějšími termoplasty poly(vinylchlorid) se zkratkou PVC a polyethylen, přičemž PE je většinou síťovaný [3]. Pro speciální aplikace nachází často uplatnění polymerní směsi, mezi které patří směs pro výrobu izolačních vrstev kabelů se sníženou hořlavostí označované např. zkratkou HFFR (*Halogen Free Flame Retardant*). Základní složení HFFR materiálu (výrobce Arkema [4]) je následující: kopolymer ethylen-vinylacetát (případně kopolymer ethylen-akrylát), polyethylen s funkcí vazebného materiálu a minerální plnivo. Jako perspektivní se ukazuje používání speciálních polymerních materiálů založených např. na silikonovém kaučuku, které při hoření keramizují [5]. Z hlediska dielektrických vlastností se především pro vyšší napěťové hladiny jeví jako nejvhodnější nepolární polymery, mezi které patří ze zmiňovaných polymerů PE. Využívání čistého, případně síťovaného, PE 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 materiálu na bázi PE pro kabelový průmysl, které jsou předmětem představované disertační práce, se lze v tomto krátkém textu omezit jen na představení tubulárního halloysitu jako plniva s primárně oheň retardačními účinky.

## 2.2 Tubulární halloysit

Halloysit je zástupcem jílových minerálů a lze jej dále zařadit do skupin fylosilikátů a aluminosilikátů. Jedná se o minerál, který je považován za horninotvorný [6] vyskytující se v přírodě v několika strukturně odlišných formách (s odlišnou morfologií), podrobně viz článek [7]. Běžně se uvádí, že halloysit se vyskytuje v planární formě (velmi podobné kaolinitu) nebo v tubulární (neplanární) formě [8, 9], která je předmětem prezentovaného výzkumu. Halloysit v tubulární formě, jehož základní částice představují duté válcové útvary označované jako nanotrubičky, je v disertační 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. HNT se uplatňuje např. jako plnivo polymerních kompozitů, které je použitelné i bez nutnosti náročného zpracování po jeho vytěžení. Tubulární halloysit však může být také mnoha způsoby dále zpracováván, aby bylo dosaženo co nejlepších vlastností pro konkrétní aplikaci. 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) [10]. Ve farmaceutickém průmyslu je možná aplikace nanotrubiček halloysitu jako nosičů léčiv.

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, konkrétně v mezivrstvě mezi dvěma aluminosilikátovými vrstvami [8]. V případě přítomnosti vody v mezivrstvách je v chemickém vzorci  $n = 2$  (hydratovaný halloysit) a po dehydrataci struktury je  $n = 0$  (dehydratovaný halloysit). Názorné zobrazení struktury HNT ukazuje *Obr. 1*, přičemž *Obr. 1a* znázorňuje prostorovou síť tetraedrů s centrálním atomem hliníku a *Obr. 1b* poté představuje prostorovou síť oktaedrů standardně s centrálním atomem křemíku [11, 12]. Spojením tetraedrické a oktaedrické sítě vzniká již zmíněná základní aluminosilikátová vrstva. Idealizované zobrazení nanotrubičky halloysitu společně s řezem částicí vedeným v rovině kolmé k její ose uvádí *Obr. 1c* [13, 14].



Obr. 1: 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.

Tubulární halloysit je minerál, který vznikl v zemské kůře přirozenými procesy, mezi které patří především hydrotermální alterace a zvětrávání [12]. 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) [12, 15]. HNT se nachází v menší míře též v Evropě, kde je významnou lokalitou s průmyslovou těžbou Dumino Mine v Polsku [16] a mezi méně významné naleziště HNT patří např. také lokalita Biela hora poblíž města Michalovce na Slovensku [17, 18]. Dle lokality výskytu HNT se i velmi výrazně odlišují rozměry jednotlivých nanotrubiček, které mohou ovlivnit využitelnost HNT z dané lokality pro konkrétní aplikaci. Na základě článku [19] lze uvést, že nanotrubičky halloysitu (souhrn z několika lokalit) mají délku v intervalu od 200 nm až do 5  $\mu\text{m}$ , vnější průměr od 20 do 200 nm a vnitřní průměr od 5 do 70 nm. V závislosti na lokalitě těžby se HNT odlišuje též zastoupením hydratovaného a dehydratovaného typu.

### 2.3 Perspektivní polymerní kompozity s halloysitem

Tubulární halloysit je možné využít ve funkci plniva v mnoha i velmi odlišných typech kompozitů s polymerní maticí. 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 maticí z reaktoplastů nebo elastomerů. Ze skupiny termoplastů již byly pro výrobu kompozitů s HNT využity např. tyto polymery: polyethylen [20], poly(vinylchlorid) [21], polypropylen [18, 22], ethylen-vinylacetát [23], polyamid [24], poly(ethylen-tereftalát) [25], polytetrafluorethylen [26],

polymer na bázi kyseliny polymléčné [27] a polyethersulfon [28]. Ze skupiny reaktoplastů jsou v souvislosti s využitím HNT uváděny hlavně epoxidové pryskyřice [29] a nenasyčené polyesterové pryskyřice [30]. Mezi elastomery již použité pro přípravu kompozitů s HNT patří např. styren-butadienový kaučuk [31] či silikonový kaučuk [32].

Kompozity tvořené polyethylenem a tubulárním halloysitem (kompozity PE/HNT) představují spojení polyethylenu 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 retardovat hoření kompozitu s polymerní matricí [33, 34]. Kompozity s PE/HNT jsou stále poměrně málo vyráběné a prakticky využívané a podrobně se jim věnuje dosud jen málo informačních zdrojů (např. [20, 35, 36]). Některé články jsou zaměřeny konkrétně na tepelnou stabilitu a oheň retardaci polyethylenu podpořenou přidáním HNT (např. [34, 37, 38]). Mnohem častěji se lze stále setkat s kompozity s PE matricí obsahující jiné jílové minerály, především montmorillonite (MMT) [39, 40, 41]. S ohledem na důležitost zlepšování tepelné odolnosti a oheň retardace jsou zajímavé také některé články (např. [42]), které jsou zaměřeny souhrnně na polymerní kompozity s MMT či podobnými jílovými minerály. Chování celé skupiny zmiňovaných kompozitů s jílovými plnivými se totiž v některých ohledech dosti shoduje. Dle výsledků publikovaných v [9a] je však možné doplnit, že MMT (s označením Cloisite-20) vykazuje oproti HNT horší dielektrické vlastnosti a je tak pro aplikaci v elektroizolačních systémech méně vhodný.

Tubulární struktura HNT zaručuje menší kontaktní plochy, kterými se mohou dotýkat jednotlivé nanotrubičky a u HNT tak lze dosáhnout přirozeně lepšího rozptýlení částic než v případě běžných planárních jílových minerálů (MMT) [12]. Kromě tvaru částic HNT způsobují jednodušší rozptýlení také slabé síly působící mezi jednotlivými nanotrubičkami (vodíkové můstky a van der Waalsovy síly) oproti často iontovým vazbám mezi vrstvami planárních jílových minerálů [12]. 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 [12]. Základní postup začleňování HNT je obecně jednoduchý a představuje pouze aplikaci halloysitu, který může být čištěný, do základního polymeru při jeho výrobě či zpracování. Základní postup začleňování HNT do polymeru může být zdokonalen přidáním kroku modifikace (např. povrchové funkcionalizace) HNT.

### 3 Cíle disertační práce

**Hlavní cíl** realizovaného výzkumu a vývoje kompozitů s PE matricí 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 skutečně ve funkci retardéru hoření) při zachování či dokonce zlepšení dalších důležitých materiálových vlastností, které jsou zjišťovány ve stavu krátce po výrobě i v průběhu degradace materiálu vyvolané zvýšenou teplotou a ultrafialovým (UV) zářením. Před aplikací v kabelovém průmyslu je třeba na základě realizovaných experimentů definovat, pro jaké izolační vrstvy a v jakém prostředí lze materiál použít.

**Dílčí cíle** činnosti autora realizované v rámci představované 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 vlastností při zachování dalších důležitých užitných vlastností.

Obecný cíl disertační práce je prohloubit dosavadní znalosti o kompozitech PE/HNT z hlediska jejich uplatnění v elektrotechnice, konkrétně v kabelovém průmyslu. V rámci práce je třeba provést rešerši zaměřenou na charakterizaci jednotlivých složek navržených kompozitů, ale také rešerši týkající se současných trendů v konstrukci kabelů.

## 4 Představení realizovaných experimentů

### 4.1 Využití diagnostické techniky

Při charakterizaci materiálů byla nejprve pro **určování chemické struktury** na základě detekovaných chemických vazeb (funkčních skupin) využita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), která představuje typ vibrační spektroskopie. Pro analýzu chemických vazeb v testovaných materiálech byl použit spektrometr Nicolet 380 (výrobce Thermo Scientific). Analýzy plniva (peleta o průměru 13 mm) i polymerních fólií (čtvercové vzorky s délkou strany 35 mm) byly provedeny v transmisním režimu.

Dále byly při **zjišťování chování materiálů při tepelném namáhání** uplatněny termické analýzy. V rámci uskutečněných experimentů byla konkrétně využita simultánní termická analýza (STA), která umožňuje zaznamenávat současně průběh změny hmotnosti a průběh tepelného toku vzorkem (množství vzorkem přijímané a odevzdávané energie) neboli tepelnou bilanci dějů probíhajících v materiálech při řízeném ohřevu. 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 v případě vzorků polymerních materiálů (vyříznutých z fólie) byla vždy dodržena hmotnost  $9,0 \pm 0,5$  mg. Měření byla realizována ve vzduchové atmosféře s rychlostí ohřevu  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Následně byly hodnoceny **dielektrické vlastnosti** na základě několika klíčových parametrů, kterými jsou: vnitřní rezistivita  $\rho_v$  a polarizační indexy  $PI$  vycházející z měření ustáleného proudu při absorpci dielektrika, elektrická pevnost  $E_p$  vycházející z hodnoty průrazného napětí a relativní permitivita (reálná složka  $\varepsilon'$  a imaginární složka  $\varepsilon''$ ). Vnitřní rezistivita a polarizační indexy byly stanoveny dle normy ČSN IEC 93 na základě měření pomocí měřicí aparatury od výrobce Keithley při nastavení testovacího stejnosměrného napětí 1000 V. Určování elektrické pevnosti bylo realizováno v souladu s normou ČSN EN 60243-1 a byla využita aparatura od výrobce HighVolt. Určována byla střídavá elektrická pevnost (testovací napětí s frekvencí 50 Hz). Rychlost nárůstu napětí v průběhu testů byla konstantní ( $1\text{ kV/s}$ ). Průběhy relativní permitivity byly určovány pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie (BDS), přičemž byl využit analyzátor Alpha-A (výrobce Novocontrol Technologies). Pro všechny analyzované materiály byl zvolen frekvenční rozsah testovacího napětí od 0,5 Hz do 1 MHz a amplituda napětí byla nastavena na 1 V.

V neposlední řadě byly hodnoceny **mechanické vlastnosti**, přičemž při testování materiálů na bázi termoplastu byla zvolena jako nejdůležitější zkouška pevnosti v tahu.

Hlavními sledovanými parametry získanými provedením tahové zkoušky jsou napětí na mezi kluzu  $\sigma_y$ , poměrné prodloužení na mezi kluzu  $\varepsilon_y$ , napětí při přetržení  $\sigma_b$  a poměrné prodloužení při přetržení  $\varepsilon_b$ . Zkoušky pevnosti v tahu byly realizovány pomocí zkušebního stroje LabTest 3.030 (výrobce LaborTech), který umožňuje měřit sílu od jednotek newtonů do 1 kN. Testovány byly vzorky ve tvaru oboustranné lopatky (typ 5A dle normy ČSN EN ISO 527-2) a pro posun čelistí zkušebního stroje byla zvolena rychlost 20 mm/min.

## 4.2 Testované materiály

**Základní materiály** představují tři komerčně dostupné PE 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 lineární nízkohustotní PE (hustota  $918 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , index toku taveniny 2,8 g/10 min) vyráběný polymerací se Ziegler-Nattovými katalyzátory a označený zkratkou **LD1**. Druhý použitý typ polyethylenu označený **LD2** představuje lineární nízkohustotní PE (hustota  $926 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , index toku taveniny 3,3 g/10 min) připravený jako kopolymer etylenu s  $\alpha$ -olefinem (1-hexen). Třetí typ polyethylenu označený zkratkou **HD** představuje vysokohustotní PE (hustota  $956 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , index toku taveniny 0,33 g/10 min) vyráběný polymerací v plynné fázi [1] jako homopolymer se základní stabilizací.

**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) [43]. Výrobce udává podíl HNT vyšší než 95 % (určeno rentgenovou difraktometrií) a též uvádí, že plnivo obsahuje více než 89,9 % částic o velikosti menší než  $10 \mu\text{m}$  a zároveň 49,4 % částic menších než  $0,2 \mu\text{m}$  [43]. Z analýzy Dragonitu (stejná lokalita těžby) publikované v literatuře [19] však vyplývá, že Dragonite obsahuje jen 84 % HNT a zbytek jílu tvoří kaolinit, křemen a další minerály. Dle [19] 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  $57,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Článek [44] uvádí, že HNT z dolu Dragon Mine je primárně dehydratovaný.

**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 několik zpracovatelských přísad (maziva

a aditiva pro dosažení lepší provázanosti polymeru s jílovým plnivem) a zástupce skupiny antidegradantů a stabilizátorů. Z hlediska degradace materiálů je nejdůležitější přítomnost antioxidantu, který patří do skupiny stíněných fenolů.

Ze základních materiálů bylo extruzí připraveno celkem 24 **polymerních 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. Testované polymerní materiály byly připraveny 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. První krok výroby představuje přípravu granulátu obsahujícího základní materiály ve zvoleném hmotnostním podílu (příprava tzv. kompaundu) a v druhém kroku jsou poté z granulátu kompaundu připraveny testované fólie. Výsledné polymerní fólie mají šířku cca 10 cm a tloušťku  $0,28 \pm 0,08$  mm.

### 4.3 Představení experimentů zrychleného stárnutí

Na základě komplexního vyhodnocení výsledků měření polymerních materiálů ve stavu krátce po extruzi byla pro experiment zrychleného stárnutí vybrána jen jedna skupina materiálů. Skupina materiálů začleňuje jeden základní polyethylen a všechny materiály na bázi tohoto PE. Experiment zrychleného stárnutí byl tedy realizován celkem pro osm materiálů. V rámci experimentu zrychleného stárnutí jsou uskutečněny 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).

Při experimentu zrychleného stárnutí UV zářením byly vzorky 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, které integruje jako zdroje UV záření trubicové fluorescenční lampy. Pro použité lampy umístěné v osvitovém zařízení uvádí výrobce, že

generují UVB záření hlavně v rozsahu vlnových délek od 290 nm do 320 nm s výkonovým maximem při 302 nm [45]. Lampy jsou umístěny horizontálně nad testovanými vzorky.

Experiment zrychleného tepelného stárnutí probíhal v horkovzdušné sušárně a 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. Vzhledem k omezené kapacitě dostupné sušárny nemohly být umístěny do sušárny všechny vzorky najednou. Bylo tak hledáno optimální řešení pro postupné umísťování a odebírání vzorků, tak aby byl celý proces přehledný a při tom realizovatelný v co nejkratším čase. Stárnutí probíhalo při teplotě 95 °C, což je téměř maximální teplota, při které ještě nedochází k viditelnému měknutí a deformaci vzorků testovaných materiálů. Experiment zrychleného tepelného stárnutí byl realizován v souladu s normami ČSN EN 60811-401 a ČSN EN 60216-1.

## 5 Dosažené výsledky provedených experimentů

### 5.1 Výsledky charakterizace plniva Dragonite HP

Při charakterizaci plniva bylo s využitím infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací v transmisním režimu ověřeno, že chemické složení a struktura testovaného plniva (HNT) odpovídá předpokladům získaným z literatury a od dodavatele plniva.

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. 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 hydroxylových skupin) doprovázená hmotnostním úbytkem, který činí přibližně 13 %. Výsledky měření plniva pomocí STA uvádí některé autorské články, např. [2a, 8a, 20a].

V poslední části charakterizace plniva Dragonite HP provedené autorem práce byly hodnoceny dielektrické vlastnosti na základě výsledků BDS (testovány pelety připravené z cca 200 mg slisovaného plniva). Dielektrické vlastnosti tak byly interpretovány pouze pomocí průběhů reálné a imaginární složky relativní permitivity. Základní testování plniva pomocí BDS prezentované v disertační práci bylo realizováno ve třech krocích. 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 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 reálného využití testovaných kompozitů.

Ze získaných průběhů  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  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  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  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  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$ . Např. pro frekvenci 50 Hz a teplotě  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  lze uvést z průběhu prvního ohřevu hodnoty  $\varepsilon' = 4461$  a  $\varepsilon'' = 5919$  a z průběhu druhého ohřevu hodnoty  $\varepsilon' = 9,79$  a  $\varepsilon'' = 0,39$  [20a]. Rozsáhlejší charakterizaci plniva Dragonite HP uvádí autorský článek v impaktovaném časopisu [20a].

## 5.2 Výsledky základní charakterizace polymerních materiálů

### Zhodnocení základní charakterizace polymerních materiálů

Z výsledků měření pomocí FTIR je patrné, že přidáním určitého hmotnostního podílu HNT se v získaných spektrogramech objeví pásy v intervalu vlnočtů odpovídajících vibracím v samotném plnivu. Intenzita těchto spektrálních pásů se zvyšuje 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 však 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 na bázi HD. Zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje u materiálů na bázi HD začleněním HNT je sice 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 na bázi nízkohustotního PE a prosazuje se více s rostoucí úrovní plnění.

Výsledky měření  $E_p$  a  $\rho_v$  dokazují obecně mírné zhoršení těchto dielektrických parametrů vlivem začlenění HNT. Největší snížení  $E_p$  a  $\rho_v$  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 frekvenci 50 Hz nedochází se změnou úrovně plnění k podstatným změnám hodnot  $\varepsilon'$ . Jako problematické se však ukázalo zvýšení hodnot  $\varepsilon''$  (a souvisejícího ztrátového činitele) v případě kompozitů se 7% plněním HNT, protože jsou překračovány hodnoty uznávané jako mezní pro daný typ materiálu pro kabelové izolace (např. dle ČSN IEC 60502-2).

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  $\sigma_y$  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 indexu toku taveniny) byla zaměřena pozornost na nízkohustotní PE. Mezi materiály na bázi LD1 a LD2 bylo rozhodnuto především na základě hodnoty mechanických napětí na mezi kluzu a při přetržení. Hodnoty těchto parametrů jsou vyšší pro materiály na bázi LD2. Na druhou stranu, např. na základě nejnižších hodnot maxima tepelného toku v průběhu řízeného ohřevu, mohly být vybrány materiály na bázi LD1.

### **Analýza rozptýlení plniva v polymeru**

Kromě určování chemické struktury a materiálových vlastností byla provedena také analýza rozptýlení plniva. Pro získání představy o rozptýlení částic HNT ve větším objemu PE byly vzorky materiálů sledovány pomocí optické mikroskopie. Z výsledků optické mikroskopie s malým zvětšením nelze detailně charakterizovat jednotlivé částice plniva ani vznikající aglomeráty, ale lze popsat alespoň četnost výskytu a pravidelnost rozptýlení největších aglomerátů, což je pro praktické využití v průmyslu velmi důležité. Z výsledků pozorování vzorků pomocí mikroskopu je patrný 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. V případě, kdy není použita směs dalších aditiv, dochází k výraznější tvorbě viditelných bublin a otevřených dutin, jejichž tvar je často protáhlý a orientovaný ve směru extruze. Vznik dutin ovlivňuje též vysušení HNT.

Hlavní analýza rozptýlení částic HNT byla provedena pomocí FTIR. Výsledky optické mikroskopie nedokazují, že dochází skutečně ke sledování částic HNT. 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 pro vybrané vlnočty odpovídající středním vlnočtům definovaným při popisu struktury HNT. Výsledky získané pro kompozity na bázi LD2 dokazují nárůst absorpčních koeficientů pro všechny hodnocené vlnočty 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 přídavkem směsi dalších aditiv byly zjištěny jen minimální odchylky od měření materiálů bez přídavku směsi dalších aditiv, přičemž materiály s přídavkem dalších aditiv vykazují mírně vyšší variační koeficienty určených absorpčních koeficientů. Toto zjištění

dokazuje, že použitá směs dalších aditiv s velkou pravděpodobností nezlepšuje hodnocené rozptýlení částic HNT v polyethylenu LD2. Obdobné výsledky byly získány i pro ostatní materiály na bázi polyethylenů LD1 a HD. Popisovaná analýza rozptýlení částic HNT v polyethylenu je publikována v autorském článku v impaktovaném časopisu [22a].

### 5.3 Výsledky experimentu zrychleného stárnutí UV zářením

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. Ve výsledcích všech analýz a měření se do určité míry projevuje síťování a štěpení řetězců PE iniciované působením UV záření s definovaným spektrem vlnových délek. Z vyhodnocení změn chemické struktury testovaných materiálů vyvolaných UV zářením vyplývá, že koncentrace v materiálu přítomných produktů degradace, které obsahují karbonylové skupiny, se zvyšuje s rostoucí úrovní plnění HNT (při působení UV záření). Primárně na základě výsledků termických analýz byla dále více řešena otázka síťování materiálů UV zářením, protože realizace síťování PE pomocí UV záření se zdá být z hlediska termických vlastností jako žádoucí úprava materiálu. Využívání síťování UV zářením v průmyslu, dokonce přímo v oblasti kabelového průmyslu (ozařování izolace kabelů), popisuje např. článek [46], dle kterého probíhá expozice UV zářením po extruzi izolační vrstvy přímo na výrobní lince.

Za nejdůležitější pozitivní zjištění z hlediska termických vlastností lze považovat zvýšení teploty počátku hlavního termo-oxidačního děje v případě materiálů bez HNT. 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. Nejspíše dochází k žádoucí kombinaci interakce čistého PE s UV zářením, které vyvolává zvýšení úrovně síťování, a pozitivního efektu antioxidantu, který zpomaluje tvorbu degradačních produktů. Dále vlivem ozáření klesá u všech testovaných materiálů maximum tepelného toku a celkově se snižuje průměrná hodnota tepelného toku (porovnání výchozího stavu a stavu již po 50 h ozáření).

Následně hodnocené dielektrické vlastnosti nejsou působením definovaného UV záření, kterým byly testované vzorky ozařovány po dobu maximálně 150 h, příliš ovlivňovány. Jednoznačné, ale nepříliš významné, rozdíly hodnot vnitřní rezistivity jsou akceptovatelné pro 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. 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 zkušebního vzorku před přetržením. Tažnost materiálu může do určité míry ovlivňovat i zvyšování úrovně síťování. 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.

#### 5.4 Výsledky experimentu zrychleného tepelného stárnutí

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) 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. 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 maxima tepelného toku 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 poklesu hodnot vyvolanému působením zvýšené teploty oproti dodanému stavu 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 využitých vysokých frekvencí a nízkých teplot, což by mohlo naznačovat průběh alespoň minimálních chemických změn v materiálech. Z hodnot  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  pro frekvenci 50 Hz a teplotu 30 °C je především při vyšší úrovni plnění patrné, že při vystavení zvýšené teplotě dochází k mírnému poklesu těchto hodnot. Snižování  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  je pravděpodobně způsobeno primárně vysušováním vzorků, při kterém dochází k uvolňování vody adsorbované na porézním povrchu, k uvolňování vody i z vnitřního objemu polymerního materiálů (z prostoru mezi řetězcí PE) a k vysušování částic HNT rozptýleného v PE.

Ze srovnání hodnot parametrů určených na základě realizovaných tahových zkoušek 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 určené 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  $\varepsilon_y$  a dále snížení  $\varepsilon_b$  a  $\sigma_b$ , i když primárně jen v intervalu směrodatných odchylek. Hodnoty  $\sigma_y$  před a po experimentu zrychleného stárnutí jsou téměř shodné.

## 6 Přínosy disertační práce

Veškeré činnosti včetně realizace a vyhodnocení mnoha laboratorních měření a analýz, které jsou prezentovány v představované 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 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.

## 7 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 přidavkem 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 disertační 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

### 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 matrici 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 příspěvků*. 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 příspěvků*. 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 příspěvků*. 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

### 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)

### Užitný 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. *Řídicí obvod vizuální ochrany proti nežádoucímu vjezdu vozidel*. Praha, 2017 – užitný 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] V. Ducháček. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití, Praha: VŠCHT Praha, 2006, 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [3] K. Cousins. Polymers for Wire and Cable: Changes Within the Industry, Shrewsbury: Rapra Technology, 2000, 114 s. ISBN 1-85957-190-5.
- [4] Arkema. „HFFR (Halogen Free Flame retardant)“, EVATANE® resin from Arkema's ethylene copolymers family. [Online]. Dostupné z: <http://www.evatane.com/en/applications/wire-and-cables/hffr/>. [citováno 5. 7. 2018].
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] F. Annabi-Bergaya, B. K. Theng a G. Lagaly. Handbook of Clay Science, Development in clay science, 1 vyd., Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006, 1248 s. ISBN 978-0-08-044183-2.
- [9] Z. Weiss a M. Kužvart. Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití, Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [10] 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. DOI: 10.1080/09276440.2018.1534475.
- [11] 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.
- [12] P. Yuan, A. Thill a F. Bergaya, Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite, 1. vyd., Amsterdam: Elsevier, 2016, 778 s. ISBN 978-0-08-100293-3.
- [13] 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. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.009.
- [14] 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  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane,” *The Journal of Physical Chemistry C*, sv. 112, s. 15742–15751, 2008.
- [15] V. Vašutová. Charakterizace a chemická modifikace halloysitů, diplomová práce, Praha: Univerzita Karlova, Přírodovědecký fakulta, 2010, 65 s.
- [16] M. Lutyński, P. Sakiewicz a M. Á. G. González. “Halloysite as Mineral Adsorbent of CO<sub>2</sub> – Kinetics and Adsorption Capacity,” *Inżynieria Mineralna – Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, s. 111–117, 2014.
- [17] V. Švachová, V. Khunová, D. Pavliňák, 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: 10.1002/pen.24512.

- [18] 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. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.43.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.10.005.
- [23] H. Bidsorkhi, H. Adelnia, R. 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.
- [24] 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.polymdegradstab.2010.11.006.
- [25] 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. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.004.
- [26] Z. Cheng, X. Chang, Z. Liu, D. Qin and A. Zhu. "High-performance PTFE nanocomposites," *Clay Minerals*, sv. 52, č. 4, s. 427–438, 2017. DOI: 10.1180/claymin.2017.052.4.02.
- [27] 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.
- [28] 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.polymdegradstab.2013.07.013.
- [29] 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.
- [30] M. T. Albdiry a B. F. Yousif. "Toughening of brittle polyester with functionalized halloysite nanocomposites," *Composites Part B*, sv. 160, s. 94–109, 2019. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.10.032.
- [31] 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. DOI: 10.3390/ma9070604.
- [32] 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.
- [33] 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. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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. DOI: 10.1007/s10965-016-0937-1.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] L. Cui, H. Y. Cho, J. Shin, N. H. Tarte and 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. DOI: 10.1002/masy.200751408.
- [41] 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.
- [42] 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. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001.
- [43] Applied Minerals, Inc., Dragonite HP, Informační listy dodané společně s obědnávkou Dragonitu HP, New York, 2014.
- [44] 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.
- [45] 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].
- [46] 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.