

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DISERTAČNÍ PRÁCE

**Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů
využívajících netkané nanovláknenné vrstvy**

PLZEŇ, 2018

Ing. Monika Zemanová

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor

v oboru

Elektrotechnika

Ing. Monika Zemanová

**Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících
netkané nanovláknenné vrstvy**

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

Datum státní doktorské zkoušky: 27. 6. 2014

Datum odevzdání práce: 31. 8. 2018

V Plzni, 2018

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na závěr doktorského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

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

V Plzni dne

Ing. Monika Zemanová

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala svému školiteli doc. Ing. Radkovi Polanskému, Ph.D. za profesionální rady, korekturu a připomínky při psaní této práce, ale také za trpělivou a stálou péči věnovanou po celou dobu mého studia.

Dále bych ráda poděkovala všem svým kolegům z Katedry technologií a měření, za podporu, pomoc při měření, ochotu a vstřícnost, s kterou mi byli vždy nápomocni. Zejména pak Ing. Pavlu Prosovi, Ph.D., Ing. Josefovi Piherovi, Ph.D. a Ing. Tomášovi Džuganovi, Ph.D., kteří svými odbornými radami přispěli k dokončení této práce.

Ráda bych poděkovala také Ing. Jiřímu Chvojkovi, Ph.D. z Technické univerzity v Liberci za výrobu nanovláknenných vrstev, za profesionální rady a za umožnění pobytu a účasti na samotné výrobě těchto vrstev. Děkuji také Ing. Janě Hlavaté z Technické univerzity v Liberci za provedení SEM snímků a analýzu rozměrů vláken.

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

VÝVOJ NOVÉ GENERACE ELEKTROIZOLAČNÍCH MATERIÁLŮ VYUŽÍVAJÍCÍCH NETKANÉ NANOVLÁKENNÉ VRSTVY

Předkládaná disertační práce se zabývá možnostmi začlenění netkané nanovláknenné polymerní vrstvy do struktury standardního tříložkového elektroizolačního kompozitu založeného na skleněné výztuži, slídovém papíru a epoxidovém pojivu. Její hlavní náplní je modifikace složení tohoto kompozitu s cílem vylepšit jeho dielektrické vlastnosti. První část práce je věnována úvahám o limitech dnešních elektroizolačních systémů a poskytuje souhrn možností a výhod, které využití nanovláknenných vrstev nabízí. Druhá část práce popisuje celkový vývoj modifikovaného elektroizolačního kompozitu od samotného výběru materiálu nanovláknenné vrstvy, přes optimalizaci technologického postupu výroby kompozitu až k charakterizaci jeho vlastností. Poslední část práce popisuje výsledky experimentů, které měly za cíl komplexně popsat vliv netkaných nanovláknenných vrstev, vyrobených z polyamidu 6 (PA6) metodou elektrostatického zvláknování, na mikrostrukturální, tepelné i dielektrické vlastnosti výsledného kompozitu. Bylo zjištěno, že zakomponováním nanovláknenné vrstvy nedochází ke zhoršení mechanických vlastností ani elektrické pevnosti, mírně pak tyto vrstvy snižují vnitřní rezistivitu. Naopak jsou významně sníženy dielektrické ztráty, což souvisí s tím, že nanovláknenná vrstva má schopnost mechanicky dělit velké vzduchové bublinky přirozeně přítomné v kompozitu na větší počet menších. Tato pracovní hypotéza byla potvrzena jak výsledky výpočetní rentgenové mikrotomografie, tak měřeními částečných výbojů.

Klíčová slova:

Elektroizolační materiál, nanoplňiva, bezjehlové elektrostatické zvláknování, nanovláknna, dielektrické vlastnosti, mechanické vlastnosti, výpočetní rentgenová mikrotomografie.

DEVELOPMENT OF A NEW GENERATION OF ELECTRICAL INSULATING MATERIALS UTILIZING NONWOVEN NANOFIBERS

The presented doctoral thesis is focused on possibilities of incorporation of a nonwoven nanofibers polymeric layers into a standard fibre/thermoset-matrix system based on glass cloth, mica paper and epoxy resin. The main purpose is composition modification of the previously mentioned composite with the aim to improve its dielectric properties. The first part of the thesis is concentrated on limits discussion of current electrical insulation systems and gives a summary of options and advantages that application of nanofiber layers offers. The second part describes the overall development of a modified electrical insulation composite starting with the selection of nanofiber layer materials through optimizing of technological procedures used in the production of composites up to characteristics of its properties. The last part of the thesis gives a detailed description of experiments results that were used to comprehensively describe the influence of the nonwoven nanofiber layers (made from polyamide 6 (PA6) by electrospinning) to microstructural, thermal and dielectric properties of the final composite. It was found that incorporation of nanofiber layers deteriorates neither mechanical properties nor electrical strength; these layers slightly decrease internal resistivity. On the contrary, dielectric losses are decreased due to the ability of nanofiber layers to split larger air bubbles naturally appearing in composites to a big number of smaller ones. This hypothesis was confirmed both by X-ray compound microtomography and measurements of partial discharges.

Keywords:

Electrical insulating material, nanofillers, needleless electrospinning, nanofibers, dielectric properties, mechanical properties, X-ray computed microtomography.

78 pages

28 pictures

6 tables

ENTWICKLUNG EINER NEUEN GENERATION VON ELEKTROISOLIERMATERIALIEN UNTER VERWENDUNG VON NICHT GEWEBTE NANOFASERSCHICHT

Die vorliegende Dissertation behandelt die Möglichkeit die nicht gewebte Polymer-Nanofaserschicht in die Struktur eines standardmäßigen auf Glasbewehrung, Glimmerpapier und Epoxidharzbindemittel basierenden Elektroisoliervbundwerkstoffes aus drei Komponenten einzugliedern. Ihre Hauptaufgabe besteht darin, die Zusammensetzung dieses Verbundwerkstoffes zu modifizieren, um seine dielektrischen Eigenschaften zu verbessern. Der erste Teil der Arbeit wird den Erwägungen über die Limite der heutigen Elektroisolationssysteme gewidmet und enthält eine Zusammenfassung der Möglichkeiten und Vorteile, die die Nutzung von Nanofaserschichten anbietet. Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Gesamtentwicklung des modifizierten Elektroisoliervbundwerkstoffes von der Auswahl des Werkstoffes der Nanofaserschicht selbst, über die Verfahrensoptimierung der Verbundstoffherstellung bis zur Charakterisierung seiner Eigenschaften. Der letzte Teil der Arbeit beschreibt die Versuchsergebnisse, deren Ziel ist es, den Einfluss der aus Polyamid 6 (PA6) mit der Methode des elektrostatischen Spinnverfahrens hergestellten nicht gewebten Nanofaserschichten auf mikrostrukturelle, thermische sowie dielektrische Eigenschaften des sich daraus ergebenden Verbundstoffes umfassend zu beschreiben. Es wurde festgestellt, dass durch das Einbeziehen der Nanofaserschicht keine Beeinträchtigung ihrer mechanischen Eigenschaften noch der Durchschlagfestigkeit erfolgt, mäßig herabsetzen dann diese Schichten die innere Resistivität. Wesentlich verringert werden im Gegenteil die dielektrischen Verluste, die daraus resultieren, dass die Nanofaserschicht die Fähigkeit hat, die großen im Verbundstoff natürlich vorhandenen Luftporen in mehrere kleineren mechanisch zu trennen. Diese Arbeitshypothese wurde sowohl durch die Ergebnisse der Röntgenmikrotomographie, als auch Messungen der Teilentladung bestätigt.

Schlüsselwörter:

Elektroisoliermaterial, Nanofüllstoffe, elektrostatischen Spinnverfahren, Nanofasern, dielektrische Eigenschaften, mechanische Eigenschaften, röntgenmikrotomographie.

78 Seiten

28 Bilder

6 Tabellen

KET, FEL ZČU in Pilsen 2018

OBSAH

ÚVOD	12
1 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	14
1.1 ELEKTROIZOLAČNÍ SYSTÉMY	14
1.2 TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ ELEKTROIZOLAČNÍCH SYSTÉMŮ TOČIVÝCH STROJŮ	15
1.3 NANOTECHNOLOGIE	19
1.4 POTENCIÁL TKANÝCH A NETKANÝCH TEXTILÍ.....	21
2 CÍLE PRÁCE	31
3 POPIS EXPERIMENTU	32
3.1 POPIS JEDNOTLIVÝCH VSTUPNÍCH MATERIÁLŮ.....	33
3.1.1 <i>Izolační materiál na bázi sklo-slída-epoxid</i>	33
3.1.2 <i>Nanovláknenná vrstva</i>	34
3.2 VÝROBA KOMPOZITU	36
3.2.1 <i>Prvotní optimalizace výroby vzorků</i>	36
3.2.2 <i>Hlavní experiment</i>	38
3.3 POPIS POUŽITÝCH METOD	39
3.3.1 <i>Strukturální analýzy</i>	40
3.3.2 <i>Měření dielektrických vlastností</i>	42
3.3.3 <i>Měření mechanických vlastností</i>	46
4 ROZBOR ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ A DISKUZE	50
4.1 ORIENTAČNÍ MĚŘENÍ.....	50
4.1.1 <i>FT-IR</i>	50
4.1.2 <i>DSC</i>	51
4.1.3 <i>Mikrostrukturální vlastnosti</i>	52
4.1.4 <i>Vnitřní rezistivita</i>	53
4.1.5 <i>Napěťová závislost $\tan \delta$</i>	53
4.1.6 <i>Elektrická pevnost</i>	54
4.1.7 <i>Rázová houževnatost</i>	55
4.1.8 <i>DMA</i>	55
4.2 HLAVNÍ EXPERIMENT.....	57
4.2.1 <i>Vnitřní rezistivita</i>	57
4.2.2 <i>Napěťová závislost $\tan \delta$</i>	58
4.2.3 <i>Elektrická pevnost</i>	59
4.2.4 <i>Rázová houževnatost</i>	59

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy

4.3	HLAVNÍ EXPERIMENT - ANALÝZA DISTRIBUCE VZDUCHOVÝCH BUBLINEK VE VNITŘNÍ STRUKTUŘE KOMPOZITU	60
4.3.1	<i>Micro-CT</i>	60
4.3.2	<i>Výbojová činnost</i>	63
5	SHRnutí DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ A PŘÍNOSY PRÁCE	65
6	ZÁVĚR	67
	POUŽITÁ LITERATURA	68
	SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA	75

Seznam symbolů a zkratk

PD	částečné výboje (<i>Partial Discharges</i>)
Micro-CT	výpočetní rentgenová mikrotomografie
VPI	vakuově tlaková impregnace (<i>Vacuum Pressure Impregnation</i>)
SiO ₂	oxid křemičitý
TiO ₂	oxid titaničitý
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
ZnO	oxid zinečnatý
WO ₃	oxid wolframový
POSS	polyhedrální oligomerní silsesquioxany (<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i>)
PAN	polyakrylonitril
CuO	oxid měďnatý
Nb ₂ O ₅	Oxid niobový
PVA	polyvinylalkohol
PCL	polykaprolakton
PUR	polyuretan
PA6, PA6.6	polyamid (číslo udává počet uhlíkových atomů ve stavebních jednotkách řetězců)
PAI	polyamidimide
PVDF	polyvinyliden fluorid
PEO	polyethylenoxid
PVB	polyvinylbutyral
PAN	polyakrylonitril
PS	polystyren
PET	polyethylentereftalát
PTFE	polytetrafluorethylen
PI	polyimid
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
DMA	dynamická mechanická analýza (<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
ATR	technika zeslabené totální reflektance (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

ZnSe	selenid zinečnatý
p_{i1}	minutový polarizační index (-)
p_{i10}	desetiminutový polarizační index (-)
ρ_v	vnitřní rezistivita (Ωm)
$\tan \delta$	ztrátový činitel (-)
E_p	elektrická pevnost ($\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$)
U_i	zapalovací napětí částečných výbojů (kV)
Q_{iec}	zdánlivý náboj (pC)
U_e	zhášecí napětí (kV)
E'	elastický modul (GPa)
E''	ztrátový modul (GPa)
T_g	teplota skelného přechodu ($^{\circ}\text{C}$)
σ	směrodatná odchylka
a	rázová houževnatost ($\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$)
q_c	vnitřní náboj částečných výbojů (C)
ΔV_c	napětí na dutince (V)
C_c	kapacita dutinky (F)
E_i	intenzita elektrického pole ($\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$)
ϵ_0	permitivita vakua ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$)
r_b	poloměr dutinky (m)

Úvod

Z pohledu historického vývoje se obecně spotřeba elektřiny zvyšuje každým rokem společně s nároky na její kontinuální dodávku bez výpadků či odstávek. Za jádro celé distribuční soustavy mohou být považovány generátory a transformátory, které se přímo podílí na výrobě a distribuci elektřiny a jejichž výkony společně se spotřebou neustále rostou. Za nejslabší článek těchto vysokonapětových strojů přímo určujícím jejich konečnou životnost je všeobecně považován elektroizolační systém. Výzkum v této oblasti tedy může, z výše uvedených důvodů, výrazně přispět ke zvýšení spolehlivosti elektrizační soustavy.

V běžné praxi jsou elektroizolační systémy vystaveny určitým provozním podmínkám, které mohou, vyšší či nižší měrou, přispívat k deterioraci použitých materiálů. Velké destruktivní účinky má např. tepelné a mechanické namáhání, které může zásadně ovlivnit vlastnosti těchto materiálů. Izolační systémy některých strojů obsahují, z technologických důvodů, celou řadu nehomogenit. Jedná se například o vzduchové bublinky uvězněné v reaktoplastické pryskyřici (matrici), které se v průběhu provozního života stroje mohou rozšiřovat právě vlivem jeho zatížení. Přítomné nehomogenity mají za následek vznik částečných výbojů, které značně snižují životnost celého elektrického stroje. Mimo tyto typické materiálové nedostatky, nás současný trend zvyšování výkonů elektrických strojů zároveň s minimalizací rozměrů jejich elektroizolačních systémů, také vede k neustálé modifikaci použitých elektroizolačních materiálů. Je tedy zřejmé, že se stále zkoumají nové kombinace materiálů, které zlepšují elektroizolační, mechanické i tepelné vlastnosti celých elektroizolačních systémů vysokonapětových strojů.

Jednou z potenciálních možností, jak dále vylepšit vlastnosti elektroizolačních systémů, jsou polymerní nanovláknna, která se v současnosti stala objektem intenzivního zkoumání. V posledních letech došlo totiž ke změně u výroby nanovláknenných struktur vykazující ekonomicky a průmyslově zajímavé možnosti. Požadované vlastnosti polymerních nanovláken se odvíjí od předpokládaného využití materiálu, který bude z těchto nanovláken zhotoven. Obecně však lze říci, že zmíněná polymerní nanovláknna vynikají svojí odolností, pevností, houževnatostí či biologickou odbouratelností. Přes jejich vysoký potenciál, nebyly zatím v oboru elektroizolačních materiálů jejich aplikační možnosti prozkoumány.

Z tohoto důvodu bude v předkládané disertační práci nosnou a inovativní myšlenkou právě analýza možností začlenění nanovláknenné polymerní vrstvy do struktury běžného elektroizolačního materiálu. Této myšlence se na základě provedené podrobné rešerše doposud nikdo nevěnoval a to i přes to, že netkaná nanovláknenná vrstva patří mezi

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy

perspektivní materiály, jejichž ojedinělých vlastností i nízké ceny se využívá v mnoha jiných oborech (textilní průmysl, medicína apod.).

Série zkoušek, provedených v rámci doktorského studia autorky prokázala, že jedinečná struktura nanovláken odolává požadovaným vytvrzovacími podmínkám a že celkové dielektrické chování vyráběných kompozitů jimi nebylo negativně ovlivněno. Vizuální a numerické analýzy tomografií získané rentgenovou výpočetní mikrotomografií (*X-ray Computed Microtomography*, micro-CT) naznačují, že nanovlákněná struktura může působit jako mechanická zábrana (mřížka) omezující vznik velkých vzduchových bublinek nebo jejich náhodnou aglomeraci během vytvrzování. Tato pozorování byla podpořena i analýzou částečných výbojů (*Partial Discharges*, PD), neboť bylo opakovaně pozorováno výrazné snížení PD uvnitř struktury materiálu s nanovlákněnou vrstvou.

1 Současný stav problematiky

Zatímco základní principy a konstrukce většiny elektrických strojů a zařízení se již celá desetiletí nezměnily a lze v této oblasti očekávat pouze dílčí vylepšení, spektrum materiálů používaných pro výrobu elektroizolačních systémů je velmi široké a neustále se mění. Ať už se jedná o kabelové izolace modifikované využitím nanotechnologií [1, 2, 3], výzkum polymerních kabelových směsí s bezhalogenovými retardéry hoření [4] či nové izolační kapaliny pro transformátory [5, 6], elektroizolační technika je dále rozvíjena a mezní hranice doposud používaných materiálů jsou stále posouvány. To umožňuje mimo jiné zvýšit výkony strojů a zařízení, zmenšit jejich energetické ztráty (tj. zvýšit jejich účinnost), zajistit vyšší úroveň bezpečnosti, zmenšit dopad na životní prostředí a v neposlední řadě také zmenšit jejich samotné rozměry.

1.1 Elektroizolační systémy

Elektroizolační systém je pro funkci elektrických zařízení zcela nezbytný. Jeho hlavním účelem je oddělit dvě místa s různým elektrickým potenciálem, tak aby mezi nimi neprocházel elektrický proud. Toho je dosahováno pomocí vhodně zvolených elektroizolačních materiálů, které musejí, kromě elektroizolační funkce, splňovat také mnoho dalších požadavků od mechanické či teplotní odolnosti až po speciální požadavky kladené konkrétní aplikací.

Jak již bylo řečeno v úvodu této práce, mezi nejdůležitější prvky elektrizační soustavy patří generátory (turbo a hydrogenerátory) a transformátory. Pokud nebudeme uvádět výkonové transformátory tvořené elektroizolačním systémem olej-papír, jejichž problematika není náplní této práce, můžeme říci, že z historického hlediska nastal v oblasti elektroizolační techniky vysokonapěťových strojů důležitý přelom v 50-tých letech minulého století. V tomto období se začala pro výrobu elektroizolačních kompozitních materiálů, namísto převážně přírodních termoplastických pojiv (asfalt, šelak aj.), používat syntetická pojiva reaktoplastického charakteru (epoxidové, polyesterové a silikonové pryskyřice) [7, 8, 9]. Další pokroky pak bylo dosahováno ve způsobu navíjení izolace, kde se místo ručního navíjení začalo používat navíjení strojní (robotické), což do jisté míry odstranilo některé nežádoucí jevy [10]. Nicméně, obecně lze říci, že od této doby je konstrukce hlavních elektroizolačních systémů v podstatě podobná. Nejčastěji jsou tvořeny tříslůžkovými kompozitními materiály, které se skládají z nosné složky, izolační bariéry (plniva) a pojiva. Nosná složka určuje zejména mechanické vlastnosti konečného elektroizolačního systému

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

a vyrábí se nejčastěji ze skleněné tkaniny. Mezi další alternativy patří např. PEN (polyethylenafталátová) či PET (polyethylentereftalátová) fólie nebo v ekonomicky nákladnějším provedení např. aramidová vlákna¹ nebo speciálně upravený polyimidový film² odolnější vůči el. koroně. Snahou výrobců je vytvořit nosnou složku co nejtenčí, neboť bylo prokázáno [11], že např. při použití upravené, tenčí vrstvy skleněné tkaniny se zvyšuje pevnost v tahu a zároveň se snižuje intenzita částečných výbojů. Tenčí nosná složka nám také dovoluje snížit celkovou tloušťku izolace či použít většího množství plniva (nejčastěji se používá slídový papír) při zachování stejné tloušťky izolace. Plnivo přispívá ke zvýšení elektrické pevnosti kompozitu. V poslední řadě se snížením tloušťky izolace zvýší také její tepelná vodivost. Poslední složkou, která váže obě předešlé v jeden celek je pojivo. V dnešní době jsou nejčastěji používány polyesterové či polyesterimidové pryskyřice. Pojivo jako takové, je díky jeho nejčastěji organickému charakteru, považováno za nejslabší článek výše popsaných kompozitních materiálů, značně ovlivňujícím celkovou spolehlivost a technickou životnost elektrického stroje. I přes intenzivní výzkum v této oblasti postupně dochází k dosažení mezních možností těchto izolací. Kompozity s epoxidovým pojivem jsou dle normy ČSN EN 60085 [12] klasifikovány teplotní třídou F (155 °C), příp. H (180 °C) [7]. V dnešní době jsou k dispozici také vylepšená pojiva založená na polyesteru s polyamidimidovým povlakem nebo samotným polyamidimidem umožňující použití i ve strojích teplotní třídy do 220 °C [10].

1.2 Technologie zpracování elektroizolačních systémů točivých strojů

V současnosti jsou hlavní elektroizolační systémy vysokonapětových točivých strojů zpracovávány buď technologií VPI (vakuově tlaková impregnace) nebo technologií označovanou jako „resin-rich“ [7, 8]. Základem pro oba zmíněné výrobní postupy jsou speciální, částečně či plně předimpregnované, elektroizolační pásy lišící se především v množství a typu pojiva, které je v nich obsaženo.

Pokud je elektroizolační systém vyráběn technologií resin-rich, je využíváno předimpregnovaných elektroizolačních pásek nebo celých archů (tzv. prepregů³) s konečným obsahem pojiva, které tvoří přibližně 25 – 40 % z celkového obsahu pásy. Páska je tedy, již při její samotné výrobě, zcela dostatečně prosycena (obohacena) pryskyřicí. Odtud také

¹ Mezi nejznámější patří materiál Nomex uvedený na trh firmou DuPont.

² Mezi nejznámější patří materiál Kapton (DuPont).

³ Z angl. „pre-impregnated“ composite fibers.

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

název této technologie. Izolační pásy jsou na vodič ovíjeny v částečně vytvrzeném stavu⁴. Po navinutí jsou pásy dále vytvrzovány za zvýšené teploty a tlaku, čímž vytvoří společně s vodičem pevný a kompaktní celek. Průběh vytvrzování má několik fází od prvotního zahřátí a přechodu pryskyřice do gelového stavu po následné stlačení a spojení vrstev v kompaktní celek a zároveň vytvarování izolace do konečného tvaru. Proces vytvrzování je zakončen řízeným chlazením. Při výrobě není využíváno vakua ani jiného způsobu odplynění pryskyřice, proto se v izolacích vyrobených touto technologií běžně vyskytují vzduchové bublinky, které následně, v provozních podmínkách stroje, mohou vést ke zvýšení dielektrických ztrát a v mezních případech až k elektrickým průrazům izolace. Naopak, výhodou technologie resin-rich je vytvrzování jednotlivých cívek zvlášť a jejich vkládání do stroje až po vytvrzení, což umožňuje v případě poruchy relativně snadnou demontáž vadného dílu.

Alternativou k výše popsané technologii resin-rich, je technologie VPI, pro kterou se používají materiály s velmi nízkým obsahem pryskyřice (do 7 %). Jedná se o minimální množství, které je potřebné pro udržení integrity pásy, tj. pro spojení plniva a nosného materiálu. Při samotné výrobě elektroizolačního systému nejprve proběhne navinutí izolace, poté je celé vinutí ponořeno do impregnační pryskyřice a vytvrzeno ve vakuu v autoklávu. Tím dochází k lepšímu rozlití pryskyřice a vyplnění všech případných dutin uvnitř izolace. Hlavní výhodou je vysoká homogenita systému, díky které dochází k lepšímu odvodu ztrátového tepla. Dobrá vazba mezi vinutím a magnetickým obvodem stroje zaručuje vysokou odolnost proti vlhkému a chemicky agresivnímu prostředí. Technologie VPI však vyžaduje od pryskyřice sofistikovanější vlastnosti, například nízkou viskozitu v předgelačním stadiu vytvrzování, a vzhledem k využití vakua i speciální autokláv. Z důvodu finanční náročnosti takového zařízení, je VPI technologie ekonomicky výhodná pouze do určité velikosti stroje. Vzhledem k tomu, že elektroizolační systémy vysokonapěťových točivých strojů mohou dosahovat značných rozměrů, je obecně pro jejich zpracování častěji používaná technologie resin-rich. Ovšem, existují i výjimky, kdy se např. technologií vakuově tlakové impregnace, konkrétněji tzv. GVPI (*Global Vacuum Pressure Impregnation*), společně s izolačním systémem MICALASTIC®⁵ dostaneme až k výkonům stroje 300 MW [13, 14]. Nicméně, i přes nesporné výhody vakuově tlakové impregnace

⁴ Pro částečně vytvrzený stav pásy se můžeme setkat také s označením „bílý stav“ nebo také „B-stav“.

⁵ Vyvinuto společností Siemens v roce 1988.

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy

zůstává její podstatnou nevýhodou problematická a nákladná oprava vinutí v případě poruchy stroje a v případě výroby pouze omezeného množství kusů i velmi vysoké náklady na speciální autokláv.

Pokud se vrátíme zpět od zpracovatelských technologií k vývoji v oblasti samotných elektroizolačních materiálů lze říci, že po určitém ustálení jejich portfolia se vývoj v této oblasti zaměřil na [7]:

- a) zvýšení tepelné vodivosti izolace,
- b) hledání možností a způsobů redukce vnitřních nehomogenit při výrobě izolačního systému (vzduchové bublinky, nečistoty), a tím potažmo ke snížení úrovně výbojové činnosti.

Téma předkládané disertační práce je úzce spojeno zejména s druhým bodem tohoto krátkého výčtu. V tomto ohledu lze říci, že existuje několik důvodů pro přítomnost bublinek, které zvyšují i pórovitost standardně používaného resin-rich elektroizolačního materiálu (podrobněji k jeho složení viz kapitola 3.1.1.). Jak již bylo mnohokrát diskutováno v literatuře [15, 16, 17, 18, 19, 20] tyto dutinky mohou pocházet např. z:

- a) rozpuštěné a adsorbované vody či jiných těkavých složek na povrchu prepregu,
- b) vzduchových bublinek zachycených mezi předimpregnovanými vrstvami během jejich skládání a následné laminace,
- c) zbytkových rozpouštědel nebo jiných těkavých látek přítomných v pryskyřici,
- d) pórovitosti vyplývající z nedostatečného smáčení vláken výztuže.

Přestože stále neexistuje jasný klíč k určení významnosti všech výše uvedených faktorů [17], autoři obecně souhlasí s tím, že nadměrná pórovitost může zhoršit mechanické vlastnosti vyrobených kompozitů [15, 21, 22, 23, 24].

Mezi běžné metody pro snížení množství bublinek v materiálu patří použití vakua během procesu vytvrzování, použití předimpregnovaných materiálů se zanedbatelným obsahem rozpouštědel [25], nebo se speciálně vytvořenými vakuovými kanály [26] či návrh sofistikovanějších teplotních cyklů [16, 23] odvozených z detailní znalosti procesu vytvrzování pryskyřice [27]. Avšak, i když jsou použity všechny výše uvedené způsoby snižování pórovitosti, eliminace vzniku či pohybu některých dutin (tj. bublinek) ve struktuře kompozitu je prakticky nemožná, protože samotná vlákna výztuže představují bariéru, která brání jejich vytlačování směrem ven z kompozitní struktury v průběhu výroby [15].

Tato práce se zaměřuje především na ty elektroizolační materiály, u kterých není, ať už z technologických či ekonomických důvodů, výhodné použití vakua při jejich zpracování. To přirozeně vede k jejich zvýšené poréznosti, která je charakteristická pro výše popsanou technologii resin-rich. Z tohoto důvodu je velmi žádoucí nalézt účinnou metodu eliminace počtu či velikosti dutin vznikajících ve vnitřní struktuře těchto materiálových elektroizolačních systémů. S dutinkami souvisí také jejich zvýšená náchylnost k degradaci částečnými výboji. Mezi další problémy současně používaných materiálů patří také citlivost vůči pulznímu napětí, které je stále více využíváno v oblasti výkonové elektroniky pro řízení otáček asynchronních motorů. Přitom, pulzní napětí je schopné dle provedených výzkumů [28] zkrátit životnost izolačních systémů až na jednu třetinu oproti případům, kdy je využíváno pro napájení napětí se sinusovým průběhem. Tyto a podobné problémy je nutné dále řešit a hledat nové cesty k vylepšení vlastností současně používaných elektroizolačních systémů a tím zvýšit spolehlivost a bezpečnost velkých energetických celků. Jedno z možných řešení se nabízí v modifikaci či v krajním případě v úplné náhradě současně používaných materiálů. Přičemž, při výběru je nezbytné respektovat požadavky na jednoduchou výrobu, ekonomickou dostupnost použitých materiálů a technologií a jejich co nejmenší vliv na životní prostředí. V minulosti i v současnosti se těmto otázkám věnovala a věnuje velká pozornost. Důkazem rozmanitosti tohoto oboru jsou mnohé konference pořádané po celém světě. Za nejprestižnější z nich lze považovat konference plně sponzorované společností IEEE DEIS (*Dielectrics and Electrical Insulation Society*) z nichž zejména konference CEIDP (*Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*), se svojí téměř stoletou historií, dokládá důležitost a tradici tohoto oboru. Podrobnější rešerší článků z těchto konferencí, ale i článků z časopisů *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* a *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vydávaných společností IEEE DEIS zjistíme, že se této tématice věnuje skutečně velká pozornost a to ať už se jedná o posuzování elektroizolačních materiálů např. měřením částečných výbojů [29], či modifikaci jejich vlastností pomocí nanočástic [30, 31].

Za obor budoucnosti jsou stále více považovány v úvodu zmíněné nanotechnologie, které v oblasti materiálového inženýrství otevírají zcela nové možnosti. Nanotechnologie přirozeně pronikly i do elektroizolační techniky, proto se jim podrobněji bude věnovat následující kapitola.

1.3 Nanotechnologie

Nanotechnologie nejsou novinkou konce 20. století, jsou všude kolem nás v přírodě a z historického hlediska byly známé a používané již v době Římské říše (Lykurgovy poháry) [32]. Počátek moderních nanotechnologií je spjat s fyzikem Richardem P. Feynmanem⁶, který jako první upozornil na možnosti z oblasti „nanosvěta“ ve své přednášce „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ z roku 1959. Přesto, že od této revoluční přednášky již byl publikován nespočet výzkumných prací, stále se v podstatě učíme porozumět zákonům, kterými se řídí veškeré chemické i fyzikální procesy odehrávající se v hmotě na molekulární či atomární úrovni [33]. Vlastnosti takto malých uskupení hmoty jsou jen těžko předvídatelné podle poznatků, které známe z větších těles.

Průlomovou událostí v nanotechnologiích bylo vynalezení přístrojů umožňující nejen pozorování, ale i manipulaci s jednotlivými atomy a molekulami (rastrovací tunelový mikroskop, mikroskop atomárních sil). Ve strojírenství začalo obrábění s nanometrickou přesností a objevila se výroba čipů blížících se rozměru 100 nm. Možnosti těchto materiálů začaly být využívány i biologie a nanotechnologie pronikly také do oblastí medicíny, farmacie a biotechnologie [33].

Nanotechnologie tedy můžeme považovat za oblast soustřeďující více klasických vědních oborů, jako jsou chemie, fyzika, biologie, inženýrství, elektronika atd. Od roku 2011 je termín „nanomateriál“ oficiálně definován jako [34]: „*Přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený, obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm - 100 nm.*“

Vývoj těchto inovativních látek je jednoznačně významnou hnací silou evropské konkurenceschopnosti. Počet záznamů obsahujících v názvu, abstraktu či v klíčových slovech klíčové slovo „*nano*“ v databázi Scopus v letech 2005 až 2017 skutečně téměř lineárně roste, jak je zřejmé z Obr. 1 (modrá křivka)⁷. Důkazem toho, že tento intenzivně se rozvíjející obor pronikl i do oblasti elektroizolační techniky je červená křivka⁸ v tomtéž

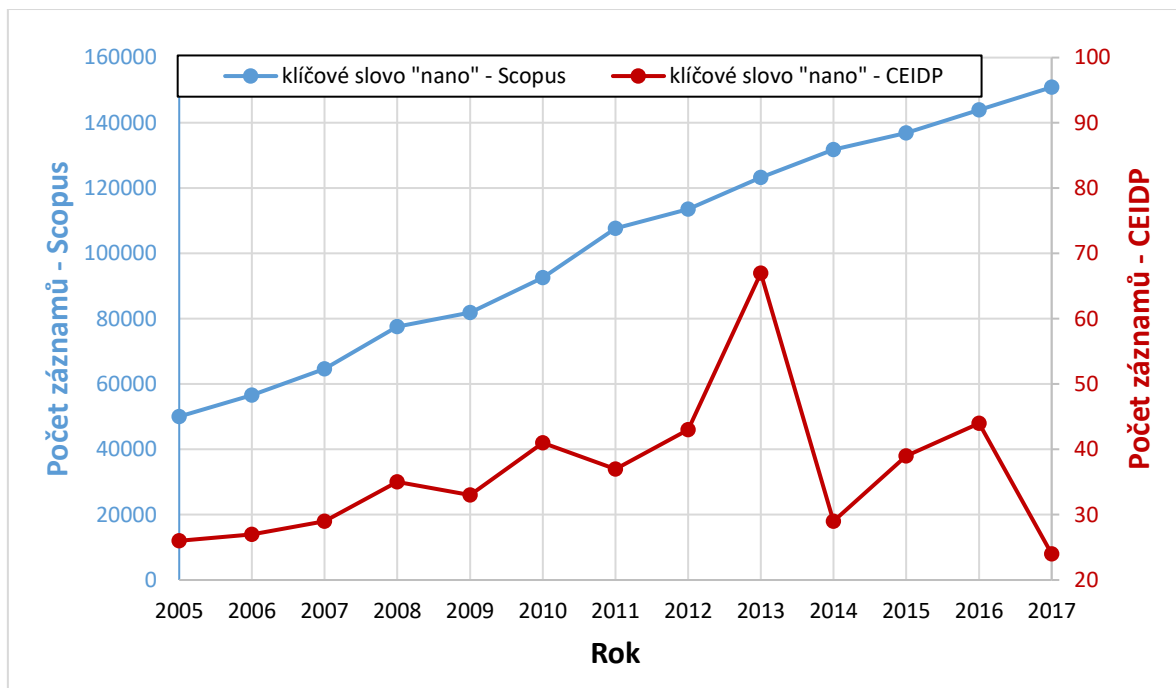
⁶ Richard P. Feynman (1918 – 1988) – americký fyzik, nositel Nobelovy ceny za fyziku, na jehož počest je každoročně udělována Feynmanova cena za přínos v oboru nanotechnologie [97].

⁷ V databázi Scopus vyhledáno klíčové slovo „*nano**“ v oblasti *Article title, Abstract, Keywords*.

⁸ V databázi Scopus vyhledáno slovo „*nano**“ v oblasti *Article title, Abstract, Keywords* a omezeno druhým filtrem „*CEIDP*“ v oblasti *Conference*.

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy

obrázku, která reprezentuje počet záznamů s klíčovým slovem „nano*“ ve sbornících výše zmíněné prestižní konference (CEIDP) v průběhu let 2005 až 2017. Zde je viditelný stále se zvyšující zájem, s maximem příspěvků k tomuto tématu v roce 2013, po kterém dochází dočasně k útlumu, ovšem, hned v následujících letech se opět objevuje vzestupná tendence.



Obr. 1: Počet záznamů s klíčovým slovem „nano*“ v databázi Scopus a ve sbornících CEIDP (zdroj: www.scopus.com, k datu 6. 7. 2018).

Při podrobnějším studiu záznamů ze sborníků CEIDP zjistíme, že dosavadní výzkumy jsou zaměřeny zejména na nanočásticemi plněné materiály⁹, pro které se ustálilo označení „částicové nanokompozity“ [35]. V těchto kompozitech jsou nanočástice začleňovány do polymerní matrice. V dnešní době je komerčně dostupných mnoho různých druhů nanočástic, ovšem v oblasti silnoproudé elektrotechniky je pozornost zaměřena zejména na jílové minerály (mezi nejpoužívanější vrstvené silikáty patří montmorillonit, hektorit a saponit) [36, 37] či anorganické oxidy (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , WO_3) [30, 38, 39]. Dalším krokem ve vývoji byl přesun ke složitějším nanočásticím, jako jsou různé uhlíkové modifikace (fuleren, grafen, uhlíkové nanotrubičky) [40], synteticky vyráběné POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) částice, které jsou lépe začlenitelné do matrice, čímž

⁹ Obecně, jako nanoplňniva, nazýváme částice o velikosti 1 – 100 nm, jejichž objemové plnění v kompozitu se pohybuje do 10 % [44].

zlepšují homogenitu a v konečném důsledku i elektrické vlastnosti kompozitu [41]. Dále jsou známy i studie s použitím více typů plnění, např. [42].

K pochopení vlastností a jevů, které polymerní nanokompozity vykazují jako dielektrikum, byly navrženy různé teorie a modely (např. Lewisův model, Tsagaropoulosův model, Tanakou navržený „multi-core“ model aj.) [43]. Nicméně, výhody nanočásticových kompozitů vždy závisí na konkrétním použitém materiálu a lze je obecně shrnout tak, že nanočástice přidané do kompozitu ve formě plniva v některých případech vylepšují elektrické, mechanické i tepelné vlastnosti, zvyšují váhovou (oxidační) stabilitu, snižují koeficient teplotní roztažnosti a snižují hořlavost materiálu [30, 44]. Naopak, za jejich nevýhodu lze považovat stále ještě vysokou cenu a tendenci některých nanočástic ke shlukování ve větší celky. Tento jev má za následek jejich nehomogenní rozptýlení, kterému je technicky velmi náročné se vyhnout. V oblasti elektroizolačních materiálů se těmito nanoplňivům, jejich vlastnostem, možným modifikacím i použití doposud věnovalo velké množství autorů, např. [44, 45, 46].

1.4 Potenciál tkaných a netkaných textilií

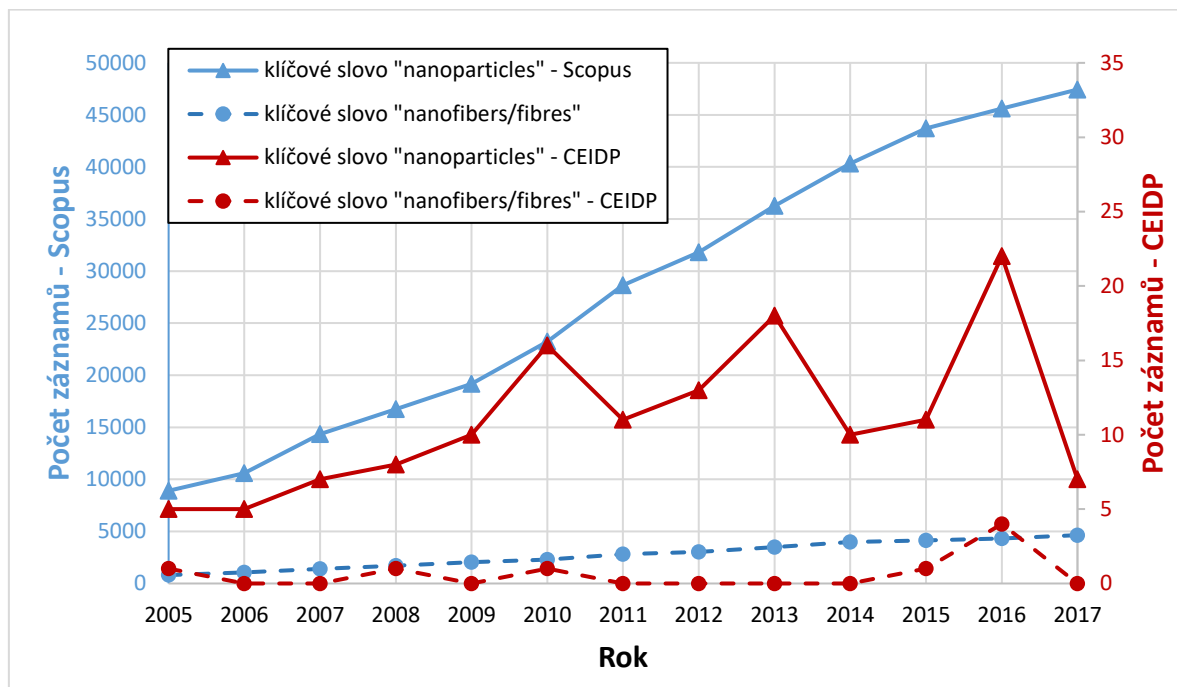
V předchozí kapitole byly uvedeny jedny z podstatných nevýhod částicových nanokompozitů. Z těchto důvodů je třeba zaměřit pozornost také na další směr v oblasti nanotechnologií, který i přes svůj vysoký potenciál, nebyl v rámci elektroizolačních materiálů prozatím zcela uvažován. Tímto oborem jsou již dříve zmíněná nanovláknna. Jejich hlavní charakteristikou je malý průměr nanovláknna vzhledem k jeho délce a také velký poměr jeho povrchu k jeho objemu, díky čemuž získávají nanovláknna vysokou ohebnost. Zároveň, díky vysokému specifickému povrchu, dochází k pevnějšímu kontaktu a vyšším vzájemným interakcím mezi okolním prostředím a samotnými vlákny.

V případě srovnání zájmu o nanočástice (*nanoparticles*)¹⁰ a nanovláknna (*nanofibers*)¹¹, viz Obr. 2, zjistíme, že převážná většina publikovaných prací se zabývá již zmíněnými nanočásticemi. Podrobnější pohled do grafu na Obr. 2 odhalí, že počet záznamů v databázi Scopus v letech 2005 až 2017 obsahujících klíčové slovo *nanoparticles* je přibližně 10krát vyšší než počet záznamů s klíčovým slovem *nanofibers*. V rámci konference CEIDP je také

¹⁰ V databázi Scopus vyhledáno slovo „*nanoparticles*“ v oblasti *Article title, Abstract, Keywords*.

¹¹ V databázi Scopus vyhledáno slovo „*nanofibers*“ OR „*nanofibres*“ v oblasti *Article title, Abstract, Keywords*.

počet článků zabývajících se nanočásticovými kompozity¹² nepoměrně vyšší než těch, které se věnují nanovláknovým kompozitům¹³.



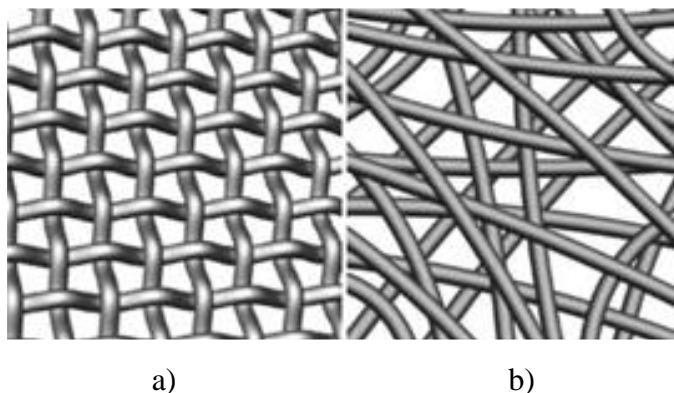
Obr. 2: Počet záznamů s klíčovým slovem „nanoparticles“ vs „nanofibers“ v databázi Scopus a ve sbornících CEIDP (Zdroj: www.scopus.cz, k datu 6. 7. 2018).

Tematicky se nanovlákná v člancích objevují v malé míře a pokud ano, tak se autoři článků téměř výhradně zaměřují na nanovlákná uhlíková. To je dáno tím, že i běžná uhlíková vlákna jako např. PAN vlákna (polyakrylonitril) vykazují výborné tepelné i mechanické vlastnosti [47] a jejich cena neustále klesá, ovšem i tak zůstává pro praktickou aplikaci těchto materiálů velmi vysokou. Je třeba také vzít v úvahu částečnou elektrickou vodivost těchto vláken, která výrazně snižuje výslednou vnitřní rezistivitu kompozitu [48, 49]. Hodnoty rezistivity výsledných nanokompozitů mohou následně klesat až na úroveň polovodičů. Z tohoto důvodu mohou být aplikační možnosti uhlíkových nanovláken v elektroizolační technice velmi omezené. Přesto se určitý aplikační potenciál nabízí například při jejich využití v polovodivých ochranách pro ošetření výstupu cívek ze statorových drážek generátorů.

¹² V databázi Scopus vyhledáno slovo „nanoparticles“ v oblasti *Article title, Abstract, Keywords* a omezeno druhým filtrem „CEIDP“ v oblasti *Conference*.

¹³ V databázi Scopus vyhledáno slovo „nanofibers“ OR „nanofibres“ v oblasti *Article title, Abstract, Keywords* a omezeno druhým filtrem „CEIDP“ v oblasti *Conference*.

Pro masivnější využití nanovláken v elektroizolační technice se nabízí také jiné, mnohem levnější vláknové struktury. Z pohledu jejich struktury mluvíme o dvou hlavních skupinách – o tkané a netkané textilii (viz Obr. 3).



Obr. 3: Rozdíl ve struktuře textilií: a) tkaná textilie, b) netkaná textilie
(převzato z [50]).

Dříve uvedené definici nanomateriálu vyhovuje, v dnešní době, pouze netkaná textilie, v anglicky psané literatuře označovaná jako „*nonwoven nanofabrics*“ nebo „*nonwoven nanofibers*“. Netkaná textilie je definována jako [51]: „*Vrstva vyrobená z jednosměrně nebo náhodně orientovaných vláken, spojených třením a/nebo kohezí a/nebo adhezí s výjimkou papíru a výrobků vyrobených tkaním, pletením, všíváním, proplétáním nebo plstěním.*“

Surovinami pro tvorbu netkaných nanovláknenných struktur jsou všechny typy kondenzovaných látek, kapalin, roztoků, polymerních látek, skel, keramiky, iontových látek a kovů či gelů [52]. Žádný z uvedených materiálů nelze z teoretického hlediska vyloučit, nicméně jejich zvláknování není stejně pravděpodobné a snadné. Jsou vázány různými atomovými a molekulovými silami, které pak ovlivňují technologii tvorby nanovláken. Snadnou tvorbu nanovláken umožňují díky své struktuře polymery (nejčastěji elektrostaticky z roztoku, hůře z tavenin) [53]. Obtížněji se pak zvláknují skla a keramika. Ty se zvláknují protlačováním tryskami za vysokých teplot. Ve vývoji jsou i nanovláknena kovová (v současnosti velmi obtížně zvláknitelná), která se připravují přímým tažením nebo z prekursoru sol-gel. Jako velmi významná se pro budoucí použití jeví keramická nanovláknena. Příklady vláken dosahujících nanorozměrů jsou např. CuO, ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ nanovláknena a řada dalších. Mezi velmi zajímavé lze řadit také nanovláknena supravodivé keramiky [53, 46, 54]. V každém případě, mezi nejčastěji připravovaná nanovláknena patří ta z polymerních roztoků, která jsou vláknotvorná relativně snadno.

Vzhledem k tomu, že většina polymerních materiálů patří mezi výborné izolanty, lze uvažovat o aplikaci nanotextilií právě v oblasti elektroizolačních materiálů. Polymerní nanovláknena můžeme získat nejrůznějšími postupy, od mechanických metod (dloužením - *drawing*) po přípravu z taveniny jako je např. metoda výroby pod hubicí (*spun-bond*). Nicméně, jediné dva způsoby, které se používají při průmyslové výrobě velkého množství nanovláken, je rozfukování taveniny z polymeru (*melt-blown*) a elektrostatické zvlákňování (*electrospinning*). Obě tyto metody mají velké množství modifikací podle požadovaného cílového vlákna. Detailnější popis výše uvedených technik lze nalézt například v publikaci [51]. Pro účely této disertační práce je důležité se seznámit především s velmi efektivní metodou, kterou je již zmíněné elektrostatické zvlákňování.

Při elektrostatickém zvlákňování se využívá vodivosti polymerních roztoků či tavenin. Jedná se o technologii založenou na formování roztoku/taveniny polymeru ve vlákna, působením silného elektrostatického pole. Zdroj vysokého napětí vytváří intenzivní elektrostatické pole, díky kterému vzniká mezi špičkou (např. kapiláry) a uzemněným kolektorem tzv. Taylorův kužel¹⁴. Dalším zvýšením intenzity elektrického pole dosáhneme kritické hodnoty, při které odpudivá elektrostatická síla překoná povrchové napětí roztoku, a ze špičky Taylorova kuželu je vypuzen nabitý proud kapaliny. Dochází k dloužení proudu a odpaření rozpouštědla a polymerní roztok, těsně před dopadem na podložku, ztuhne a vytvoří pevné polymerní vlákno [55]. Vzniklé vlákno je deponováno na podkladový materiál, který je upevněn na uzemněném kolektoru. Zvlákňování může probíhat několika způsoby, např. z jehly, trysky či tyčky [54]. Pro komerční využití byla tato technologie, vědeckým týmem pod vedením prof. Jirsáka¹⁵ (Technická univerzita v Liberci) a ve spolupráci s firmou Elmarco s. r. o., modifikována (viz patent [56]). Podařilo se vyvinout technologii Nanospider™, která nabízí možnost zvlákňovat nejen za pomoci kapiláry z kapky polymeru, ale také z tenké povrchové vrstvy. Tím se celý proces urychlil a umožnil masivní výrobu netkané nanotextilie a tudíž výrazně snížil cenu těchto materiálů [57].

Nanospider™

Inovační myšlenka technologie Nanospider™ je založena na možnosti výroby nanovláken z tenké vrstvy kapalného polymeru (tzv. zvlákňování z volného povrchu).

¹⁴ Taylor popsal fenomén, kdy se se zvyšující se intenzitou elektrického pole mění rovnovážný stav kapky roztoku na kónický a následně na proud roztoku polymeru.

¹⁵ V rámci soutěže Česká hlava získal *Cenu invence* právě za tento přístroj.

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

Využívá se zde poměrně důležitého poznatku ohledně Taylorova kuželu. Bylo totiž zjištěno, že nemusí vznikat jen z kapiláry nebo trysky, ale stačí mít velmi tenkou vrstvu polymerního roztoku, na které může vzniknout i několik Taylorových kuželů současně. Taylorovy kužely (zdroj nanovláken) se tvoří na kladné, strunové či válcové elektrodě ponořené v roztoku polymeru, která se otáčí kolem své osy. Obecně platí, že pro vodorozpustné polymery je použit hladký váleček a pro polymery rozpustné v organických rozpouštědlech drátěný váleček či struna¹⁶ – viz Obr. 4. Vlivem působení elektrostatického pole se vytváří mnohočetná ohniska Taylorových kuželů, na jejichž vrcholech dochází k tvorbě vláken, která se následně shromažďují na uzemněném kolektoru. Vzniká tak vrstva nanovláken ve formě netkané textilie. Jedná se o jednoduchý a univerzální způsob pro výrobu velmi tenkých vláken. Produktivita tohoto postupu zvláknování je výrazně vyšší, než jakou je možno dosáhnout u dříve používaných metod. Proces výroby nanovláken použitím této metody mimo jiné poutá pozornost díky schopnosti kontrolovaně produkovat vlákna o určité struktuře, pórovitosti, orientaci a požadovaných rozměrech. [57,58]



Obr. 4: Ukázka kladné elektrody: a) hladký váleček, b) drátový váleček.

Parametry ovlivňující proces elektrostatického zvláknování

Schopnost polymeru formovat se do požadovaného tvaru společně s výslednou strukturou a vlastnostmi vláken jsou dány mnoha faktory, které se vzájemně ovlivňují. Vlákna nemusí vždy dosáhnout dokonale kruhového průřezu, může docházet k jejich větvení nebo k vytvoření plochých pásek či malých kapiček namísto dlouhých vláken. V extrémním případě (pouze kapičky) se tohoto fenoménu dokonce využívá, více viz metoda

¹⁶ Nicméně rotační technologie již, např. z portfolia společnosti Elmarco, zmizely a aktuálně jsou dostupné pouze stroje se strunovou zvláknovací elektrodou.

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

elektrostatického rozprašování (*electrosprayig*). Další zvláštností může být vznik tzv. koráلكových defektů¹⁷ atd.

Pokud využijeme poznatků autorů Doshiho a Renekera [55] můžeme rozdělit faktory, které se významně podílí na výsledných vlastnostech vláken, do následujících skupin:

- vlastnosti roztoku (viskozita, použité rozpouštědlo a koncentrace roztoku, elektrická vodivost roztoku, povrchové napětí),
- procesní parametry (uspořádání zvláknovacího zařízení, velikost použitého napětí, vzdálenost elektrod),
- okolní parametry (teplota a relativní vlhkost vzduchu, proudění vzduchu v komoře, atd.).

Za parametry nejvýznamněji se podílející na morfologii vláken a na jejich průměru můžeme považovat viskozitu a koncentraci polymerního roztoku [59, 60]. Koncentrace polymeru v roztoku ovlivňuje nejen zmíněnou viskozitu (s růstem koncentrace roste postupně i viskozita), ale i povrchové napětí a elektrickou vodivost. Růst koncentrace (při zachování stálých okolních podmínek) způsobí růst průměru zvlákněných nanovláken. Nicméně, naopak příliš nízkou viskozitu doprovází, kromě koráلكových defektů, také různá spojení vláken; takovéto vady jsou způsobeny dopadem ještě kompletně nevysušených vláken [59]. Doshi a Reneker [55] dokázali, že např. snížením povrchového napětí nebo jeho úplnou redukcí, lze z roztoku získat vlákna bez koráلكových defektů. Zvýšením elektrické vodivosti (zvýšením hustoty náboje) pomocí přidané soli, dochází k výrobě více uniformních vláken s méně defekty. Zároveň, zvýšení elektrické vodivosti vede k produkci vláken s menším průměrem [61]. Nicméně pro některá spojení polymer + sůl může docházet k opačnému efektu [62].

V případě, že budeme uvažovat i další proměnné, jako jsou procesní parametry a okolní podmínky je zřejmé, že nastavení režimu zvláknování je značně komplikované. Neexistují žádná univerzálně platná pravidla a je třeba přistupovat ke každému polymernímu roztoku individuálně. Současné studie se z výše uvedených důvodů snaží charakterizovat a optimalizovat proces zvláknování a určit nejvýhodnější zvláknovací parametry vždy pro jednotlivé polymery.

¹⁷ U tzv. koráلكových defektů není vláknenná struktura zcela stabilní a na vláknech jsou pozorovatelná rozšířená místa kulovitého nebo větvenitého tvaru.

Pokud se vrátíme zpět k technologii Nanospider™, je obecně možné říci, že díky ní lze zpracovávat širokou škálu materiálů s výsledným průměrem vláken 50 až 300 nm do vrstev netkaných nanovláken nanášených na nosný materiál ve tvaru pásů o různé šířce od 0,5 m až do 2 m [63]. Tímto způsobem mohou vznikat i nanovláknena anorganických materiálů či biopolymerů (chitosan, kolagen), nicméně výroba polymerních nanovláken patří mezi nejčastější [54].

Nejčastěji zvláknované polymery

Jak již bylo uvedeno výše, elektrostatické zvláknování je metoda formující vlákna z roztoku či taveniny polymeru, přičemž vlákna z taveniny jsou díky vyšší viskozitě robustnější než vlákna získávána z roztoku polymeru. Z tohoto důvodu se tato práce zaměřuje právě na vlákna z roztoků polymeru, neboť ta lépe dosahují nanometrických geometrií. Jak již bylo řečeno, před samotným procesem zvláknování je potřeba připravit roztok. Příprava začíná výběrem vhodného polymeru ve formě granulátu nebo prášku a jeho následným rozpuštěním v příslušném rozpouštědle. Výběr rozpouštědla významně ovlivňuje samotný proces zvláknování. Při jeho výběru je nutné počítat s tím, že rozpouštědlo, které dobře rozpouští daný polymer, nemusí nutně vytvořit roztok vhodný pro elektrostatické zvláknování. K výběru vhodného rozpouštědla se používá např. ternární diagram [64]. Určitou nevýhodou je to, že polymery jsou většinou rozpustné v toxických rozpouštědlech. Z tohoto pohledu by se mohlo zdát výhodnější použít taveniny polymeru, nicméně to lze pouze za předpokladu, že nám nevadí robustnější struktura vláken. Jednou z dalších možností jsou vodné roztoky polymerů, zde je ale potřeba dodatečně zařadit ještě proces síťování, aby vlákna mohla existovat i ve vlhkém prostředí.

Vybrat polymer a vhodné rozpouštědlo je tedy značně komplikované. A pokud se jedná o polymer, který je na pracovišti zvláknován nově, může se jednat o proces dlouhý až desítky měsíců. Přesto je v dnešní době množství polymerů se zvládnutým procesem elektrostatické zvláknování poměrně velké.

Organický materiál

Mezi nejčastěji zvláknované polymery patří [65, 66]: polyvinylalkohol (PVA), polykaprolakton (PCL), polyuretan (PUR), polyamid (PA6, PA6.6), polyamidimide (PAI), polyvinyliden fluorid (PVDF), polyethylenoxid (PEO), polyvinylbutyral (PVB), polyakrylonitril (PAN), polystyren (PS) a mnohé další. Z pohledu jejich využití v elektroizolačních systémech jsme omezeni především teplotou tavení polymerů a jejich

dielektrickými vlastnostmi. Z tohoto důvodu je možné pro budoucí použití polymerů ve formě nanovláknenných vrstev uvažovat např. následující materiály [67]:

- **Polyethyltereftalát (PET)**

Je jedním z teplotně odolných polymerů, v elektroizolační technice běžně využívaný ve formě folií (jako náhrada skleněných vláken v kompozitech či jako izolace kabelů). Fólie z tohoto materiálu se vyznačují vysokou mechanickou pevností, odolností vůči olejům, slabou navlhavostí a zejména pak dobrými elektroizolačními vlastnostmi. Zkušenosti s jeho zvlákněním viz publikace [68].

- **Polyamid (PA)**

Též označovaný jako nylon. PA má vysokou houževnatost, tvrdost, odolnost proti oděru a dobré elektroizolační vlastnosti. Nevýhodou je vysoká navlhavost. Od obsahu vody se poté také odvíjí mechanické vlastnosti. Existuje několik používaných typů označovaných číslem, které udává počet uhlíkových atomů ve stavebních jednotkách řetězců. Všechny polyamidy jsou odolné i vůči olejům a mnohým technickým rozpouštědlům. Tento materiál běžně zvlákněje i spolupracující pracoviště v Liberci, či je možné najít značné množství studií zabývajících se problematikou zvlákněním PA (např. [69]).

- **Polytetrafluorethylen (PTFE)**

Jedná se o jeden z nejlepších dielektrických materiálů, jehož dielektrické vlastnosti nezávisí na frekvenci ani teplotě. Mimořádná je tepelná odolnost v kladných i záporných teplotách. Nenavlhá, jedná se o jeden z chemicky nejodolnějších plastů. Nevýhodou je malá odolnost proti elektrickým výbojům a ionizačnímu záření.

- **Polyimid (PI)**

Vzhledem k vynikající vysoké chemické odolnosti, elektrickým izolačním vlastnostem, tepelné stabilitě a dalším fyzikálně-chemickým vlastnostem je polyimid považován za jeden z nejslibnějších inženýrských polymerních materiálů v novém století. Jedná se zároveň i o materiál zpracovatelný metodou elektrostatického zvlákněním, většinou z jehly či tyčky. Existují již ale i studie pro bezjehlové zvlákněním [70]

Anorganický materiál

Jak již bylo zmíněno, nejsme omezeni pouze organickými materiály a pro účely modifikace elektroizolačních materiálů se nabízí i možnost zvláknit anorganický materiál. Na rozdíl od přípravy organických vláken, musíme ale u těchto materiálů zařadit dodatečné zpracování nebo kalcinaci, aby byly z materiálu odstraněny organické složky [71]. Výhodou oproti klasickým přípravám nanokompozitů (např. metodou in situ, sol-gel) je výsledný materiál s mnohem více definovanou architekturou a úzkým rozsahem velikostí vláken. Z pohledu elektroizolační techniky je možné použít například nanovláknena následujících anorganických materiálů (v posledních letech byly tyto materiály aplikovány především ve formě nanočástic):

- **Oxid křemičitý (SiO₂)**

Samotný křemík je jedním z nejrozšířenějších prvků zemské kůry. Běžně je k nalezení v přírodě jako písek nebo křemen (chemicky SiO₂). Je také hlavní složkou skla. SiO₂ ve formě nanočástic můžeme v dnešní době získat procesem sol-gel, který umožňuje i funkcionalizovat povrch částic (např. vytvořit hydrofilní povrch) [46]. Jako nanoplivo je běžně používán v elektroizolačních materiálech, stále je ale řešeno jeho rovnoměrné rozptýlení v polymerní matici. Je možné jej i zvláknit [72] a tím předejít potížím s disperzací částic.

- **Oxid titaničitý (TiO₂)**

Uměle připravený oxid titaničitý (označovaný jako titanová běloba) je znám svým použitím jako pigment do nátěrových hmot, barvivo v potravinářství i jako účinná složka opalovacích krémů. Jeho fotokatalytické vlastnosti ho předurčují jako materiál schopný čistit vzduch. Je také používán v některých solárních člancích [73]. V dnešní době jsou bohaté zkušenosti s jeho použitím ve formě nanočástic. Je jej možné i elektrostaticky zvláknovat, jak s použitím jehly, tak efektivněji pomocí bezjehlového zvláknování. Bylo ověřeno [74] že obě metody zvláknování produkují nanovláknena s obdobnými vlastnosti.

- **Oxid hlinitý (Al₂O₃)**

Vyrábí se Bayerovým procesem z bauxitu. V elektroizolační technice je jako nanoplivo hojně používán především pro zlepšení tepelné vodivosti [46]. Je možné vytvořit i nanovláknena pomocí bezjehlového elektrostatického zvláknování [75].

Vlastnosti elektrostaticky zvlákněných nanovláknenných vrstev (jako je velký povrch, vysoká porozita, malá velikost pórů, jejich nanorozměr, možnost zvláknování rozličných

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

materiálů) je předurčují k širokému použití zejména v oblasti medicíny a materiálového inženýrství, jak bude stručně popsáno v následujícím textu.

Stručný souhrn komerčních aplikací nanovláknenných vrstev

Oblast s aktuálně největším potenciálem pro využití nanovláken jsou **biomedicínské aplikace**. Z protetiky jsou to náhrady krevních cév a jiných měkkých tkání. U tvrdých tkání se na běžnou náhradu nanese pouze tenká vrstva z nanovláken, která zde funguje jako předěl mezi umělou částí těla a hostitelskou tkání a tím snižuje riziko odmítnutí implantátu. Vědci už například vyvinuli i nový biomateriál podporující růst nervových buněk (potenciální léčba pro poranění míchy) [76]. Dále se jedná o obvazové materiály k zamezení tvorbě jizev či antiadhezní membrány a systémy cíleného transportu léčiv v organizmu nebo podložky pro růst tkání.

Široké aplikační možnosti nabízí pro nanovláknna i oblast **filtrační techniky**, ať už se jedná o vzduchové či kapalinové filtry. Přidáním nanostruktury do tradičních filtrů se zachycují bakterie, viry ale např. i cigaretový kouř.

Výjimečné vlastnosti nanovláken jsou uplatňovány i v **akustice**. Již několik let se používají jako materiál s dobrou akustickou izolační schopností.

2 Cíle práce

Jak již bylo řečeno v úvodních kapitolách této práce, za nejslabší článek vysokonapěťových elektrických strojů, podílejících se na výrobě a distribuci elektřiny, je považován jejich elektroizolační systém, potažmo elektroizolační materiály tvořící jeho hlavní funkční podstatu. Do této důležité problematiky, chce svým dílem přispět i předložená disertační práce zabývající se vývojem nové generace elektroizolačních materiálů využívající netkaných nanovlákněných vrstev.

Hlavní cíle disertační práce jsou následující:

1. Inovovat některý ze současně používaných elektroizolačních materiálů začleněním netkaných nanovlákněných struktur do jeho vnitřní struktury.
2. Experimentálně ověřit vliv těchto struktur na výsledné vlastnosti elektroizolačního materiálu.
3. Podrobně analyzovat děje plynoucí ze vzájemné interakce mezi netkanou nanovlákněnou vrstvou a strukturou elektroizolačního materiálu.

Výše definované hlavní cíle práce budou naplněny pouze za předpokladu, že budou s úspěchem realizovány následující dílčí kroky:

- Výběr polymeru, který se bude lehce formovat do požadovaného tvaru, vytvoří vhodnou výslednou strukturu a zároveň bude použitelný z hlediska jeho dielektrických vlastností i ekonomické nákladnosti výroby.
- Návrh struktury elektroizolačního materiálu a technologie jeho zpracování s přihlédnutím k vlastnostem využitých nanovlákněných vrstev. Součástí tohoto bodu je kromě optimalizace výroby i zajištění její opakovatelnosti.
- Návrh celého diagnostického systému pro popis všech klíčových parametrů inovovaného elektroizolačního materiálu. Jak z pohledu fenomenologického, tak pomocí strukturálních diagnostických metod.

Je nutné vyzdvihnout, že využití nanovlákněných vrstev nebylo prozatím nikým pro elektroizolační materiály uvažováno a to i přesto, že v široké škále oborů jsou netkané nanovlákněné struktury s úspěchem využívány. Z tohoto důvodu může výzkum v této oblasti přispět k vývoji elektroizolačních materiálů se zcela unikátními vlastnostmi.

3 Popis experimentu

Nejprve bylo nutné pomocí literární rešerše vybrat vhodný polymer, který bude vyhovovat z hlediska jeho elektroizolačních vlastností i jeho schopnosti formovat se ve vlákna metodou bezjehlového elektrostatičkého zvlákňování. Následovalo zadání požadavku na výrobu nanovlákněné vrstvy z tohoto polymeru na spolupracujícím pracovišti (Katedra netkaných textilií a nanovlákněných materiálů, Fakulta textilní, TU Liberec). Poté byly ověřeny vybrané vlastnosti dodané vrstvy v našich laboratořích (její chemická struktura pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, FT-IR) a teplotní odolnost pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (*Differential scanning calorimetry*, DSC)). Souběžně byl od spolupracujícího světového výrobce, zabývajícího se konstrukcí a výrobou elektroizolačních materiálů na bázi slídy získán běžně používaný tříslůžkový elektroizolační materiál ve formě předimpregnovaných plátů, které byly vhodné pro zamýšlenou modifikaci.

Prvotní fáze experimentu spočívala v časově poměrně náročném hledání optimální struktury výsledného kompozitu. Nabízelo se několik možných proměnných od volby režimu skládání kompozitu, přes určení vhodného počtu vrstev po navrhnutí plošné hmotnosti nanovlákněné vrstvy. Po výrobě první série vzorků, byla pozornost zaměřena především na optimalizaci výroby a zajištění její opakovatelnosti (z hlediska tloušťky výsledného kompozitu i jeho bezpečného vyjmutí z hydraulického lisu). Následně byly u vzorků s nanovlákněnými vrstvami i bez nich průběžně ověřovány jejich dielektrické a mechanické vlastnosti, aby se potvrdil pozitivní nebo negativní vliv zabudovaných nanovlákněných vrstev na celkové chování kompozitu. Jednotlivé testy byly rozčleněny do řady po sobě následujících kroků. Vzhledem k tomu, že mnoho prováděných zkoušek je destruktivních bylo důležité také zvažovat a zajistit vhodnou souslednost testů.

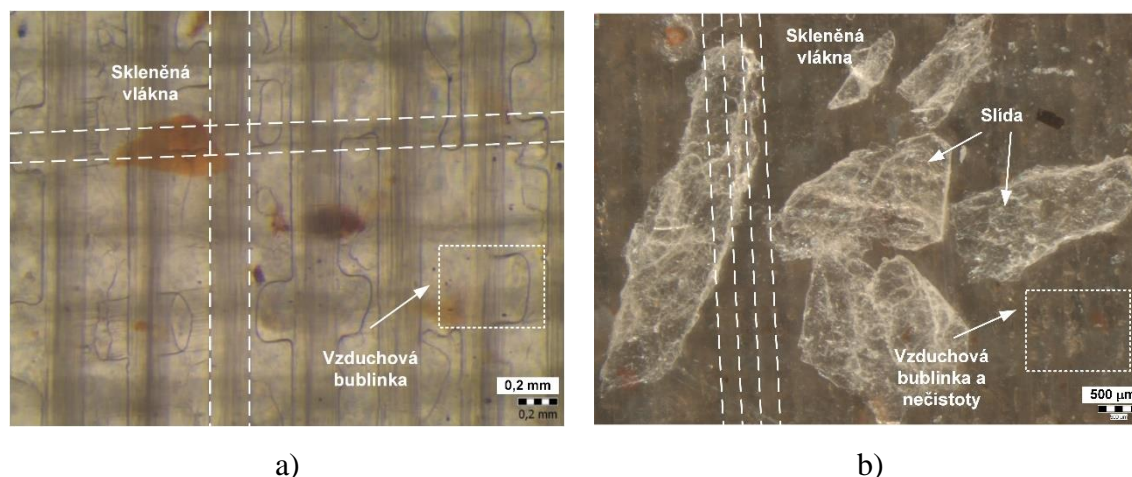
Díky prvotní optimalizaci byly eliminovány zkoušky, které neměly patřičnou výpovědischopnost. Touto konkretizací bylo rozhodnuto i o změně ve výrobě v hlavním experimentu. Byl navýšen počet vrstev elektroizolačního materiálu (místo tří vrstev byly použity čtyři) a díky tomu bylo možné navýšit i počet nanovlákněných vrstev. Dále byla do experimentů zařazena nanovlákna s různou plošnou hmotností. Tím bylo dosaženo konečné struktury modifikovaného kompozitu a byl nastaven i patřičný diagnostický systém zkoušek. Takto vyrobená sada vzorků následně posloužila již jako sada referenční. Blíže k výše zmíněným postupům viz následující podkapitoly.

3.1 Popis jednotlivých vstupních materiálů

V rámci provedených experimentů byl použit v praxi běžně používaný elektroizolační materiál a dále pak polymerní nanovláknenná vrstva o různých plošných hmotnostech, jejichž detailní popis bude náplní následujících podkapitol.

3.1.1 Izolační materiál na bázi sklo-slída-epoxid

Jedná se o tříložkový kompozit na bázi sklo-slída-epoxid určený pro zpracování pomocí resin-rich technologie a běžně používaný pro výrobu hlavního izolačního systému velkých točivých strojů (např. turbogenerátorů). Použitý kompozitní materiál má nominální plošnou hmotnost $301 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ a naměřenou tloušťku $0,22 \text{ mm}$. Je složen z muskovitového nekalcinovaného slídového papíru ($160 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) spojeného s nosnou skleněnou tkaninou ($33 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) pomocí epoxy-novolakové pryskyřice ($108 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) s vytvrzovacím činidlem na bázi fluoridu boritého. Materiál obsahuje množství těkavých látek obvykle do $0,8 \%$. Materiál je dodáván výrobcem ve formě archů předimpregnovaných částečně vytvrzenou reaktoplastickou pryskyřicí, která se nachází v tzv. B-stavu. Pro tyto polotovary je užíváno označení „prepreg“, jak již bylo dříve zmíněno. Fotografie detailu struktury dodaného materiálu po vytvrzení (získaná stereomikroskopem Olympus SZX 10) je uvedena na Obr. 5. V tomto konkrétním případě se jedná o kompozit tvořený třemi vrstvami prepregu (bez modifikace nanovláknny). Z obrázků je patrné, že se jedná o heterogenní strukturu obsahující částice slídy, nečistoty přítomné v přírodní slídě, skleněnou výztuž a nezanedbatelné množství vzduchových bublinek charakteristických pro resin-rich technologii výroby.



Obr. 5: Vnitřní struktura vytvrzeného elektroizolačního materiálu bez nanovláknenné vrstvy: a) celá struktura, b) detail materiálu s viditelnými kusy slídy (čárkované čáry zdůrazňují oblasti, ve kterých se nachází skleněná výztuž).

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

Z obrázku je patrné, že vzduchové bublinky jsou během výroby zachyceny v meziprostoru mezi jednotlivými skleněnými vlákny, které často určují i jejich tvar. Na základě těchto analýz lze soudit, že přítomnost a tvar výztuže hraje důležitou roli při vytváření vzduchových bublinek v kompozitu během vytvrzování.

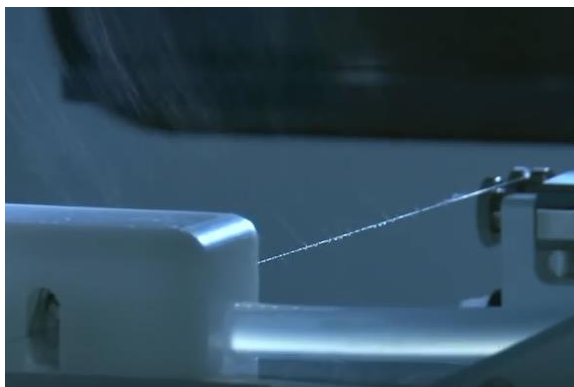
3.1.2 Nanovláknenná vrstva

S ohledem na výrobcem doporučenou vytvrzovací teplotu použitých prepregů (165 °C) bylo spektrum polymerů vhodných pro zamýšlené účely poměrně omezené. Při výrobě polymerní nanovláknenné vrstvy je totiž nezbytné pracovat pouze s těmi polymery, které vykazují vynikající dielektrické vlastnosti a zároveň mají teplotu tavení vyšší než je již zmíněná vytvrzovací teplota. Pokud by toto nebylo splněno, došlo by s největší pravděpodobností k roztavení nanovláknenné vrstvy v průběhu vytvrzování kompozitu a tudíž i ke ztrátě její unikátní struktury. Vzhledem k těmto omezením, byl pro výrobu nanovláknenných vrstev použit polyamid 6 (PA6), neboť v tomto ohledu jeho vlastnosti zcela vyhovují (udávaná teplota tavení je 225 až 235 °C). PA6 je navíc v elektrotechnice již používán, s jeho zvlákněním jsou bohaté zkušenosti a v neposlední řadě je i ekonomicky dostupný.

Nanovláknenné vrstvy byly vyrobeny metodou elektrostatického zvláknování na laboratorním zařízení Nanospider™ NS 1 WS500U pomocí strunové zvláknovací elektrody. Primární polymerní materiál Ultramid B27 (polyamid 6, PA6, společnost BASF) byl rozpuštěn v kyselině octové a kyselině mravenčí (v poměru 2:1). Konečná koncentrace polymeru byla nastavena na 12 %. Roztok polymeru byl zvláknován pod napětím 45 kV (emitor) a -33 kV (kolektor) s roztečí emitor-kolektor 200 mm. Výroba probíhala při relativní vlhkosti 30 % a teplotě okolí 23 °C. Vyrobeny byly tři plošné hmotnosti 1, 3 a 5 g·m⁻².

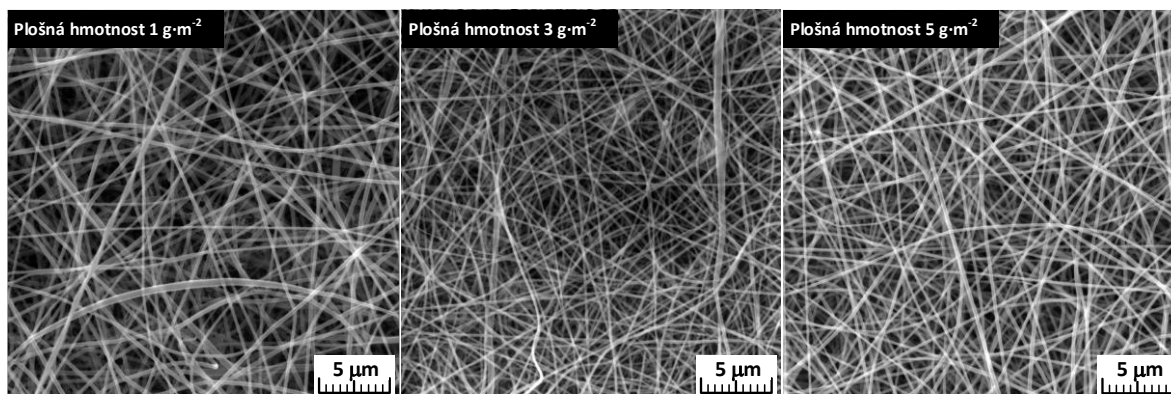
V průběhu prvotní optimalizace výroby bylo vyzkoušeno i přímé navláknění nanovláken na povrch prepregu v zařízení Nanospider™ (což by lépe odpovídalo případnému průmyslovému využití). Toto navláknění probíhalo bezproblémově, ovšem pro výrobu všech potřebných vzorků by byly nutné i technické úpravy zvláknovacího zařízení, což nebylo možné. Z tohoto důvodu byly všechny nanovláknenné vrstvy přenášeny na povrch prepregu ručně.

Detail výroby nanovlákněné vrstvy pomocí strunové elektrody je viditelný na Obr. 6.



Obr. 6: Detail strunové elektrody při výrobě nanovlákněné vrstvy v zařízení Nanospider™ (převzato z [77]).

Na následujícím obrázku Obr. 7 je již výsledná navlákněná struktura z PA6 o plošné hmotnosti 1, 3 a 5 g·m⁻² zobrazená pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (laboratorní zařízení Tesca VEGA3).



Obr. 7: Struktura vyrobené nanovlákněné vrstvy PA6 o různé plošné hmotnosti.

Jak je z obrázku zřejmé, polyamidová vlákna jsou zde rovnoměrně rozmístěna po celé ploše bez známek defektů či výraznějších shluků vláken. Ze snímků i naměřených průměrů vláken (viz Tab. 1) je patrné, že vlákna jsou ve všech případech velmi jemná. Střední hodnoty průměrů vláken všech použitých vrstev se pohybují kolem 0,2 μm se směrodatnou odchylkou menší než 0,05 μm.

	1 g·m ⁻²	3 g·m ⁻²	5 g·m ⁻²
Průměr tloušťky vláken (μm)	0,252	0,202	0,224
Směrodatná odchylka (μm)	0,055	0,047	0,041

Tab. 1: Vyhodnocení naměřených průměrů vláken.

Nejjemnější vlákna vznikla v případě vrstvy o plošné hmotnosti 3 g·m⁻². Střední hodnota průměrů těchto vláken je 0,202±0,047 μm. Vlákna o nejvyšším průměru 0,252±0,055 μm má

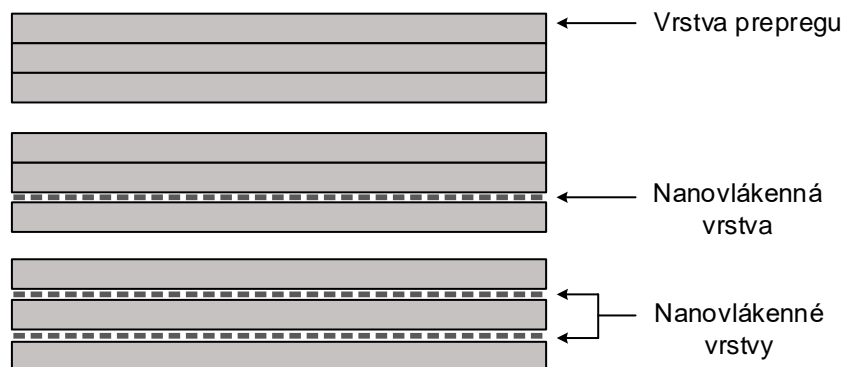
vrstva o nejnižší plošné hmotnosti. Celkově však jsou rozdíly v průměrech vláken velmi malé.

3.2 Výroba kompozitu

Jak již bylo zmíněno výše, v průběhu prvotní optimalizace výroby vzorků se vyrobené vzorky lišily v počtu vrstev prepregu i nanovláken oproti té části experimentů, která bude nadále označována jako „hlavní experiment“. Navíc, v hlavním experimentu byly použity a vzájemně srovnávány sady vzorků lišící se plošnou hmotností začleněných nanovlákněných vrstev. Z tohoto důvodu budou pro přehlednost jednotlivé kroky výroby popsány v samostatných podkapitolách.

3.2.1 Prvotní optimalizace výroby vzorků

Z archu třísložkového prepregu na bázi sklo-slída-epoxid, dodaného ve formě role o šířce 1 metr, byly nařezány čtvercové desky o rozměru 23 × 23 cm (velikost vzorků omezena možnostmi použitého hydraulického lisu – v tomto případě se jedná o maximální možný rozměr). Nanovlákněná vrstva byla dodána pro prvotní optimalizaci pouze v jedné plošné hmotnosti 5 g·m⁻². Vzorky byly vyrobeny ručním nanášením nanovlákněné vrstvy na jednotlivé desky prepregu ve třech různých variantách. Nejprve byly ze tří vrstev prepregu vyrobeny vzorky odpovídající běžné praxi (tedy bez nanovlákněné vrstvy), poté byla mezi jednotlivé prepregy začleněna jedna a nakonec dvě nanovlákněné vrstvy dle názorného schématu na Obr. 8.



Obr. 8: Struktura skládání kompozitu, kompozit s žádnou, jednou a dvěma nanovlákněnými vrstvami.

Tímto způsobem předpřipravené a nevytvrzené kompozity byly poté umístěny mezi dvě neporézní teflonové folie, aby bylo po ukončení vytvrzovacího režimu možné vytvrzené desky kompozitu v nepoškozeném stavu z lisu vyndat. Následovalo již samotné umístění

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy

takto připravených vzorků do vytvrzovacího lisu Carver Laboratory Press, Model 2518 (výrobce Fred S. Carver Inc., United States) s ručně ovládaným hydraulickým systémem (Obr. 9).



Obr. 9: Hydraulický vytvrzovací lis (Carver Laboratory Press Model 2518).

V lisu byly jednotlivé vrstvy podrobeny předefinovanému vytvrzovacímu režimu skládajícího se z následujících fází: 1) nejprve byly za působení jen kontaktního tlaku vzorky předehřáty na 100 °C a udržovány na této teplotě po dobu 10 minut, 2) poté byl navýšen tlak čelistí lisu na 2 MPa¹⁸ a nastavena cílová teplota 165 °C, tato teplota byla udržována po dobu 3 hodin, 3) ohřev čelistí byl automaticky po 3 hodinách vypnut a následovalo několikahodinové chlazení. Celý vytvrzovací režim byl proveden dle doporučení výrobce elektroizolačního materiálu.

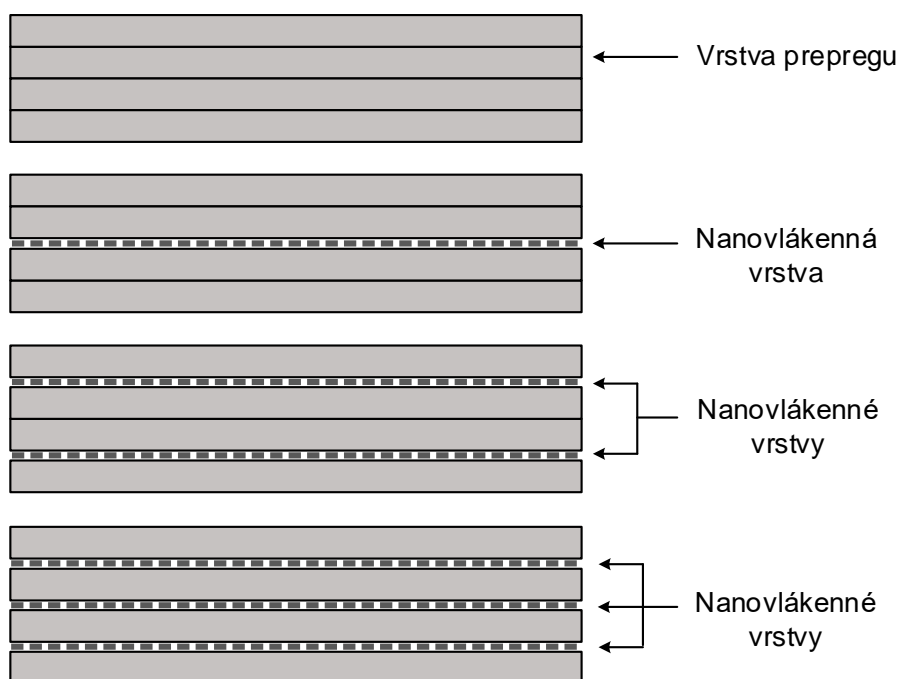
Chlazení probíhalo pasivně (tj. bez nucené cirkulace vzduchu či jiného chladiva) a při sevřených čelistech až do zchladnutí celého systému na pokojovou teplotu. Poté byly vyrobené kompozity o průměrné tloušťce $0,38 \pm 0,02$ mm vyjmuty a na padacích nůžkách z nich byly nasekány vzorky o rozměru 10 × 10 cm připravené k dalšímu měření.

S použitím kovové mezidesky bylo možné jednoduchým způsobem vyrobit dvě desky kompozitu (23 × 23 cm) během jednoho ohřevu a při zachování dostatečné kvality vzorků (oba velmi tenké vzorky jsou alespoň z jedné strany přímo vyhřívány).

¹⁸ Pro zajištění stejné tloušťky a předepsané maximální stlačitelnosti kompozitu (30 – 40 %), byla mezi lisovací desky vložena sada kovových podložek o tloušťce 0,38 mm; tudíž, skutečný lisovací tlak mezi deskami byl podstatně nižší.

3.2.2 Hlavní experiment

V následující fázi experimentu byla provedena úprava struktury vzorků. Pro důkladnější prozkoumání vlivu netkané nanovláknenné vrstvy na výsledné vlastnosti kompozitů bylo nutné zajistit větší míru plnění nanovláknny i větší variabilitu vzorků. Z toho důvodu byly kompozity vyrobeny ze čtyř vrstev prepregů, které byly v tomto případě na bázi sklo-slída-epoxid. Opět byly vyrobeny vzorky odpovídající běžné praxi (tj. bez nanovláknenné vrstvy), sloužící jako vzorky referenční a dále pak vzorky obsahující nanovláknenné vrstvy. Tentokrát ve třech různých plošných hmotnostech (1, 3 a 5 g·m⁻²). Oproti prvotní optimalizaci popsané v předchozí kapitole, umožnila jedna vrstva prepregu navíc vložení až tří nanovláknenných vrstev. Ty byly opět ručně nanášeny na jednotlivé prepregy tak, aby byly vytvořeny kompozity s jednou, dvěma a třemi vrstvami z PA6 dle schématu na obrázku Obr. 10. Každá tato modifikace (1, 2 a 3 vrstvy) byla vyrobena pro všechny plošné hmotnosti nanovláken, přičemž pro statisticky významné výsledky vždy v počtu 3 desek o rozměru 23 × 23 cm. Vzhledem k tomu, že z každé desky 23 × 23 cm lze i se započtením prořezu vyrobit 4 vzorky o rozměru 10 × 10 cm, bylo celkem vyrobeno 120 kusů finálních vzorků připravených pro další měření.



Obr. 10: Struktura skládání kompozitu. Kompozity s žádnou, jednou, dvěma a třemi nanovláknennými vrstvami.

Vytvrzování vzorků probíhalo opět v hydraulickém laboratorním lisu (viz kapitola 3.2.1). Tímto způsobem vyrobené kompozity měly průměrnou naměřenou tloušťkou¹⁹ 0,48 ± 0,01 mm.

3.3 Popis použitých metod

Jak již bylo zmíněno v úvodu kapitoly, v rámci prvotní optimalizace výroby vzorků byla nejprve ověřena chemická struktura dodané nanovláknenné vrstvy pomocí FT-IR, dále byla tato vrstva i její jednotlivá vlákna analyzována pod mikroskopem. V této fázi experimentu bylo také ověřeno chování netkané textilie v oblasti tavení pomocí DSC. Poté již došlo k výrobě samotných vzorků (viz kapitola 3.2) a k ověřování jejich dielektrických parametrů (vnitřní rezistivita, napěťová závislost ztrátového činitele a elektrická pevnost) i mechanických vlastností (rázová houževnatost či aplikace dynamické mechanické analýzy). V hlavní fázi experimentu byl diagnostický systém rozšířen také o měření výbojové činnosti a detailní hodnocení vnitřní struktury vyrobených kompozitů pomocí micro-CT. Během celého experimentu byly průběžně uplatněny i různé mikroskopové metody, ať už se jednalo o hodnocení přímo dodaných materiálů, materiálografického výbrusu z vyrobených vzorků či jejich lomu nebo ověřování struktury vzorků po destruktivních zkouškách. Podrobnosti a stručné principy všech použitých metod budou popsány v následujícím textu v podkapitolách navazujících na popis výroby vzorků.

Souhrnné informace o aplikaci jednotlivých měřicích metod v určitých fázích experimentu včetně četnosti měření jsou uvedeny v následující Tab. 2.

	Prvotní optimalizace		Hlavní experiment	
	četnost měření	celkový počet měření	četnost měření	celkový počet měření
FT-IR	1	1	neměřeno	-
DSC	1	1	neměřeno	-
Micro-CT	neměřeno	-	3	12
Vnitřní rezistivita	12	34	12	120
Napěťová závislost $\tan \delta$	12	35	12	124
Elektrická pevnost	25	70	25	250
Výbojová činnost	neměřeno	-	3	12
Rázová houževnatost	10	30	12	120
DMA	1	3	neměřeno	-

Tab. 2: Přehled aplikovaných měřicích metod s četností měření.

¹⁹ Tloušťky bylo dosaženo opět pomocí sady kovových vymežovacích podložek, tentokrát o tloušťce 0,48 mm.

3.3.1 Strukturální analýzy

Strukturální analýzy jsou hojně využívané a zároveň nezastupitelné v mnoha oblastech vědy a na všech úrovních procesu výroby od základního výzkumu nových materiálů až po detekci defektů či jiné formy degradace materiálů. Jedná se o metody zabývající se vnitřní strukturou materiálu, respektive přibližující děje, které uvnitř jeho struktury za určitých podmínek probíhají. Pro účely této práce byly použity: a) pro ověření vlastností a struktury získaných materiálů a také jejich schopnosti odolat výrobnímu procesu, b) pro srovnání různých modifikací vyrobeného kompozitu.

3.3.1.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Jedná se o metodu běžně využívanou k identifikaci různých směsí, ať již jde o plyn, kapalinu či pevnou látku. FT-IR lze s úspěchem použít i pro rychlé, orientační testování za účelem vstupní kontroly materiálu. Metoda pracuje na principu interference světla²⁰. Existuje několik měřících technik infračervené spektroskopie. Nejznámějšími jsou technika zeslabené totální reflektance (*Attenuated Total Reflectance*, ATR) a technika měření na průchod (*Transmission mode*). V našem případě byla použita technika ATR, která je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. Svazek paprsků je přiveden do krystalu, přičemž měřený vzorek musí být v dokonalém kontaktu s ATR krystalem. Záření proniká částečně do analyzovaného materiálu (do vrstvy o síle cca 2 mikrometrů). Pokaždé, když je infračervený paprsek odražen uvnitř krystalu, část záření překročí rozhraní krystal-vzorek a vstupuje do vzorku, což má za následek absorpci ve vzorku. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Výsledkem analýzy je spektrální zobrazení charakteristických infračervených pásů. [78, 79]

Pro všechna měření byl použit FT-IR spektrometr Nicolet 380 v kombinaci s ATR nástavcem Smart MIRacle a ZnSe krystalem. ATR spektrum bylo vždy snímáno z povrchu vzorku (velikost plošky ZnSe krystalu je cca 4 mm²). Pro každé spektrum bylo akumulováno 32 scanů (počet spekter průměrovaných pro měření v jednom místě vzorku) při spektrálním rozlišení 4 cm⁻¹.

²⁰ Klasický spektrální záznam je v těchto přístrojích získán pomocí matematické metody Fourierovy transformace [9].

3.3.1.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

V oblasti charakterizace polymerů je DSC jednou z nejpoužívanějších termických analýz. V průběhu řízeného teplotního režimu je určováno množství tepla absorbovaného či uvolněného zkoušeným materiálem. Měření je rozdíl teplot (úměrný změně tepelného toku) mezi analyzovaným vzorkem a teplotně inertním standardem [9]. Výsledkem je termogram obsahující exotermní či endotermní efekty zobrazené jako lokální extrémní křivky. Možnost rozpoznat fyzikálně-chemické děje odehrávající se ve zkoumaném vzorku nám umožňují právě tyto teplotní efekty, které jsou s ději v materiálu spjaty [80]. Metoda tedy v principu odhaluje velký počet dějů odehrávajících se v materiálu při jeho ohřevu a umožňuje mimo jiné i určení kinetických parametrů chemických reakcí.

V rámci této disertační práce byla metoda použita pro analýzu chování nanovláken v oblasti tavení. Měření bylo provedeno přístrojem TA Instruments DSC Q2000. Vzorek nanovláken o váze 2,18 mg byl vložen do hermetického hliníkového kelímku s propíchnutým víčkem a podroben lineárnímu ohřevu s rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v teplotním rozmezí -100 až $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře ($50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.3.1.3 Výpočetní rentgenová mikrotomografie

Pro vizualizaci vzduchových bublinek ve vytvrzených vzorcích byla použita rentgenová mikrotomografie. Jedná se o nedestruktivní zkušební metodu pro lokalizaci a zjištění velikostí vad a odchylek materiálu ve třech rozměrech. Princip funkce spočívá v rotaci zkoumaného objektu v tomografu a postupném prozařování rentgenovým zářením pod jednotlivými úhly tak, abychom získali rentgenové projekce ze všech úhlů, trojrozměrný obraz je poté rekonstruováno počítačem [81].

Trojrozměrné obrázky vzorků o rozměrech $10 \times 20 \times 0,48\text{ mm}$ (vzorky byly nařezány pomocí laboratorní diamantové kotoučové pily) byly skenovány pomocí zařízení micro-CT (přístroj v|tome|x CT 240, vyrobený společností General Electric) s 180 kV nanofokusovou přímou trubicí a detektorem o velikosti 1 megapixel. Snímky byly snímány urychlovacím napětím 100 kV a proudem $100\text{ }\mu\text{A}$. Jako filtrační materiál byl použit měděný plech. Rozlišení tomogramů bylo nastaveno na $4,2\text{ }\mu\text{m}/\text{voxel}$ a časování detektorů bylo nastaveno na 333 ms. Celkově bylo shromážděno 2200 projekcí v oblasti snímání $4,22 \times 3,76\text{ mm}$ ze středu každého vzorku. Tomogramy byly rekonstruovány a dále analyzovány pomocí softwaru VGStudio MAX 3.0.

Každý bod v trojrozměrném prostoru má specifickou hodnotu odstínu šedi, která odpovídá koeficientu útlumu rentgenového paprsku při průchodu snímaným objektem. Zjišťování vzduchových bublinek bylo tedy provedeno identifikací jednotlivých voxelů²¹ patřících buď k dutinám či k pevnému materiálu na základě jejich specifické hodnoty odstínu šedi. Při analýze byly zvažovány pouze dutinky s objemem v rozmezí od 1 μm^3 do 0,01 mm^3 , jelikož menší dutinky mohou být lehce zaměněny se šumem přístroje a naopak větší dutinky mohou vzniknout při chybné automatické definici povrchu softwarem. Pro každou modifikaci materiálu byly tímto způsobem analyzovány tři vzorky.

3.3.1.4 Měření mikroskopových vlastností

Jak již bylo uvedeno dříve, během celého experimentu bylo pro analýzu povrchu či vnitřní struktury připravených vzorků průběžně využito i několika mikroskopových metod. Konkrétně se jednalo o následující analýzy:

- analýza nanovlákněné vrstvy PA6 skenovacím elektronovým mikroskopem (zařízení Tesca Vega3),
- analýza elektroizolačního materiálu ve vytvrzeném stavu a bez přítomnosti nanovlákněných vrstev optickým stereomikroskopem (zařízení Olympus SZS 10),
- materiálografický výbrus materiálu pro ověření dostatečného prosycení celého kompozitu včetně netkané nanovlákněné vrstvy byl opticky pozorován fluorescenčním mikroskopem za normálního i fluorescenčního osvětlení (zařízení Olympus MX51),
- ověření zachování struktury nanovláken i po vytvrzovacím procesu, proběhlo na skenovacím elektronovém mikroskopu (zařízení JEOL JSM-7600F).

3.3.2 Měření dielektrických vlastností

Pro vývoj nového elektroizolačního materiálu jsou jeho dielektrické vlastnosti jedny z nejzákladnějších parametrů. Na rozdíl od strukturálních analýz dochází ke zkoumání materiálu z makroskopického hlediska, respektive pouze na základě vnějších projevů působení elektrického pole. Pro účely této práce byly vybrány následující měřicí metody.

²¹ Trojrozměrná obdoba pixelu známého z dvojrozměrných obrázků.

3.3.2.1 Měření vnitřní rezistivity

Měření absorpčních proud je jednou z nepoužívanějších stejnosměrných metod pro hodnocení dielektrických vlastností materiálu. Zaznamenává se průběh absorpčního proudu protékajícího zpolarizovaným dielektrikem, z něhož jsou následně dopočteny parametry související s poklesem tohoto proudu (minutový polarizační index p_{i1} a desetiminutový polarizační index p_{i10}) i s jeho ustálenou složkou (vnitřní rezistivita ρ_v) [9]. Rychlost poklesu i velikost ustálené složky (prosakující proud) je dána strukturou a stavem dané látky, proto se z pohledu elektroizolačních materiálů jedná o vysoce vypovídající hodnoty.

Pro měření vnitřní rezistivity byla dle normy ČSN IEC 93 ([82]) zvolena voltampérová metoda. Z důvodu uvedení vzorků do dielektricky stabilního stavu, byly vzorky před měřením umístěny po dobu minimálně 24 hodin ve zkratovací knížce. Poté byly vloženy do tříelektrodového systému (Keithley Instruments, model 8009) a připojeny k elektrometru s vnitřním zdrojem stejnosměrného napětí (Keithley Instruments, model 6517). Při napětí 500 V byl měřen a automaticky zaznamenáván polarizační proud. Za ustálený byl považován po 30. minutě od počátku polarizace. Měření probíhalo na vzorcích (10 × 10 cm) všech modifikací vždy s četností 12 a získané hodnoty byly zprůměrovány.

3.3.2.2 Měření napěťové závislosti ztrátového činitele

Při vložení dielektrika do střídavého pole se uplatňují vodivostní a hlavně polarizační ztráty, které se dají vyjádřit ztrátovým činitelem. Měření ztrátového činitele ($\tan \delta$) patří k nejstarším a nejběžněji používaným nedestruktivním metodám pro monitorování stavu elektroizolačních materiálů. Ztrátový činitel je frekvenčně, napěťově i teplotně závislý. V našem experimentu byla proměřena jeho napěťová závislost. Průběh napěťové závislosti ztrátového činitele obsahuje charakteristický zlom označovaný jako zapalovací (iniciační) napětí částečných výbojů. Tímto způsobem lze jednoduše a rychle zhodnotit vliv provedené modifikace kompozitu na vývoj výbojové činnosti, která probíhá v jeho vnitřních nehomogenitách a která přímo determinuje maximální použitelné provozní (jmenovité) napětí daného materiálu.

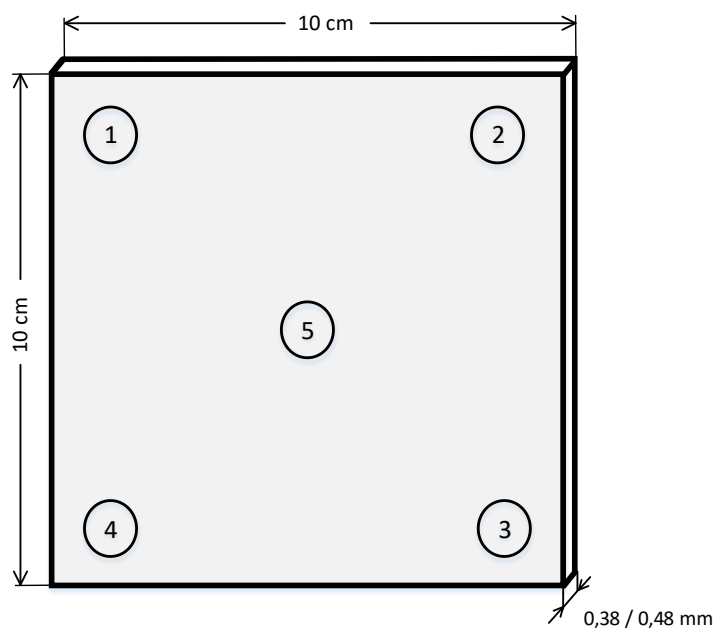
Měření probíhala na deskách o rozměru 10 × 10 cm, dle normy ČSN IEC 250 [83]. Vzorky byly umístěny do tříelektrodového systému, který byl napojen na automatický Scheringův můstek (Lemke Dissipation Factor and Capacitance Measuring System-LDV-5) se zdrojem stejnosměrného napětí (HIGHVOLT). Napětí bylo zvyšováno od nuly do 2,5 kV při síťové frekvenci (50 Hz) a za konstantní okolní teploty. Hodnoty $\tan \delta$ byly

zaznamenávají při 500, 1000, 1500, 2000 a 2500 V. Měření probíhala na všech modifikacích vzorků s četností 12.

3.3.2.3 Měření elektrické pevnosti

Velikost intenzity elektrického pole, při níž látky ztrácejí svoji izolační schopnost, se nazývá elektrická pevnost (E_p). Elektrická pevnost vyjadřuje tedy odolnost materiálu vůči elektrickému poli a je definovaná jako podíl průrazného napětí k tloušťce izolantu. U plynů a kapalin je ztráta schopnosti izolace (při dosažení tzv. elektrického přeskoč) jen dočasná, látky pevné jsou naopak, tzv. elektrickým průrazem, porušeny trvale. Elektrická pevnost tedy představuje jeden z nejdůležitějších parametrů uváděný u elektroizolačních materiálů. Má význam především praktický a to hlavně při návrzích a výpočtech elektroizolačních systémů, kdy je vhodné nalézt optimální kompromis, mezi tloušťkou izolace a bezpečným odstupem od kritického stavu při elektrickém namáhání.

Měření elektrické pevnosti probíhalo dle normy ČSN EN 60243-1 [85] na vzorcích ponořených do transformátorového oleje. Průrazné napětí bylo měřeno pomocí testovacího zařízení HIGHVOLT s výkonovým modulem LM30, řídicím modulem SM4 a vysokonapětovým transformátorem 2×110 kV. Během testování byl použit ochranný odpor 106 k Ω . Napětí bylo zvyšováno rychlostí $1 \text{ kV} \cdot \text{s}^{-1}$ tak, aby průraz nastával přibližně ve stejném čase (cca 10-20 s) od okamžiku připojení napětí. Na každém z analyzovaných vzorků bylo měřeno pět hodnot průrazného napětí v přesně definovaných polohách (vzorek 10×10 cm, viz obr. 11).



Obr. 11: Ukázka umístění elektrod na vzorku při měření elektrické pevnosti.

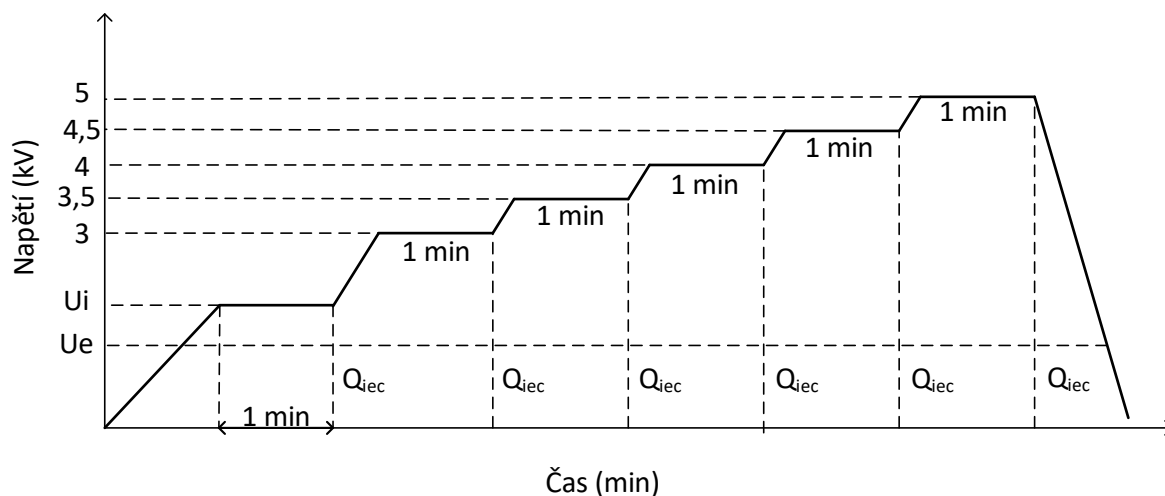
Detailní statistická analýza naměřených hodnot, provedená při prvních orientačních testech, neprokázala žádnou statistickou souvislost mezi jednotlivými průrazy. Naměřená data byla testována na normalitu s pozitivním výsledkem. Vzhledem k tomu, byla s uvedeným rozmístěním elektrod testováno vždy pět vzorků pro každou modifikaci materiálu (tj. každá sada vzorků byla měřena s četností 25).

3.3.2.4 Měření výbojové činnosti

Dalším důležitým parametrem je detekce výbojové činnosti. V izolačních systémech může vznikat povrchová výbojová činnost, u točivých strojů se jedná o drážkové výboje a o klouzavé výboje v čelech vinutí. Mimo to se částečné výboje objevují také v dutinkách uvnitř pevných izolantů. Příčinou je rozdílná permitivita v dutince vyplněné plynem a ve zbytku izolace. Jak již bylo dříve řečeno, použitý tříšložkový kompozit je, navzdory moderní technice a správnému technologickému zpracování, téměř nemožné zpracovat tak, aby jeho vnitřní struktura neobsahovala žádné vzduchové dutiny (bublinky). Tyto dutiny jsou poté zdrojem částečných výbojů, což má negativní dopad na životnost izolačních materiálů. Z toho důvodu je detekce částečných výbojů jedním s důležitých diagnostických parametrů.

Destičky o velikosti 10×10 cm byly testovány zkušebním napětím pomocí válcových elektrod s průměrem 5 cm. Horní elektroda byla napájena střídavým napětím a byla na ni pomocí pružiny udržována konstantní přitlačná síla, spodní elektroda byla uzemněna. Celý systém elektrod i se zkušebním vzorkem byl ponořen do transformátorového oleje. Měření částečných výbojů probíhalo dle normy ČSN IEC 60270 ([84]) s využitím zkušebního obvodu, který se skládá z vysokonapěťového zdroje (≤ 200 kV AC, ≤ 135 kV DC), vazebního kondenzátoru ($C = 1000$ pF ± 10 %), měřicí impedance (LDM-5/U, $Z = 50 \Omega$) a analyzátoru částečných výbojů (Partial Discharge Analyzer PD SMART). Běžně dosahovaná citlivost měření ve výše uvedeném uspořádání je ≤ 1 pC. Měřicí napětí bylo postupně zvyšováno až k dosažení počáteční úrovně zapalovacího napětí (U_i), na kterém zůstalo neměnné po dobu 1 minuty pro ustálení zdánlivého náboje (Q_{iec}). Až poté byla do počítače uložena data naměřená na dané napěťové hladině. Po uložení dat došlo k zvýšení napětí na 3 kV, poté již následovalo zvyšování napětí až do úrovně 5 kV v jednotlivých krocích po 0,5 kV dle Obr. 12. Napětí 3 kV je tedy prvním společným napětím, při kterém lze porovnat zdánlivý náboj částečných výbojů u všech analyzovaných vzorků. Uvážíme-li, že průměrná tloušťka vzorků byla již dříve zmíněných 0,48 mm, intenzita elektrického pole, při které bylo měřeno,

odpovídá (po přepočtu) cca 6 až 10 kV·mm⁻¹. Zhásecí napětí částečných výbojů (U_e) bylo získáno a zaznamenáno na konci testu při postupném snižování napětí. Měření byly vždy tři vzorky od každé modifikace a výsledné hodnoty byly zprůměrovány.



Obr. 12: Průběh zvyšování napětí při měření částečných výbojů.

3.3.3 Měření mechanických vlastností

Pro komplexní posouzení použitelnosti materiálu je důležité kromě dielektrických vlastností zhodnotit materiál i z mechanického hlediska. Ze skupiny mechanických testů byly vybrány následující zkoušky.

3.3.3.1 Měření rázové houževnatosti

Měření rázové houževnatosti, resp. křehkosti materiálu, se nejčastěji provádí na Charpyho kyvadlovém kladivu. Kladivo o dané váze, otočné kolem své osy, se zdvihne a upevní v počáteční poloze. V nejnižší poloze kladiva se umístí zkušební vzorek. Po uvolnění z počáteční polohy se kladivo pohybuje po kruhové dráze, narazí na zkušební vzorek, přerazí jej a vykývne se do konečné polohy, z které je poté určena energie absorbovaná při rázové zkoušce. Z naměřených hodnot lze spočítat rázovou houževnatost. V podstatě se hodnotí kinetická energie kladiva spotřebovaná při rozbití vzorku.

Měření rázové houževnatosti probíhalo pomocí zkušebního stroje WPM Leipzig dle normy ČSN EN ISO 179 ([86]). Pro prvotní optimalizaci bylo použito kyvadlo 4 J a velikost vzorků byla 100 × 10 × 0,39 mm. V hlavním experimentu došlo poté ke změně velikosti vzorků (na rozměr 100 × 15 × 0,48 mm) a i ke změně kladiva na velikosti 1 J.

3.3.3.2 Dynamická mechanická analýza

Mechanické a teplotní zatížení vyvolává ve vnitřní struktuře materiálů mnoho různorodých dějů. Za nejpřesnější techniku pro analýzu těchto dějů je obecně považována dynamická mechanická analýza (*Dynamic Mechanical Analysis*, DMA). DMA je možno charakterizovat jako analýzu sledující viskoelastické chování materiálu zatíženého oscilující silou jako funkci teploty, zatímco je látka vystavena řízenému teplotnímu programu. Jedná se prakticky o periodicky se měnící sílu (obvykle sinusoidu) působící na vzorek, tato síla vytváří určité periodické namáhání ve vzorku, který na toto zatížení reaguje a přístroj pak měří odpovídající deformační chování [9].

Vzorek ne vždy okamžitě reaguje na tyto periodické změny zatížení, v těchto případech nastává určité časové zpoždění, které závisí na viskoelastických vlastnostech vzorku. Vzniká fázový posun mezi působícím namáháním a deformací vzorku. Z tohoto důvodu je viskoelastické chování materiálu charakterizováno komplexním dynamickým modulem pružnosti $E^*(\omega)$, pro který platí:

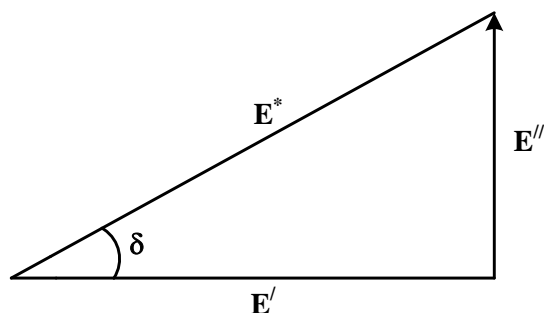
$$E^*(\omega) = E'(\omega) + E''(\omega), \quad (1)$$

kde reálná část rovnice E' představuje elastický modul a imaginární část E'' představuje ztrátový modul. Mechanické tlumení namáhaného vzorku vyjadřuje ztrátový činitel $\tan \delta$, který lze charakterizovat podílem ztrátového a elastického modulu:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}. \quad (2)$$

Elastický modul je mírou elastického odporu materiálu proti deformaci. Jedná se o vratnou složku, která určuje hodnotu akumulované energie v jednotce objemu. Ze strukturního hlediska vyjadřuje zdánlivou tuhost makromolekulárních řetězců. Ztrátový modul (též nazýván jako útlum) vyjadřuje míru přenosu energie mezi molekulami. Charakterizuje mechanické ztráty a určuje množství energie, která se přemění na teplo (charakterizuje tedy nevratnou složku). Lze ho také vysvětlit jako viskozitu materiálu, čili tendenci k tečení. [9, 88, 89]

Vztah mezi jednotlivými moduly je možné vyjádřit graficky, viz Obr. 13.



Obr. 13: Znázornění vztahu mezi moduly E^* , E' a E'' .

Pokud je obecně ztrátový činitel vyšší, převládá v materiálu viskózní složka a materiál je tužší, naopak menší $\tan \delta$ odkazuje na více elastický materiál. Čistě elastický materiál by měl tangentu nulovou, protože jeho útlumová složka by byla nulová [9].

Výše uvedený obecný princip DMA lze dále rozšířit. Rozlišujeme totiž několik forem deformace vzorku, které závisí na volbě čelisti pro uchycení vzorku. Volba závisí především na požadovaných výsledných veličinách a mimo jiné i na struktuře a vlastnostech zkoumaného materiálu. Běžně používané módy deformace můžeme rozdělit následovně [89]:

- trojbodový ohyb,
- tah,
- tlak,
- dvojitě/jednoduše vetknutý nosník,
- smyk v sendvičovém uspořádání,
- měření v kapalině.

Kromě zvoleného módu namáhání je možné měnit také teplotu, frekvenci a amplitudu mechanické oscilace. Díky všem těmto nastavením můžeme určit značné množství vlastností zkoumaného materiálu. Nicméně, DMA se obvykle používá zejména pro stanovení oblasti skelného přechodu, teploty měknutí, hustoty zesílení či krystalinity polymerních materiálů.

Při prvotních návrzích diagnostického systému vhodného pro analýzu vyvíjených elektroizolačních kompozitů byla DMA uvažována jako jedna z hlavních diagnostických metod pro přesnou charakterizaci teplotních a mechanických vlastností vyvíjených kompozitů. Nicméně, její nasazení v rámci prvotní optimalizace výroby vzorků ukázalo s ohledem na nehomogenitu testovaného materiálu, že bude vhodná zejména pro jednorázovou analýzu teplotních efektů souvisejících s teplotou skelného přechodu či s teplotou měknutí začleněných nanovláknenných vrstev. Pro analýzu mechanických

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy

vlastností vyvíjených kompozitů se DMA jeví jako ne zcela vhodná kvůli značnému rozptylu v hodnotách modulů E' a E'' . Zvýšení přesnosti DMA pro účely analýzy mechanických vlastností vyvíjených kompozitů by bylo možno dosáhnout pouze velmi precizní přípravou vzorků, která není v případě takto heterogenních vícesložkových kompozitů zcela možná. I při použití jemné kotoučové pily s diamantovým kotoučem docházelo k delaminaci jednotlivých vrstev, která výrazně zvyšovala rozptyl naměřených hodnot. Taktéž časová náročnost při měření mechanických vlastností pomocí DMA tuto metodu znevýhodňuje ve srovnání např. s měřením pevnosti v ohybu.

Z výše uvedených důvodů byla DMA využita zejména pro měření teploty skelného přechodu (T_g), neboť tato teplota je velmi důležitým parametrem, přímo souvisejícím se změnami ve struktuře (a zároveň i s vlastnostmi) materiálu. Dle T_g můžeme stanovit teplotní hranice použitelnosti daného materiálu a zároveň i teploty, při kterých je možno jej zpracovávat. V dnešní době existuje celá řada měřících technik (DSC, termomechanická analýza, širokopásmová dielektrická spektroskopie aj.), pomocí nichž lze T_g zaznamenat, přičemž při porovnání výsledků jednotlivých metod nemusí být konečné hodnoty T_g totožné. Tyto rozdíly ovšem nejsou způsobeny nepřesností jednotlivých metod, nýbrž jejich rozdílným fyzikálním principem měření, tedy rozdílným způsobem pohledu na samotnou skelnou transformaci.

Jak již bylo řečeno, DMA je obecně považována za nejpřesnější metodu pro určení teploty skelného přechodu. Typickým výstupem měření jsou tři křivky (průběhy E' , E'' a $\tan \delta$), ze kterých lze vyhodnotit hned tři hodnoty T_g . Každá z těchto získaných teplot má svoji fyzikální podstatu. Je proto velmi důležité vždy s hodnotou T_g uvádět i informaci jakým způsobem (na základě jakých fyzikálních principů měření) byla tato hodnota získána.

Měření pomocí DMA probíhalo na přístroji DMA Q800 od firmy TA Instruments. Vzorky obdélníkového tvaru ($50 \times 12 \times 0,35$ mm) byly namáhány třibodovým ohybem, kdy byl vzorek periodicky zatěžován silou s frekvencí 1 Hz a s amplitudou 500 μm . Měření probíhalo ve vzduchové atmosféře. V průběhu zatěžování byly vzorky podrobeny teplotnímu ohřevu s rychlostí nárůstu teploty $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ od teploty okolí do $290 \text{ }^\circ\text{C}$. Každý vzorek (bez nanovrstvy, a s jednou a dvěma vrstvami) byl analyzován pouze s četností jedna, celkem se tedy jednalo o tři vzorky.

4 Rozbor získaných výsledků a diskuze

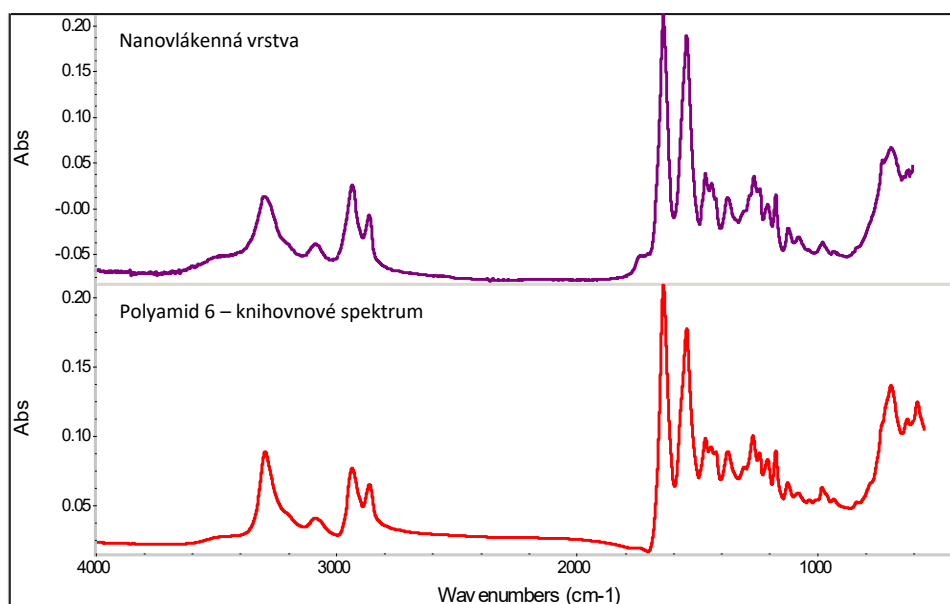
Popis získaných výsledků je pro větší přehlednost rozdělen do dvou podkapitol, které respektují chronologickou posloupnost jednotlivých fází provedených experimentů. Tedy nejprve orientační měření a poté hlavní experiment.

4.1 Orientační měření

Pro ověření dodaných materiálů, správného nastavení výroby i k posouzení výpovědíschopnosti měřicích metod byla nejprve provedena řada předběžných měření mikrostrukturálních a tepelných vlastností elektrostaticky zvlákněných vrstev i vyrobených kompozitů s nanovlákněnými vrstvami a bez nich.

4.1.1 FT-IR

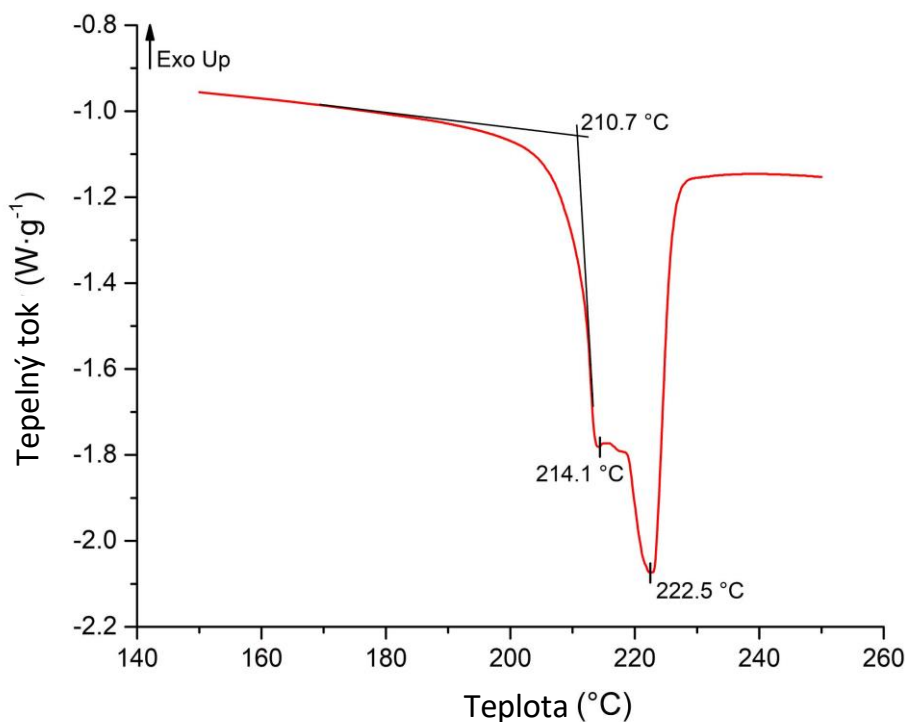
Pro ověření chemického složení nanovlákněné vrstvy byla vrstva porovnána s FT-IR knihovnovými spektry čistého PA6. Z obrázku (Obr. 14) je patrné, že obě analyzovaná spektra jsou téměř totožná. Mírné odchylky můžeme vidět při porovnání spektrálních pásů v oblasti $1680 - 1780 \text{ cm}^{-1}$, což může být způsobeno formováním amidové skupiny [90] či zbytky rozpouštědla, kterým byl pevný polymer upraven na kapalinu při elektrospinningu. Nicméně, při porovnání v celém rozsahu spektra (programem OMNIC) je vzájemná shoda zkoušeného materiálu s Polyamidem 6 více než 94%.



Obr. 14: Porovnání zprůměrovaných spekter dodaného materiálu se spektrem čistého Polyamidu 6.

4.1.2 DSC

Analýza chování nanovláken především v oblasti tavení, je znázorněna na výsledném termogramu (Obr. 15), kde jsou viditelné dva překrývající se endotermické vrcholy s maximem přibližně při 214 °C a 222 °C. Tento dvojitý pík představuje tavení dvou dominantních a odlišně velkých krystalických oblastí přítomných ve struktuře PA6. Konkrétně se jedná o tavení dvou typů PA6 krystalitů, jmenovitě α -formy a γ -formy, přičemž hlavní endotermická reakce při 222,5 °C je spojena s tavením jejich stabilnější monoklinické modifikace (α) a projevem tavení minoritních (pseudo-hexagonálních) krystalinitů (γ) je endotermická reakce zaznamenaná při 214 °C [91, 92].



Obr. 15: DSC analýza dodané nanovláknenné vrstvy.

Kromě těchto maxim je pro nás nejdůležitějším parametrem počáteční teplota tohoto dvojitého píku, tedy teplota (210,7 $^{\circ}C$), při níž začínají nanovláknena tát. Vzhledem k tomu, že námi zvolený kompozitní materiál je standardně vytvrzován při teplotě 165 $^{\circ}C$, je teplota počátku tavení PA6 dostatečně vysoká, tudíž, struktura vláken by měla být natolik teplotně odolná, že by nemělo docházet při výrobě kompozitů k její deformaci.

Analýza DSC byla dále použita pro ověření teplotní odolnosti nanovláknenné vrstvy z PA6 i po proběhnutí celého vytvrzovacího režimu. Materiál byl pro tento účel podroben teplotnímu režimu simulujícímu vytvrzovací režim, tedy nárůstu na 165 $^{\circ}C$ a izotermnímu

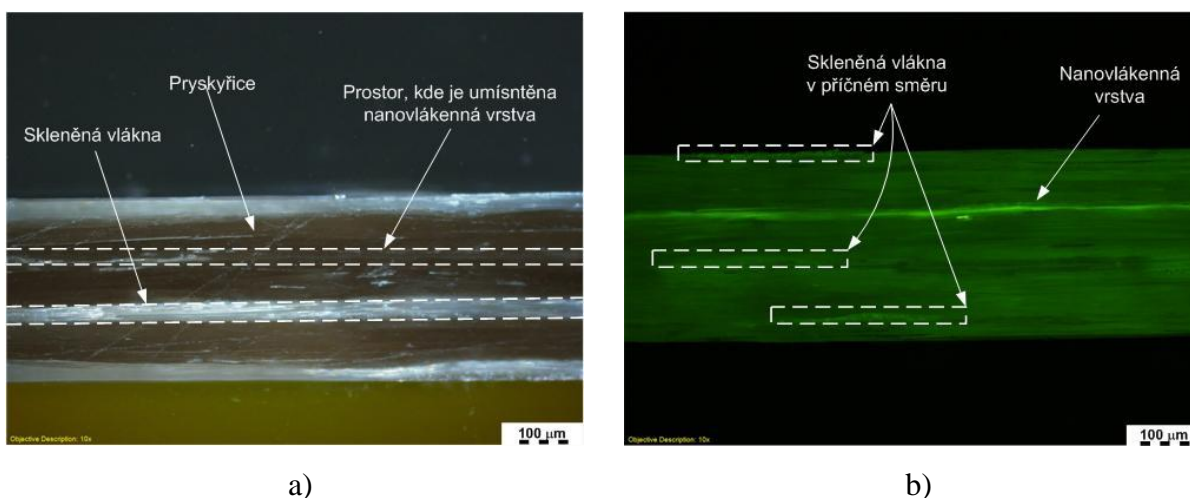
Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

ohřevu po dobu 3 hodin. I po tomto tepelném namáhání si vlákna ponechala svoji původní strukturu bez spečení vláken do jednolitě vrstvy, jak bude ukázáno dále.

4.1.3 Mikrostrukturální vlastnosti

Materiálografický výbrus

U jednoho z vytvrzených vzorků vyrobeného v rámci prvotní optimalizace s jednou nanovláknennou vrstvou byl vyroben materiálografický výbrus, který byl dále opticky pozorován fluorescenčním mikroskopem. Na Obr. 16 je viditelná struktura materiálu v řezu jak při normálním osvětlení, tak ve fluorescenčním módu mikroskopu, který byl aplikován pro zobrazení nanovláknenné vrstvy.

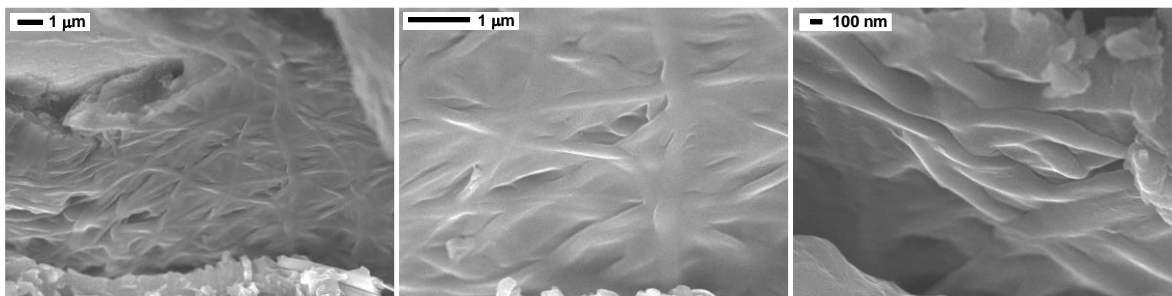


Obr. 16: Materiálografický výbrus: a) normální osvit, b) fluorescenční osvit.

Ukázalo se, že objemové množství pryskyřice je zcela postačující na kvalitní prosycení v celé tloušťce kompozitu, včetně přidané nanotextilie, a že nedochází k delaminaci kompozitu v oblasti nanovláknenné vrstvy.

Analýza celistvosti vláken po vytvrzovacím režimu

Analýza celistvosti vláken po řádném vytvrzení kompozitu byla provedena na vzorku, který byl po zchlazení v kapalném dusíku zlomen tak, aby byla vnitřní struktura odkryta v celém jeho průřezu. Lom byl následně pokryt tenkou vrstvou uhlíku metodou nanášení par v tloušťce 1 až 10 nm. Tímto způsobem přípravy, bylo možné vzorek následně analyzovat pomocí elektronového mikroskopu. Na Obr. 17 je zobrazen výsledek tohoto pozorování.



Obr. 17: Struktura nanovláken po jejich začlenění do kompozitu.

Jak je z obrázků patrné, jedinečná struktura nanovláken byla i po jejich začlenění do kompozitu a po aplikaci standardního vytvrzovacího režimu zachována. Jak je taktéž zřejmé, nanovláknena jsou dobře smáčena epoxidovou matricí, což zaručuje jejich dobrou vazbu se zbytkem kompozitní struktury.

4.1.4 Vnitřní rezistivita

V tabulce Tab. 3 jsou vyhodnoceny průměrné hodnoty vnitřní rezistivity vyrobených kompozitů v závislosti na počtu začleněných nanovláknenných vrstev o plošné hmotnosti $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ včetně směrodatné odchylky (σ) a variačního koeficientu. Jedná se vždy o průměrnou hodnotu z dvanácti měření pro každou modifikaci.

Počet nano vrstev	$\rho_v (\Omega\text{m})$	$\sigma (\Omega\text{m})$	variační koeficient (%)
0	2,65E+14	7,25E+13	27,42
1	2,25E+14	6,69E+13	29,71
2	1,67E+14	1,90E+13	11,38

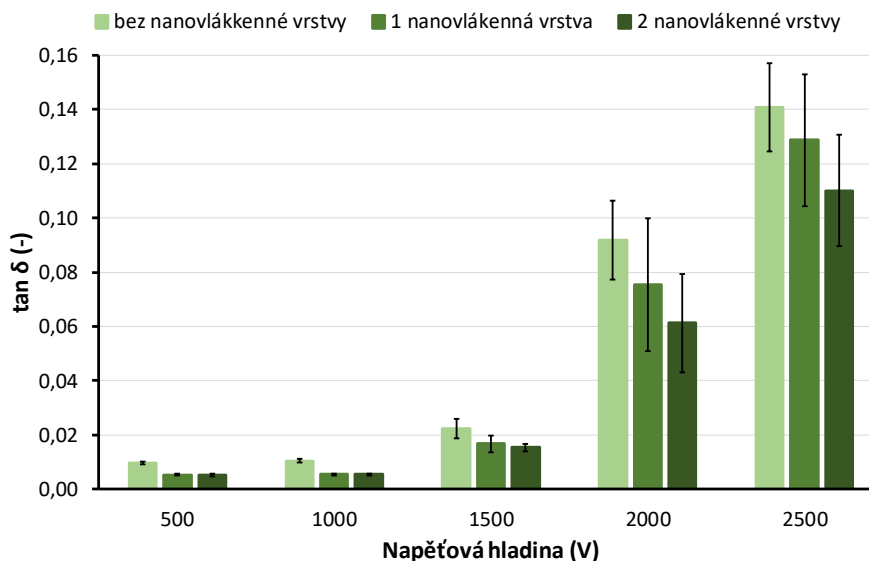
Tab. 3: Vyhodnocení vnitřní rezistivity.

Z tabulky je patrné, že zakomponováním nanovláknenné vrstvy z PA6 došlo k mírnému snížení vnitřní rezistivity. S růstem počtu nanovláknenných vrstev se tento pokles prohluboval. Nicméně zjištěné snížení je stále v rámci jednoho matematického řádu. Tento mírný pokles je pravděpodobně způsobem tím, že vnitřní rezistivita samotného PA6 ($10^6 - 10^9 \Omega \cdot \text{m}$) dosahuje běžně nižších hodnot než vnitřní rezistivita slídy ($5 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$) a epoxidové pryskyřice ($10^7 - 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$) [93].

4.1.5 Napěťová závislost $\tan \delta$

Průměrné hodnoty z měření napěťové závislosti ztrátového činitele včetně směrodatných odchylek jsou viditelné na Obr. 18. První výbojová činnost, projevující se skokovým nárůstem ztrátového činitele, se objevuje při překročení hranice 1 kV. Ztrátový

činitel za touto hranicí napětí výrazně narůstá a reflektuje tak výbojovou činnost odehrávající se ve struktuře materiálu.



Obr. 18: Napěťová závislost ztrátového činitele.

Ztrátový činitel v podstatě vyjadřuje množství energie, která se při vložení materiálu do střídavého elektrického pole přemění na ztrátové teplo. Se vzrůstajícím napětím roste také ztrátový činitel. Vidíme, že nejvyšší hodnoty $\tan \delta$ při všech napěťových úrovních dosahují vzorky bez jakékoli modifikace a se vzrůstajícím počtem nanovláknenných vrstev se výbojová činnost výrazněji snižuje. Lze předpokládat, že tento jev souvisí s odlišným tvarem a distribucí vzduchových bublinek v elektroizolačním materiálu. Vliv nanovláknenné vrstvy je poté nejvýraznější především při vyšších intenzitách elektrického pole od napětí 2 kV.

4.1.6 Elektrická pevnost

Výsledky měření elektrické pevnosti včetně směrodatných odchylek (σ) a variačního koeficientu jsou vyhodnoceny v Tab. 4.

Počet nano vrstev	E_p (kV·mm ⁻¹)	σ (kV·mm ⁻¹)	variační koeficient (%)
0	65,76	3,19	4,85
1	64,07	3,34	5,21
2	65,94	4,92	7,45

Tab. 4: Průměrné hodnoty elektrické pevnosti pro jednotlivé modifikace.

Jak je viditelné z tabulky Tab. 4, zabudování nanovláknenné vrstvy výrazně neovlivnilo elektrickou pevnost, která je u všech zkoušených vzorků v rozmezí 64 – 66 kV·mm⁻¹ s téměř překrytými směrodatnými odchylkami. Kompozit s jednou vrstvou dosahuje nižší elektrické pevnosti a naopak kompozit se dvěma vrstvami mírně vyšší hodnoty než běžně používaný

materiál. V tomto případě tedy nebyl zjištěn významný vliv nanovlákněné vrstvy na změnu elektrické pevnosti.

4.1.7 Rázová houževnatost

Výsledky měření rázové houževnatosti včetně směrodatných odchylek (σ) a variačního koeficientu jsou uvedeny v tabulce Tab. 5.

Počet nano vrstev	a (J·mm ⁻²)	σ (J·mm ⁻²)	variační koeficient (%)
0	0,0291	0,0026	8,81
1	0,0389	0,0025	6,44
2	0,0404	0,0044	11,00

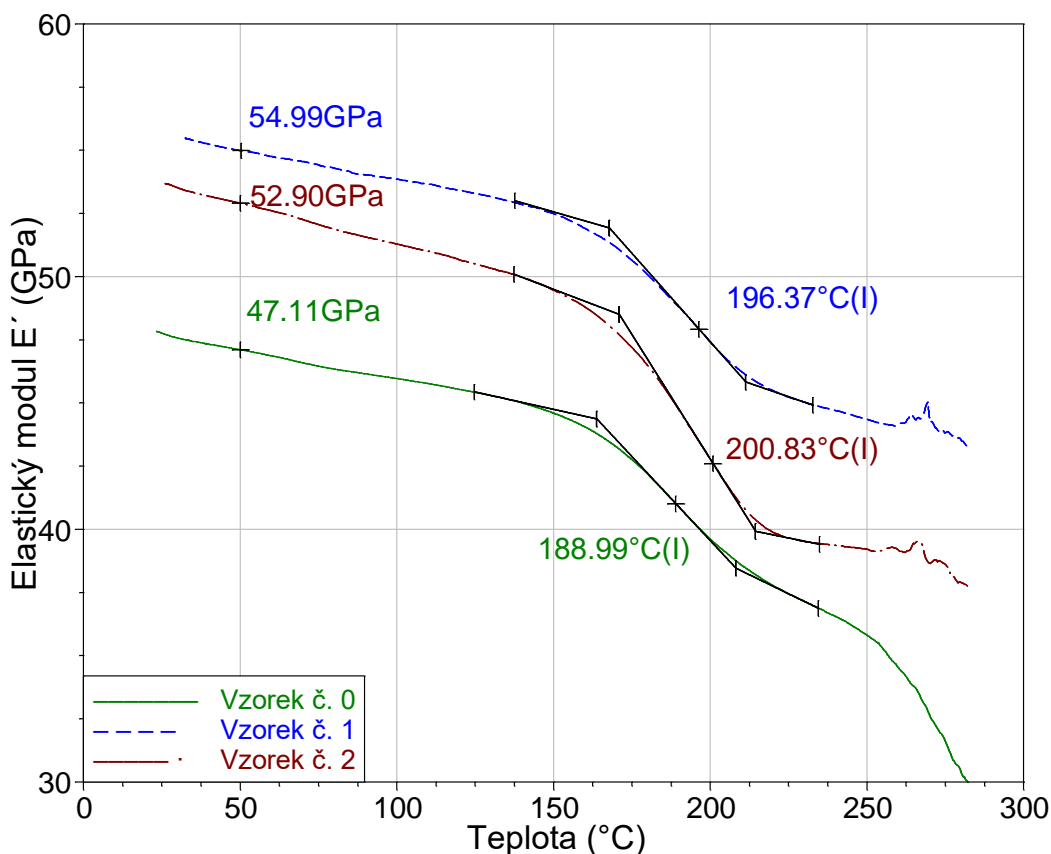
Tab. 5: Rázová houževnatost.

Z naměřených hodnot je patrné, že nejnižších hodnot dosahují kompozity bez modifikace nanovlákněnou vrstvou. Postupným zvyšováním počtu nanovlákněných vrstev dochází ke zvýšení hodnot rázové houževnatosti. Přidáním dvou nanovlákněných vrstev došlo dokonce k nárůstu houževnatosti o 38 % oproti běžnému kompozitu.

Jedná se o poměrně překvapivý výsledek. Bylo předpokládáno, že mechanické vlastnosti skleněných vláken vzhledem ke své robustnosti zastíní jakékoli (ať už pozitivní či negativní) dopady nanovlákněné vrstvy na mechanické vlastnosti.

4.1.8 DMA

Na základě naměřených dat byly vyneseny teplotní závislosti elastického (souřadového) modulu E' , ztrátového modulu E'' i průběh činitele mechanických ztrát ($\tan \delta$). Dosažené výsledky jsou stručně shrnuty na Obr. 19, který zobrazuje (pro přehlednost) pouze průběh elastického modulu pro všechny testované varianty kompozitu. Vzorek 0 označuje materiál bez modifikace nanovlákněnou vrstvou, vzorek 1 obsahuje jednu vrstvu a vzorek 2 obsahuje vrstvy dvě. Absolutní hodnoty elastického modulu byly vyhodnoceny při teplotě 50 °C (přibližná provozní teplota kompozitu). Z narůstající teplotou dochází k výraznému poklesu modulu, který reflektuje počátek oblasti skelného přechodu. T_g byla vyhodnocena jako inflexní bod této změny.



Obr. 19: Vyhodnocení skelného přechodu z elastického modulu.

Vliv začleněné nanovlákněné vrstvy je zřetelný zejména na hodnotě T_g , kdy dochází k výraznému nárůstu této teploty z 188,99 °C (vzorek bez nanovlákněné vrstvy) na hodnotu 196,37 °C (1 vrstva). Přidáním další vrstvy nanovláken dosáhneme dalšího navýšení T_g až na 200,83 °C. Z pohledu absolutních hodnot modulů lze říci, že došlo ke znatelnému navýšení pevnosti materiálu, ovšem bez rozdílu mezi jednou nebo dvěma vrstvami. Nicméně pro objektivní posouzení hodnot elastického modulu by na rozdíl od vyhodnocení T_g bylo nutné měřit s výrazně vyšší četností. Příčinou nárůstu teploty skelného přechodu by mohl být určitý zpevňující efekt začleněných vláken, v jehož důsledku by mohlo docházet k poklesu elastického modulu až za vyšších teplot. Ovšem toto zpevnění by mělo být doprovázeno i prokazatelným nárůstem absolutních hodnot naměřených mechanických modulů. S tím souvisí již dříve diskutovaná problematika horší opakovatelnosti měření mechanických vlastností pomocí DMA. Ta lze v případě DMA zvýšit pouze bezchybnou a precizní přípravou vzorků, která není v případě takto tenkých heterogenních vícesložkových kompozitů zcela možná. I při použití jemné laboratorní pily s diamantovým kotoučem docházelo k delaminaci jednotlivých vrstev, která výrazně zvyšovala rozptyl naměřených hodnot. Taktéž časová náročnost při měření mechanických vlastností pomocí DMA tuto

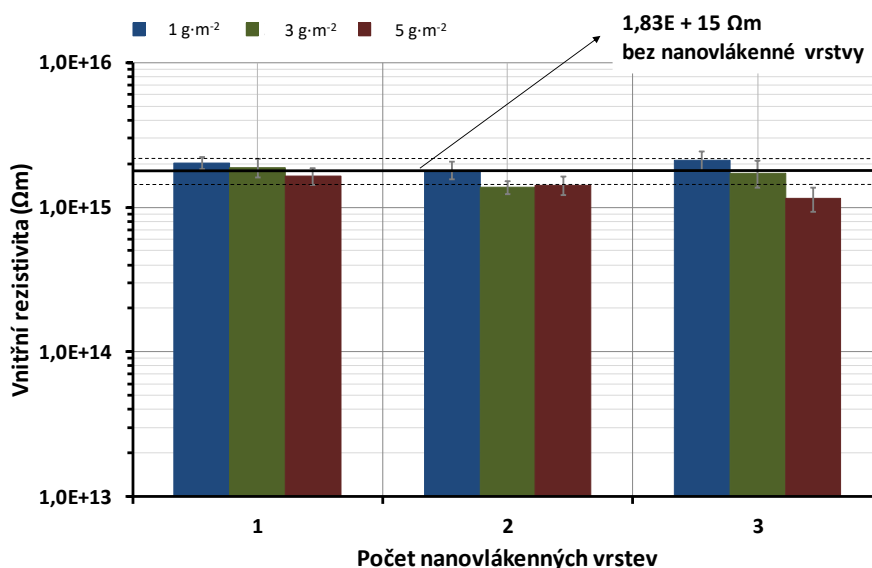
metodu znevýhodňuje ve srovnání např. s měřením pevnosti v ohybu či rázové houževnatosti. Z tohoto důvodu bylo od použití DMA v hlavní experimentální části práce nadále upuštěno.

4.2 Hlavní experiment

Jak již bylo nastíněno v předchozím textu, v hlavním experimentu došlo k vyloučení některých zkoušek a to ať již z důvodu jejich menší výpovědischopnosti (DMA) anebo jejich nepotřebnosti v hlavní experimentální části práce (FT-IR, DSC). Ostatní měřicí metody byly v diagnostickém systému ponechány pro ověření zjištěného chování modifikovaného elektroizolačního materiálu. V následující kapitole budou postupně uvedeny výsledky všech provedených zkoušek.

4.2.1 Vnitřní rezistivita

Na Obr. 20 jsou graficky shrnuty výsledky měření vnitřní rezistivity získané při měření všech vyrobených variant kompozitního elektroizolačního materiálu, tj. kompozitů s třemi různými konstrukčními uspořádáními (1, 2 a 3 vrstvy nanovláken) vyrobené s využitím třech různých plošných hmotností nanovláknenných vrstev (1, 3 a 5 g·m⁻²). V grafu je vždy vynesena průměrná hodnota vnitřní rezistivity vypočítaná ze souboru dvanácti měření. V grafu jsou taktéž vyneseny vypočítané směrodatné odchylky.



Obr. 20: Vyhodnocení vnitřní rezistivity.

Černá linka představuje průměrnou hodnotu vnitřní rezistivity pro kompozit bez nanovláknenné vrstvy, černé čárkované linie pak představují vypočítané směrodatné odchylky. Dle Obr. 20 je zřejmé, že vnitřní rezistivita kompozitů po přidání nanovláknenných vrstev opět mírně klesá a s růstem počtu nanovláknenných vrstev se tento pokles prohlubuje.

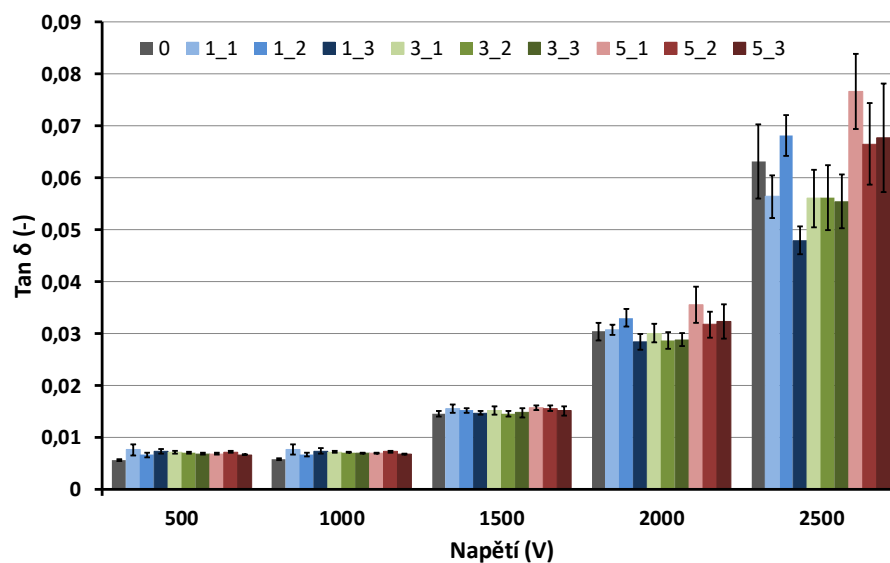
Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy

Výjimkou jsou kompozity s jednou a třemi nanovlákněnými vrstvami o plošné hmotnosti $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, které mají průměrnou hodnotu mírně vyšší (stále ale v rozmezí směrodatných odchylek měření). Jak již bylo uvedeno výše, tento fenomén klesající vnitřní rezistivity je pravděpodobně způsoben nižší vnitřní rezistivitou samotné nanovlákněné vrstvy (více viz kapitola 4.1.4).

I v hlavním experimentu bylo ověřeno, že hodnoty vnitřní rezistivity zůstávají v rámci stejného matematického řádu, tedy že i kompozity obsahující nanovlákněné vrstvy dosahují velmi vysokých hodnot rezistivity i po začlenění, z pohledu rezistivity, méně kvalitního elektroizolačního materiálu jakým je PA6.

4.2.2 Napěťová závislost $\tan \delta$

Na Obr. 21 je znázorněn vývoj napěťové závislosti ztrátového činitele ($\tan \delta$) pro všechny modifikace elektroizolačního materiálu. Každá z nich je označena jako X_Y , kde X je plošná hmotnost použité nanovlákněné vrstvy ($1, 3$ a $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) a Y je počet zakomponovaných nanovlákněných vrstev ($1, 2$ nebo 3). Se vzrůstajícím napětím je patrný očekávaný trend zvyšování ztrát.



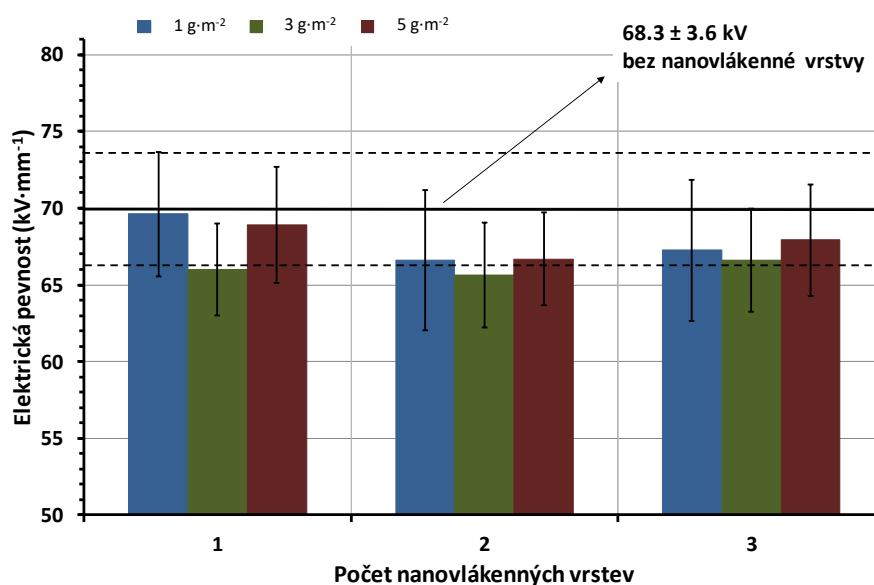
Obr. 21: Napěťová závislost ztrátového činitele.

Vidíme, že nárůst ztrát pro kompozity se zakomponovanou nanovlákněnou vrstvou o plošné hmotnosti vláken 1 a $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (s výjimkou modifikace 1_2) je mírnější. Je zřejmé, že vliv nanovlákněné vrstvy je výraznější zejména při vyšších intenzitách elektrického pole (od napětí 2 kV) a obzvláště pro kompozity s nižší plošnou hmotností netkané nanovlákněné vrstvy (1 a $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$). Lze předpokládat, že tento jev souvisí s odlišným tvarem a distribucí

vzduchových bublinek v elektroizolačním materiálu. Tato pracovní hypotéza byla nadále rozvíjena, viz kap. 4.3.

4.2.3 Elektrická pevnost

Výsledky měření elektrické pevnosti opět včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny na Obr. 22.



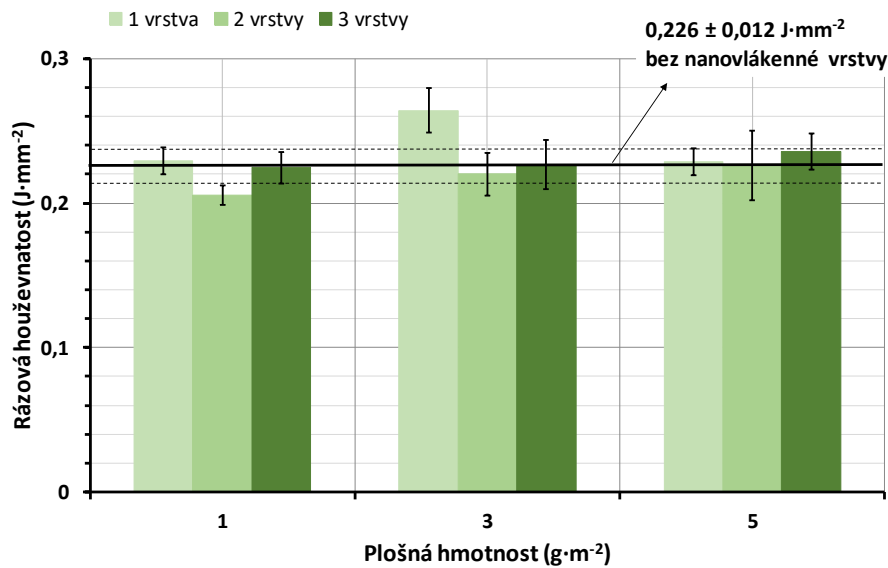
Obr. 22: Průměrné hodnoty elektrické pevnosti pro jednotlivé modifikace.

Měření elektrické pevnosti potvrdilo výsledky z orientačního měření. Jak je viditelné na Obr. 22, zakomponování nanovlákněné vrstvy výrazně neovlivnilo elektrickou pevnost modifikovaného elektroizolačního materiálu, která je u všech zkoušených vzorků v rozmezí $66 - 69\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ s téměř překrytými směrodatnými odchylkami. Elektroizolační materiál bez nanovlákněné vrstvy představuje černá linka. U všech použitých gramáží vychází nejhůře vzorky s dvěma nanovlákněnými vrstvami. Naopak kompozity s jednou nanovlákněnou vrstvou a plošnou hmotností 1 a $5\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ mají mírně vyšší elektrickou pevnost. Nicméně elektrická pevnost zbývajících modifikací je víceméně ve statistických mezích měření.

V tomto případě tedy obdobně jako u orientačních měření nebyl patrný významný negativní vliv nanovlákněné vrstvy na změnu elektrické pevnosti.

4.2.4 Rázová houževnatost

Z naměřených hodnot rázové houževnatosti (Obr. 23) je patrné, že u většiny modifikací se hodnoty pohybují na úrovni srovnatelné s dodaným stavem bez nanovlákněné vrstvy (s výjimkou vzorků 1_2 a 3_1).



Obr. 23: Průměrné hodnoty rázové houževnatosti pro jednotlivé modifikace.

Nejnižších hodnot rázové houževnatosti dosahuje již zmíněný vzorek 1_2. S ohledem na to, že oproti očekávanému trendu je pro tuto modifikaci vybočující i hodnota napěťové závislosti ztrátového činitele (Obr. 21), může se jednat o vadný vzorek (např. vzorek s delaminovanými vnitřními vrstvami). Naopak nejvyšších hodnot rázové houževnatosti, s nárůstem o 17 % oproti kompozitu bez nanovláknenné vrstvy, dosáhla modifikace 3_1. Výraznější vliv nanovláken na mechanické vlastnosti kompozitů je v tomto ohledu s největší pravděpodobností potlačen velmi dobrými mechanickými vlastnostmi nosné skleněné tkaniny.

4.3 Hlavní experiment - analýza distribuce vzduchových bublinek ve vnitřní struktuře kompozitu

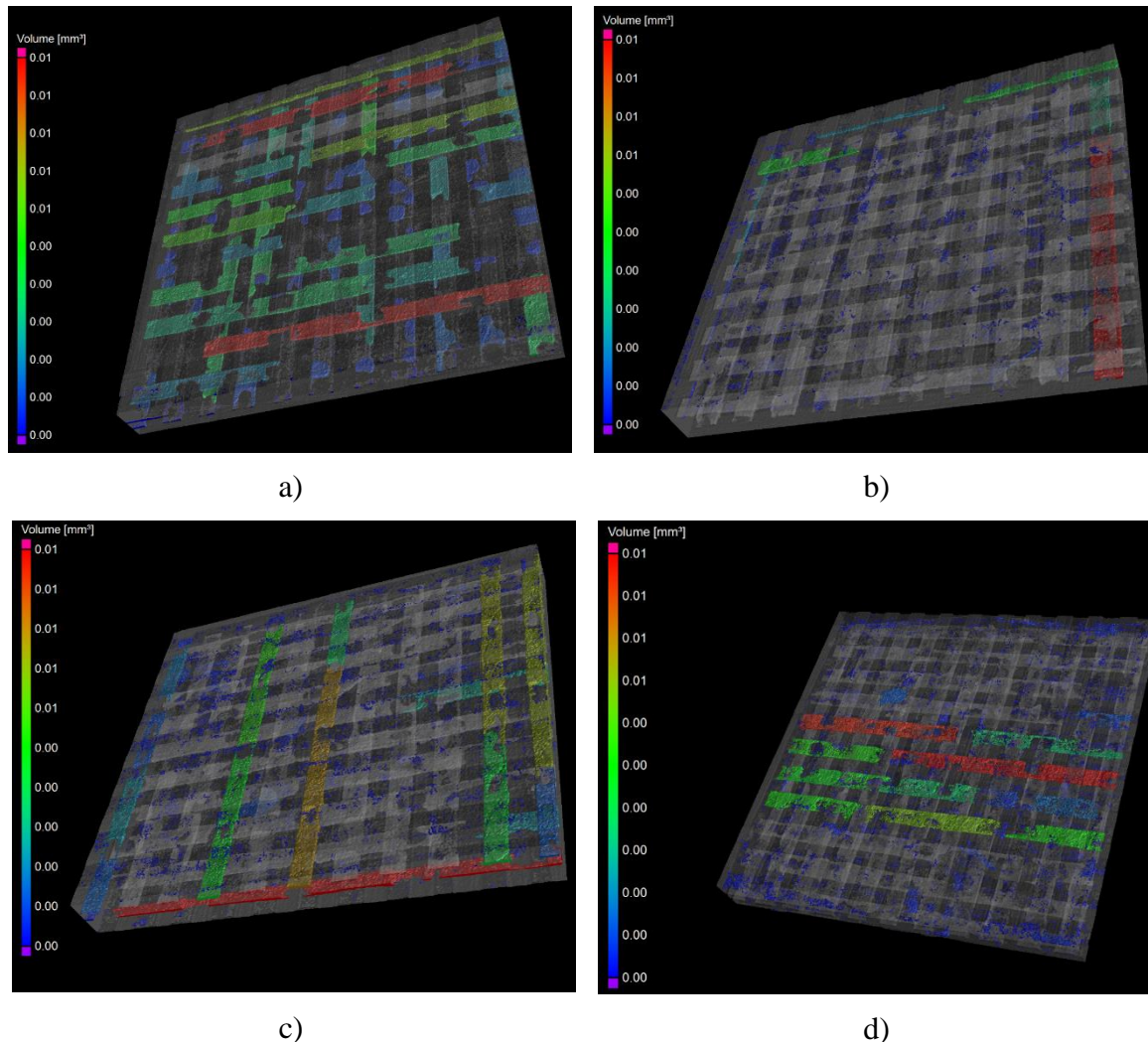
Pro ověření pracovní hypotézy týkající se vlivu nanovláknenných vrstev na distribuci vzduchových bublinek ve vnitřní struktuře kompozitu byl diagnostický systém rozšířen také o měření vnitřní výbojové činnosti a o pokročilou micro-CT analýzu.

4.3.1 Micro-CT

Získané tomogramy zobrazují prostorové rozdělení vzduchových bublinek ve vyrobených kompozitech dle jejich objemu. Na Obr. 24 jsou znázorněny čtyři ukázkové tomogramy. Přestože ve všech případech jsou mezi vrstvami a jednotlivými vlákny přítomny vzduchové bublinky, je z těchto výsledků patrný vliv nanovláknenné vrstvy. Je zřejmé, že nejobjemnější vzduchové bublinky převládají ve vzorku 0, tj. ve vzorku bez nanovláknenných

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy

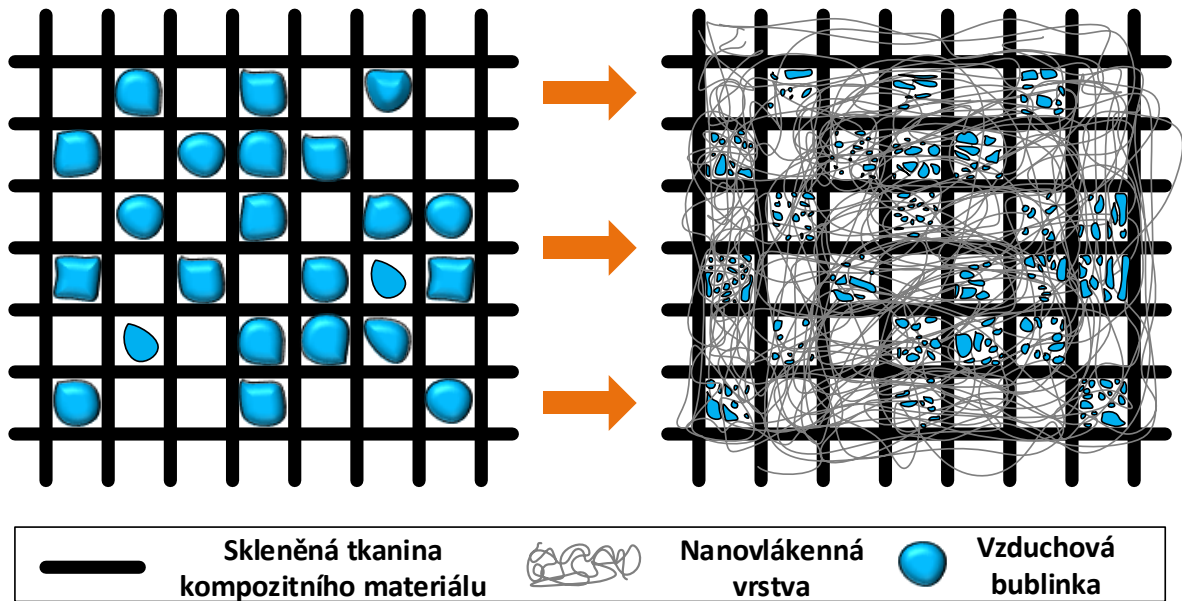
vrstev, dále je jasně viditelné, že vzorky 1, 3 a 5 obecně obsahují menší vzduchové bublinky. Tento jev lze vysvětlit tím, že nanovlákněná struktura může působit jako pevná mřížka, která omezuje růst velkých vzduchových bublinek nebo jejich náhodnou aglomeraci během vytvrzování v souladu s představou graficky znázorněnou na Obr. 25.



Obr. 24: Prostorové rozdělení vzduchových bublinek ve vytvrzených kompozitech dle vnitřního objemu bublinky: a) Vzorek 0 bez nanovlákněné vrstvy; b), c), d) Vzorek 1, 3 a 5 se třemi nanovlákněnými vrstvami o hmotnosti 1, 3, nebo 5 g·m⁻².

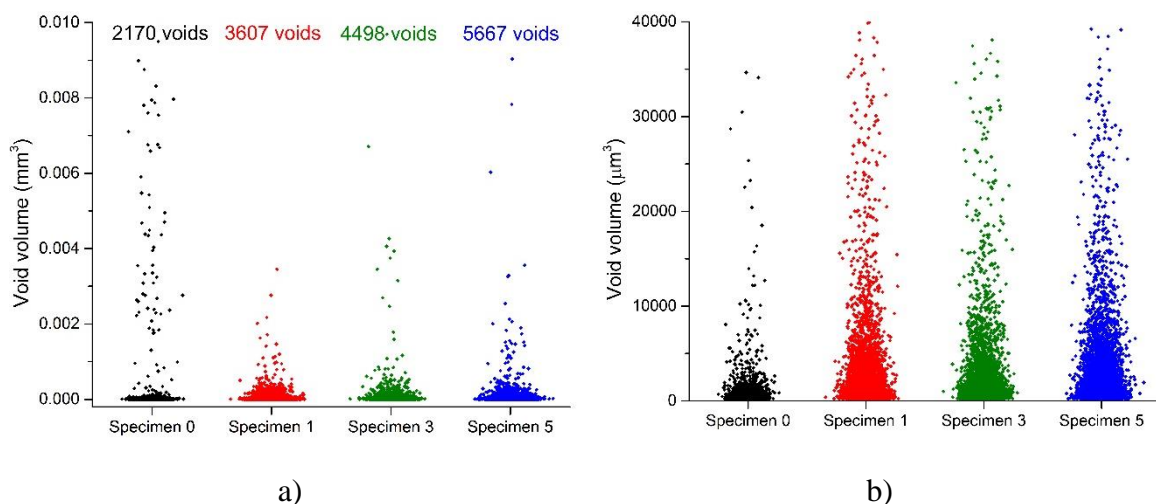
Tímto způsobem by mohla nanovlákněná vrstva rozdělit velké vzduchové bublinky do mnoha menších oblastí. Výsledkem by tedy bylo větší množství bublinek s velmi malými objemy. Hypoteticky by rozměry těchto oblastí mohly být řízeny plošnou hmotností nanovlákněné vrstvy.

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovlákněné vrstvy



Obr. 25: Princip funkce nanovlákněné vrstvy omezující růst velkých vzduchových bublinek během vytvrzování.

Exportovaná data z micro-CT měření byla dále matematicky zpracována. Při tomto zpracování došlo k rozdělení bublinek dle velikosti jejich objemu. Průměrný počet detekovaných bublinek a jejich velikost jsou uvedeny na Obr. 26. Z Obr. 26 a) je patrné, že *Vzorek 0* je charakterizován výrazně nižším počtem bublinek ve srovnání se vzorky obsahující nanovlákněné vrstvy. Tento výsledek podporuje výše uvedenou hypotézu, neboť rozdíl v počtu vzduchových bublinek mezi *Vzorkem 0* a *Vzorky 1, 3 a 5* není zanedbatelný.



Obr. 26: Rozložení vzduchových bublinek ve vytvrzených kompozitech dle velikosti:

a) velikost $1\mu\text{m}^3 - 0,01\text{ mm}^3$, b) velikost $1\mu\text{m}^3 - 0,00004\text{ mm}^3$.

Použití nanovlákněné vrstvy s plošnou hmotností $5\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ vede k více než 2,5násobnému nárůstu počtu bublinek (v případě plošné hmotnosti 1 a $3\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ se jedná o 1,5 a 2 násobné

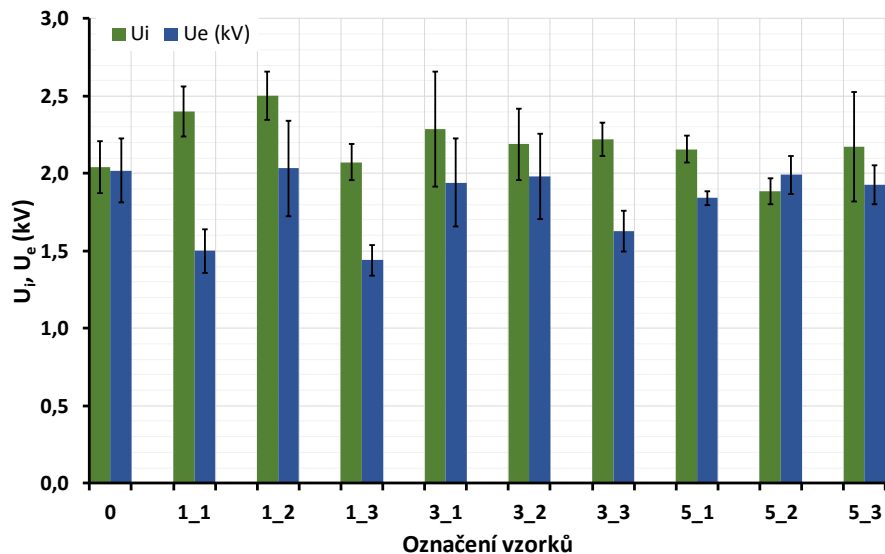
zvýšení). Na Obr. 26 a) je také viditelné, že *Vzorek 0* obsahuje množství vzduchových bublinek většího objemu než zbývající vzorky s nanovláknennou vrstvou. Pro názornější ukázkou je na Obr. 26 b) změněno měřítko, což umožňuje prokázat, že naopak vzorky s nanovláknennou vrstvou mají vyšší počet vzduchových bublinek malého objemu ($1 \mu\text{m}^3 - 0,00004 \text{mm}^3$).

4.3.2 Výbojová činnost

Výše zmíněnou hypotézu potvrzují i výsledky z měření výbojové činnosti (viz Tab. 6), v níž jsou uvedeny hodnoty zdánlivého náboje (Q_{iec}) při všech proměřených napěťových hladinách, dále pak zapalovací (U_i) a zhašecí napětí (U_e) částečných výbojů. Jejichž porovnání je poté přehledněji zobrazeno i na grafu Obr. 27. Je patrné, že zakomponování nanovláknenné vrstvy do kompozitu vedlo téměř pro všechny modifikace, s výjimkou 5_2, ke zvýšení hodnoty U_i , respektive zvýšení rozdílu $U_i - U_e$. Obecně platí, že absolutní hodnoty U_i by měly být vyšší než hodnoty U_e kvůli akumulaci prostorového náboje na rozhraní dutinka-kompozit či na rozhraních mezi vrstvami [94]. Ze získaných výsledků lze tedy předpokládat, že přidání nanovláknenné vrstvy vytváří další rozhraní pro akumulaci prostorového náboje ve srovnání s kompozitem bez nanovláknenné vrstvy, u kterého byl zaznamenán nejnižší rozdíl $U_i - U_e$. Menší absolutní hodnoty U_e zaznamenané u všech vzorků s nanovláknennými vrstvami (s výjimkou 5_2) indikují přítomnost dutin s obecně menšími rozměry, v nichž aktivita částečných výbojů ustává při nižším napětí z důvodu kratší vzdálenosti mezi protilehlými stranami dutinky.

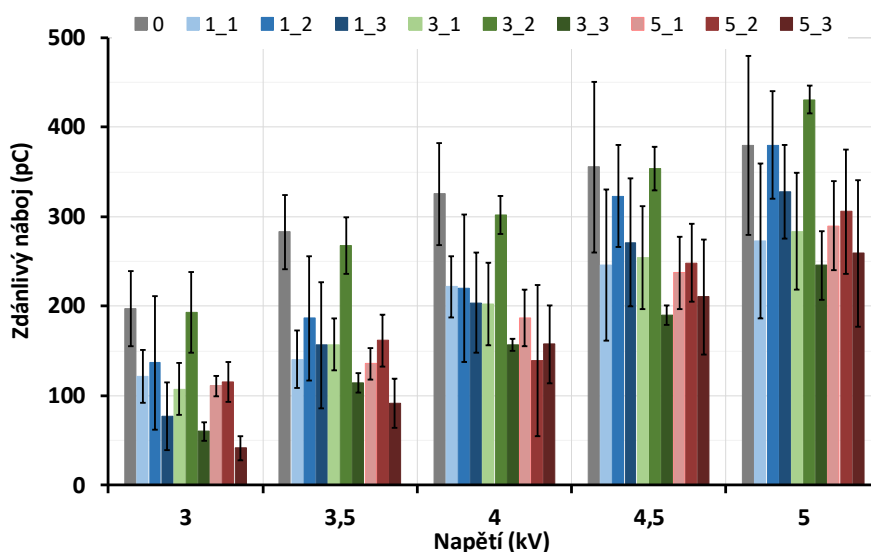
Vzorek	U_i (kV)	U_e (kV)	Q_{iec} (pC)				
			3 kV	3,5 kV	4 kV	4,5 kV	5 kV
0	2,04	2,02	197	283	325	356	380
1_1	2,40	1,50	122	141	222	246	273
1_2	2,50	2,03	137	187	220	323	380
1_3	2,07	1,44	77	156	204	271	328
3_1	2,29	1,94	107	157	202	254	284
3_2	2,19	1,98	193	268	302	354	431
3_3	2,22	1,63	60	114	157	190	246
5_1	2,16	1,84	111	136	187	237	290
5_2	1,89	1,99	115	162	139	248	306
5_3	2,17	1,93	42	92	158	210	259

Tab. 6: Naměřená data U_i , U_e , Q_{iec} .



Obr. 27: Porovnání zapalovacího a zhašecího napětí.

Zároveň také hodnota zdánlivého náboje (Q_{iec}) pro měřené napěťové hladiny je nižší pro všechny modifikované kompozity (s výjimkou pravděpodobně vadného vzorku²² 3_2, který v porovnání s kompozitem bez nanovláknenné vrstvy vybočuje z trendu téměř u všech napěťových hladin.), viz Obr. 28.

Obr. 28: hodnoty Q_{iec} při všech měřených napěťových hladinách.

Naměřené hodnoty tedy nezávisle podporují hypotézu odvozenou z výsledku mikrotomografie. Ukazují, že přidání nanovláknenných vrstev způsobilo pokles Q_{iec} . Tento

²² V předchozích metodách vzorek 3_2 vybočující hodnoty nevykazuje, neboť pro měření částečných výbojů byly použity jiné vzorky (nicméně destičky stále stejné šarže), tudíž se skutečně může jednat o vadný vzorek s například skrytou vnitřní delaminací vrstev.

trend je nejvýraznější u všech vzorků s třemi nanovlákněnými vrstvami (nejméně pro napětíovou hladinu 3 kV) a čím je vyšší plošná hmotnost nanovlákněné vrstvy vyšší, tím je pokles Q_{eic} větší. U vyšších napětíových hladin (než 3kV) dochází k zmírnění až vymizení tohoto trendu. Intenzita elektrického pole je v těchto případech příliš vysoká, aby bylo možné vyhodnotit chování částečných výbojů, srovnatelné s podmínkami reálného provozu. Při takto vysokých hladinách intenzity elektrického pole se stírají vlivy, které na vzorky působí a je obtížné rozlišit který z často náhodných procesů má větší vliv na konečná data a případnou odchylku.

Nicméně, vztah mezi aktivitou částečných výbojů a velikostí vzduchových dutinek lze vysvětlit na základě kapacitního modelu částečných výbojů [95], který definuje vnitřní náboj částečných výbojů q_c protékající vzduchovou dutinkou s relativní permitivitou $\epsilon_r = 1$ následujícím vztahem:

$$q_c \approx \Delta V_c \cdot C_c \approx E_i \cdot \epsilon_0 \cdot \pi \cdot r_b^2, \quad (3)$$

kde ΔV_c je napětí na dutince, C_c je kapacita dutinky, E_i je intenzita elektrického pole, ϵ_0 je permitivita vakua ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$) a r_b je poloměr dutinky.

Dále je nutné zdůraznit, že při měření částečných výbojů nemohou být (z principu) měřeny jednotlivé částečné výboje na každé vzduchové dutince zvlášť, ale je měřen zdánlivý náboj (Q_{eic}) obsažený ve vnitřní struktuře testovaného vzorku [95], který je v přímém vztahu s množstvím vnitřních částečných výbojů probíhajících mezi všemi dutinkami ve vzorku, vloženém mezi elektrody. Vzhledem k tomu, že q_c závisí na kvadrátu poloměru vzduchových dutinek, i podstatné zvýšení počtu velmi malých dutinek nezvyšuje zdánlivý náboj tak výrazně jako zvýšení jejich vnitřního objemu. Naopak v našem případě je zdánlivý náboj podstatně snížen, neboť nejvíce ovlivňující proměnnou je poloměr dutinek.

5 Shrnutí dosažených výsledků a přínosy práce

Předkládaná disertační práce představuje inovaci jednoho ze současně používaných elektroizolačních materiálů začleněním netkaných nanovlákněných vrstev do jeho vnitřní struktury. Během příprav hlavní experimentální části práce, byla nejprve provedena podrobná literární rešerše studované problematiky. Dále byl vybrán vhodný polymer pro výrobu nanovlákněných vrstev (použitelný jak z hlediska dielektrických vlastností, tak i ekonomické nákladnosti), byla navržena konkrétní struktura elektroizolačního kompozitního materiálu a optimalizována technologie jeho výroby. Vše s ohledem na výrobní specifika související se zpracováním resin-rich materiálů i na unikátní vlastnosti nanovlákněných

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

vrstev. Následovalo větší množství podpůrných experimentů. Výsledkem je technologický postup, který s velkou mírou opakovatelnosti zaručuje výrobu kvalitních laboratorních vzorků takto inovovaného elektroizolačního materiálu. V rámci orientačních experimentů byl také navržen a optimalizován diagnostický systém jednotlivých zkoušek, které zaručily naplnění hlavních cílů disertační práce.

K těm patřilo mimo jiné také experimentální ověření vlivu nanovláknenných vrstev na výsledné vlastnosti elektroizolačního materiálu společně s analýzou dějů plynoucích ze vzájemné interakce těchto dvou složek. Na základě získaných výsledků bylo zjištěno, že unikátní struktura nanovláknenné vrstvy má schopnost rozdělit vzduchové bublinky, které při zpracování resin-rich elektroizolačních materiálů běžně vznikají, na menší oblasti. V podstatě dochází ke kopírování „formy“ dané nanovláknennou vrstvou namísto robustnější struktury skleněné tkaniny. Toto zjištění patří k hlavním přínosům disertační práce. Jeho původnost byla odbornou komunitou potvrzena přijetím a publikací odborného článku s názvem „*Electrospun nanofibres as a tool for controlling the gas bubble size distribution in fibre/thermoset-matrix composites*“ v časopise *Composites Science and Technology* (IF₂₀₁₇ = 5.16, Q1 (1/26)), který je od roku 1998 umístěn na první příčce z hlediska impakt faktoru v oboru „*Materials Science, Composites*“²³.

Jak bylo dále zjištěno, přidání nanovláknenných vrstev může ovlivňovat také vnitřní rezistivitu kompozitního materiálu. V případě nanovláken vyrobených z PA6 došlo konkrétně k jejímu mírnému snížení z důvodu obecně nižší vnitřní rezistivity tohoto polymeru ve srovnání s rezistivitou zbývajících složek kompozitu (sklo, slída, epoxidová pryskyřice). V případě, že by tento fakt byl překážkou v některých technických aplikacích, lze jej s největší pravděpodobností vyřešit využitím nanovláken s obecně vyšší vnitřní rezistivitou (např. z polyimidu). Tento předpoklad byl orientačně ověřen na malé sadě laboratorních vzorků.

V rámci experimentů provedených v hlavní části disertační práce byl dále ověřován vliv nanovláken na hodnoty elektrické pevnosti. Ty zůstaly i po zakomponování nanovláknenné vrstvy z PA6 více či méně neměnné. To je způsobeno s největší pravděpodobností obdobnými hodnotami elektrické pevnosti čistého PA6 a kompozitu bez nanovláknenných vrstev. Žádný statisticky významný vliv nanovláken, ať již pozitivní či negativní, nebyl zjištěn ani v případě měření mechanických vlastností inovovaného kompozitu. V tomto případě je přínos polymerních nanovláken ve zlepšení mechanických vlastností

²³ Databáze InCites Journal Citation Reports, nakladatelství Thomson Reuters.

pravděpodobně potlačen výbornými mechanickými vlastnostmi použité nosné skleněné tkaniny a také neorientovanou strukturou nanovláknenné vrstvy.

Na druhou stranu, výsledky měření napět'ové závislosti ztrátového činitele dokazují, že přidáním nanovláknenných vrstev dochází ke snížení vnitřní výbojové činnosti. Tyto výsledky byly prvotním impulsem ke vzniku výše uvedené hlavní hypotézy práce. Ta byla dále podpořena a rozvinuta využitím rentgenové výpočetní mikrotomografie, která přesvědčivě potvrdila, že nanovláknenná struktura může působit jako mřížka, která omezuje růst velkých vzduchových bublinek nebo jejich náhodnou aglomeraci během vytvrzovacího procesu. Tímto způsobem může tato „nanomřížka“ přispět k dělení menšího počtu relativně velkých vzduchových bublinek na násobně větší počet bublinek s podstatně menšími objemy. Toto pozorování bylo nezávisle potvrzeno i podrobnou analýzou částečných výbojů, která ukázala, že přidání nanovláknenných vrstev výrazně snížilo zdánlivý náboj a potlačilo aktivitu částečných výbojů uvnitř kompozitu.

Výsledky disertační práce mohou prakticky přispět k finančně optimálnímu řešení při hledání způsobů snižování úrovně výbojové činnosti ve vysokonapět'ových elektroizolačních systémech točivých strojích, u kterých je hlavní izolace vytvrzována bez vakua. Vzhledem k mnoha dalším výhodám elektrostaticky zvlákněných nanovláken, jako je jejich nízká cena, různorodá nabídka zvláknitelných materiálů i velmi dobrá schopnost sériové výroby [96], jsou získané výsledky slibné i pro jiné aplikace, u kterých je potřeba řídit/omezovat velikosti vzduchových bublinek bez použití vakua. Získané výsledky tak otevírají zcela nové možnosti v oblasti elektroizolační techniky, kdy kromě použitého PA6 lze pozornost zaměřit i na mnohé jiné polymery, již osvědčené v elektrotechnické praxi. V tomto ohledu lze mluvit o další generaci vzorků obsahující nanovláknenné vrstvy vyrobené z různých polymerů.

6 Závěr

Hlavní motivací práce byla snaha o vylepšení běžně používaných elektroizolačních systémů, které jsou v rámci celého el. stroje bezesporu nejslabším článkem. Dle provedených rešerší, probíhá v tomto ohledu výzkum zejména se zaměřením na problematiku nanočásticových kompozitů. Ta spočívá v přimíchávání různých druhů nanočástic do pojiva kompozitních elektroizolačních materiálů.

Přínosem předkládané disertační práce je z pohledu elektroizolačních systémů otevření zcela nové problematiky, která spočívá v začlenění netkané nanovláknenné vrstvy přímo do struktury elektroizolačního materiálu. Nejprve byl stručně představen použitý

Vývoj nové generace elektroizolačních materiálů využívajících netkané nanovláknenné vrstvy

elektroizolační materiál i samotná netkaná nanovláknenná vrstva. Dále se práce zabývá hledáním vhodného postupu začlenění této vrstvy do struktury testovaného elektroizolačního materiálu. Poslední část textu je pak věnována experimentu, při kterém byl modifikovaný kompozit podroben komplexnímu testování. Materiál se začleněnou nanovláknennou vrstvou z PA6 byl testován na mikrostrukturální úrovni a byly zkoumány také jeho mechanické i dielektrické vlastnosti. Bylo prokázáno, že zakomponováním nanovláknenné vrstvy nedochází ke zhoršení výsledných mechanických vlastností ani ke zhoršení elektrické pevnosti. Naopak přidání nanovláknenné vrstvy z PA6 pozitivně ovlivnilo dielektrické ztráty především při vystavení kompozitu vysokým intenzitám elektrického pole. Na základě těchto výsledků vznikla pracovní hypotéza týkající se možnosti řízené změny velikosti/tvaru vzduchových bublinek, která byla podrobně diskutována v předchozím textu.

Je třeba podotknout, že využívání nanovláken v elektroizolační technice je v samém počátku. Prozatím byl vyzkoušen pouze jeden typ polymerního nanovláknna. Dalším krokem bude přirozeně vývoj nových kompozitních materiálů s použitím i jiných polymerních nanovláknenných vrstev (neboť u PA6 je známým problémem např. jeho navlhavost). V případě úspěchu v dalších etapách vývoje je možné v nejbližší budoucnosti očekávat nárůst zájmu o tyto perspektivní materiály i v průmyslovém prostředí a tudíž k jejich bezprostřednímu zavádění přímo do průmyslové výroby.

Použitá literatura

- [1] G. Beyer, "Nanocomposites - a new class of flame retardants," *Plast. Addit. Compd.*, vol. 11, no. 2, pp. 16-17,19-21, 2009.
- [2] R. Anyszka, D. M. Bieliński, Z. Pedzich, and M. Szumera, "Influence of surface-modified montmorillonites on properties of silicone rubber-based ceramizable composites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 119, no. 1, pp. 111–121, 2015.
- [3] S. Padhi, P. G. R. Achary, and N. C. Nayak, "Mechanical and morphological properties of halloysite nanotubes filled ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites," vol. 24, pp. 184–191, 2017.
- [4] M. Wei, D. Murphy, C. Barry, and J. Mead, "Halogen-Free Flame Retardants for Wire and Cable Applications," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 83, no. 3, pp. 282–302, 2010.
- [5] I. Fofana, "50 Years in the Development of Insulating Liquids," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 29, no. 5, pp. 13–25, 2013.
- [6] I. Fernández, A. Ortiz, F. Delgado, C. Renedo, and S. Pérez, "Comparative evaluation

- of alternative fluids for power transformers,” *Electr. Power Syst. Res.*, vol. 98, pp. 58–69, 2013.
- [7] G. C. Stone, E. a. Boulter, I. Culbert, and H. Dhirani, *Electrical Insulation for Rotating Machines*, vol. 20, no. 3. 2003.
- [8] V. Sihvo, *Insulation System in an Integrated Motor Compressor*. 2010.
- [9] V. Mentlík, J. Pihera, R. Polanský, P. Prosr, and P. Trnka, *Diagnostika elektrických zařízení*. BEN, 2008.
- [10] G. C. Stone and G. H. Miller, “Progress in rotating-machine insulation systems and processing,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 29, no. 4, pp. 45–51, 2013.
- [11] W. Grubelnik, J. Roberts, B. Koerbler, and P. Marek, “New Approach in Insulation System for Rotating Machines I,” pp. 97–102, 2005.
- [12] ČSN EN 60085, “Elektrické izolace - Tepelná klasifikace,” 2005.
- [13] Collective of scientists?, “High-tech from Erfurt makes the world go round Humming with energy,” 2012.
- [14] M. Gawron, “Generator Upgrades and Modernization,” 2015.
- [15] J. R. Wood and M. G. Bader, “Void control for polymer-matrix composites (1): Theoretical and experimental methods for determining the growth and collapse of gas bubbles,” *Compos. Manuf.*, vol. 5, no. 3, pp. 139–147, 1994.
- [16] J. R. Wood and M. G. Bader, “Void control for polymer-matrix composites (2): Experimental evaluation of a diffusion model for the growth and collapse of gas bubbles,” *Compos. Manuf.*, vol. 5, no. 3, pp. 149–158, 1994.
- [17] L. K. Grunenfelder and S. R. Nutt, “Void formation in composite prepregs - Effect of dissolved moisture,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 16, pp. 2304–2309, 2010.
- [18] J. Kardos, M. Duduković, and R. Dave, “Void growth and resin transport during processing of thermosetting - Matrix composites - Epoxy Resins and Composites IV - Advances in Polymer Science,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 80, pp. 101–123, 1986.
- [19] S. S. Tavares, V. Michaud, and J. A. E. Månson, “Through thickness air permeability of prepregs during cure,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 10, pp. 1587–1596, 2009.
- [20] S. L. Agius, K. J. C. Magniez, and B. L. Fox, “Cure behaviour and void development within rapidly cured out-of-autoclave composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 47, pp. 230–237, 2013.
- [21] T. Kourkoutsaki, S. Comas-Cardona, C. Binetruy, R. K. Upadhyay, and R.

- Hinterhoelzl, “The impact of air evacuation on the impregnation time of Out-of-Autoclave prepregs,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 79, pp. 30–42, 2015.
- [22] L. Liu, B. M. Zhang, D. F. Wang, and Z. J. Wu, “Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates,” *Compos. Struct.*, vol. 73, no. 3, pp. 303–309, 2006.
- [23] S. Hernández, F. Sket, C. González, and J. Llorca, “Optimization of curing cycle in carbon fiber-reinforced laminates: Void distribution and mechanical properties,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 85, pp. 73–82, 2013.
- [24] R. Polanský, V. Mentlík, P. Prosr, and J. Sušir, “Influence of thermal treatment on the glass transition temperature of thermosetting epoxy laminate,” *Polym. Test.*, vol. 28, no. 4, pp. 428–436, Jun. 2009.
- [25] M. Molyneux, P. Murray, and B. P. Murray, “Prepreg, tape and fabric technology for advanced composites,” *Composites*, vol. 14, no. 2, pp. 87–91, Apr. 1983.
- [26] S. Thomas, C. Bongiovanni, and S. R. Nutt, “In situ estimation of through-thickness resin flow using ultrasound,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 15–16, pp. 3093–3098, 2008.
- [27] R. Polanský *et al.*, “Development of a measuring system for on-line in situ monitoring of composite materials manufacturing,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2016.
- [28] V. Mentlík, P. Trnka, P. Prosr, J. Pihera, and R. Polanský, “Electrical insulation material parameters and power electronic waveform environment,” 2006, pp. 245–248.
- [29] B. Y. G. C. Stone, M. K. W. Stranges, D. G. Dunn, T. Ieee, and I. E. Com-, “Common Questions on Partial Discharge Testing,” *IEEE Ind. Appl. Mag.*, no. Jan/Feb 2016, pp. 14–19.
- [30] T. Tanaka, G. C. Montanari, and R. Mulhaupt, “Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 11, no. 5, pp. 763–784, 2004.
- [31] A. Krivda *et al.*, “Characterization of epoxy microcomposite and nanocomposite materials for power engineering applications,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 28, no. 2, pp. 38–51, 2012.
- [32] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, “The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology,” *Gold Bull.*, vol. 40, no. 4, pp. 270–277, 2007.
- [33] T. Prnka and K. Šperlink, *NANOTECHNOLOGIE*. 2004.

- [34] J. Potočník, “DOPORUČENÍ KOMISE ze dne 18. října 2011 o definici nanomateriálu (2011/696/EU),” vol. 0328, no. 2005, pp. 2010–2012, 2011.
- [35] G. Beyer, *Industry Guide to Polymer Nanocomposites*. 2009.
- [36] M. Okamoto, “Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 756–779, 2006.
- [37] E. David and M. Fréchet, “Polymer nanocomposites-major conclusions and achievements reached so far,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 29, no. 6, pp. 29–36, 2013.
- [38] J. C. Fothergill, J. K. Nelson, and M. Fu, “Dielectric properties of epoxy nanocomposites containing TiO₂, Al₂O₃ and ZnO fillers,” *17th Annu. Meet. IEEE Lasers Electro-Optics Soc. 2004. LEOS 2004.*, no. type 1255, pp. 406–409, 2004.
- [39] J. Katayama, Y. Ohki, N. Fuse, M. Kozako, and T. Tanaka, “Effects of nanofiller materials on the dielectric properties of epoxy nanocomposites,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 20, no. 1, pp. 157–165, 2013.
- [40] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, “A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 638–670, 2011.
- [41] X. Huang *et al.*, “Electrical properties of epoxy/POSS composites with homogeneous nanostructure,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 21, no. 4, pp. 1516–1528, 2014.
- [42] M. F. Fréchet, “Dielectric Properties of Epoxy Composites containing both Molecular and Nanoparticulate Silica,” pp. 558–562, 2016.
- [43] D. PITSA and M. G. DANIKAS, “Interfaces Features in Polymer Nanocomposites: a Review of Proposed Models,” *Nano*, vol. 06, no. 06, pp. 497–508, 2011.
- [44] T. Tanaka, “Dielectric nanocomposites with insulating properties,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 12, no. 5, pp. 914–928, 2005.
- [45] J. H. Koo, *Polymer Nanocomposites*, vol. 53. 2006.
- [46] J. K. Nelson, *Dielectric polymer nanocomposites*. New Yourk: Springer, 2010.
- [47] P. J. Walsh, “Carbon Fibers,” *ASM Handb.*, vol. 21, 2001.
- [48] J. Sandler, M. S. . Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. . Windle, “Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and

- the resulting electrical properties,” *Polymer (Guildf)*., vol. 40, no. 21, pp. 5967–5971, 1999.
- [49] G. D. Liang and S. C. Tjong, “Electrical properties of percolative polystyrene/carbon nanofiber composites,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 15, no. 1, pp. 214–220, 2008.
- [50] C. Burger, B. S. Hsiao, and B. Chu, “Nanofibrous Materials and Their Applications,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 36, no. 1, pp. 333–368, 2006.
- [51] O. Jirsák and K. Kalinová, “Netkané textilie.”
- [52] L. Sodomka, *Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi*. 2003.
- [53] L. Sodomka, “JEDNODUCHÉ TEORETICKÉ ÚVAHY KE ZVLÁKŇOVÁNÍ NANOVLÁKEN SIMPLE THEORETICAL CONSIDERATIONS TO NANOFIBER SPINNING Lubomír SODOMKA ,” 2009.
- [54] S. Ramakrishna, F. Kazutoshi, W. Teo, T. Lim, and Z. Ma, *An introduction to electrospinning and nanofibers*, vol. 48, no. 10. 2005.
- [55] J. Doshi and D. H. Reneker, “Electrospinning process and applications of electrospun fibers,” *Conf. Rec. 1993 IEEE Ind. Appl. Conf. Twenty-Eighth IAS Annu. Meet.*, vol. 35, pp. 151–160, 1995.
- [56] O. Jirsak, F. Sanetnik, D. Lukas, V. Kotek, L. Martinova, and C. J., “A method of nanofibers production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method,” WO/2005/024101, 2005.
- [57] S. Petrik and M. Malý, “Production Nozzle-Less Electrospinning Nanofiber Technology,” *MRS Proc.*, p. 12, 2009.
- [58] W. E. Teo and S. Ramakrishna, “A review on electrospinning design and nanofibre assemblies,” vol. 89, 2006.
- [59] J. . Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. . Beck Tan, “The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles,” *Polymer (Guildf)*., vol. 42, no. 1, pp. 261–272, 2001.
- [60] A. Patanaik, R. D. Anandjiwala, R. S. Rengasamy, A. Ghosh, and H. Pal, “Nanotechnology in fibrous materials-a new perspective,” *Text. Prog.*, vol. 39, no. 2, pp. 67–120, 2007.
- [61] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, “Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 423–432, 2005.

- [62] B. Kim, H. Park, S.-H. Lee, and W. M. Sigmund, "Poly(acrylic acid) nanofibers by electrospinning," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 7, pp. 829–832, 2005.
- [63] Elmarco.cz © 2004 - 2017, "Zařízení Nanospider™." [Online]. Available: <http://www.elmarco.cz/produkty/produkty/>.
- [64] T. Jarusuwannapoom *et al.*, "Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 409–421, 2005.
- [65] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 15, pp. 2223–2253, 2003.
- [66] Elmarco.cz ©, "Technologie/Flexibilita materiálu." [Online]. Available: <http://www.elmarco.cz/technologie/flexibilita-materialu/>. [Accessed: 29-Sep-2017].
- [67] J. Mleziva and J. Šňupárek, *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000.
- [68] B. Veleirinho, M. F. Rei, and J. A. Lopes-da-Silva, "Solvent and Concentration Effects on the Properties of Electrospun Poly(ethylene terephthalate) Nanofiber Mats," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, no. 460–471, 2008.
- [69] P. Heikkilä and A. Harlin, "Parameter study of electrospinning of polyamide-6," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 10, pp. 3067–3079, 2008.
- [70] N. Jain, J. Chakraborty, S. K. Tripathi, and M. Nasim, "Fabrication and characterization of in situ synthesized iron oxide-modified polyimide nanoweb by needleless electrospinning," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 12, pp. 1–10, 2014.
- [71] Elmarco.cz ©, "Aplikace/Anorganický materiál." [Online]. Available: <http://www.elmarco.cz/aplikace/anorganicky-material/>. [Accessed: 29-Sep-2017].
- [72] S. Sakai, K. Kawakami, and M. Taya, "Controlling the diameters of silica nanofibers obtained by sol-gel/electrospinning methods," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 45, no. 6, pp. 436–440, 2012.
- [73] J. Procházka, "Studium vlastností nano částic oxidu titaničitého," pp. 1–60, 2009.
- [74] M. Vahtrus *et al.*, "Mechanical characterization of TiO₂ nanofibers produced by different electrospinning techniques," *Mater. Charact.*, vol. 100, pp. 98–103, 2015.
- [75] E. Mudra, M. Streckova, A. Kovalcikova, M. Šebek, V. Girman, and J. Dusza, "Preparation of Alumina Fibers by Needle-Less Electrospinning," *Mater. Sci. Forum*, vol. 891, pp. 478–482, 2017.

- [76] M. P. Prabhakaran *et al.*, “Electrospun biocomposite nanofibrous scaffolds for neural tissue engineering.,” *Tissue Eng. Part A*, vol. 14, no. 11, pp. 1787–1797, 2008.
- [77] ElmarcoCompany, “Needle-free electrospinning - Nanospider,” 2014. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=IRc120Ceq9o>.
- [78] Perkin Elmer, “FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR),” *Tech. Rep.*, pp. 1–5, 2005.
- [79] P. Prosr and R. Polanský, “Možnosti využití infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací při vstupní kontrole těsnících materiálů,” *Electroscope*, 2012.
- [80] J. D. Menczel and R. B. Prime, *Thermal analysis of polymer: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [81] S. R. Stock, “X-ray microtomography of materials,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 44, no. 4, pp. 141–164, 1999.
- [82] “ČSN IEC 93, Metody měření vnitřní rezistivity a povrchové rezistivity tuhých elektroizolačních materiálů,” 1993.
- [83] “ČSN IEC 250, Doporučené postupy ke stanovení permitivity a ztrátového činitele elektroizolačních materiálů při průmyslových, akustických a rozhlasových kmitočtech včetně metrových vlnových délek,” 1998.
- [84] “ČSN IEC 60270, Technika zkoušek vysokým napětím - Měření částečných výbojů,” 2002.
- [85] “ČSN EN 60243-1, Elektrická pevnost izolačních materiálů - Zkušební metody - Část 1: Zkoušky při průmyslových kmitočtech,” 1999.
- [86] “ČSN EN ISO 179, Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy,” 1998.
- [87] “ČSN EN 60672-2, Keramické a skleněné izolační materiály - Část 2: Zkušební metody,” 2001.
- [88]. D. Cheng, Stephen, Z., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Volume 3: Aplikations to Polymers and Plastics*. Elsevier, 2002.
- [89] K. P. Menard, *Dynamic mechanical analysis: A Practical Introduction*. CRS Press LLC, 1999.
- [90] V. M. Litvinov and P. De Prajna, *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials*. Rapra Technology Limited, 2002.
- [91] C. Millot, L. A. Fillot, O. Lame, P. Sotta, and R. Seguela, “Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC: Temperature dependence of the melting enthalpy,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 122, no. 1, pp. 307–314, 2015.

- [92] Z. Kolská *et al.*, “Properties of polyamide nanofibers treated by UV-A radiation,” *Mater. Lett.*, vol. 214, pp. 264–267, 2018.
- [93] C. S. Indulkar and S. Thiruvengadam, *An Introduction to Electrical Engineering Materials*. Ram Nagar, New Delhi: S Chand & Co Ltd, 2006.
- [94] G. C. Montanari, A. Cavallini, L. Testa, S. Serra, and L. A. Dissado, “Model of ageing inception and growth from microvoids in polyethylene-based materials under AC voltage,” *2008 Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.*, pp. 29–32, 2008.
- [95] W. Hauschild and E. Lemke, *High-Voltage Test and Measuring Techniques*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [96] G. Wang, D. Yu, A. D. Kelkar, and L. Zhang, “Electrospun nanofiber: Emerging reinforcing filler in polymer matrix composite materials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 75, pp. 73–107, 2017.

Seznam publikací autora

- **Publikace v časopisech s impakt faktorem:**

- [1] POLANSKÝ, R., PINKEROVÁ, M., **BARTUŇKOVÁ, M.**, PROSR, P.: Mechanical behavior and thermal stability of EVA encapsulant material used in photovoltaic modules. *Journal of ELECTRICAL ENGINEERING*, 2013, roč. 64, č. 6, s. 361-365. ISSN: 1335-3632
- [2] 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. and 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, č. 90, s. 760-770. ISSN: 1359-835X
- [3] KOLSKÁ, Z., POLANSKÝ, R., PROSR, P., **ZEMANOVÁ, M.**, RYŠÁNEK, P., SLEPIČKA, P., ŠVORČÍK, V.: Properties of polyamide nanofibers treated by UV-A radiation. *Materials Letters* 2018, č. 214 s. 264-267. e-ISSN: 1873-4979
- [4] POLANSKÝ, R., PROSR, P., **ZEMANOVÁ, M.**, PIHERA, J., DŽUGAN, T., CHVOJKA, J.: Electrospun nanofibers as a tool for controlling the gas bubble size distribution in fibre/thermoset-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 2018, č. 163, s. 96-104. e-ISSN: 1879-1050

- **Kvalifikační práce:**
- [5] **BARTŮŇKOVÁ, M.:** Ztrátový činitel jako diagnostický parametr (bakalářská práce), FEL ZČU v Plzni, 2009, 31 s.
- [6] **BARTŮŇKOVÁ, M.:** Analýza síťování ethylen-vinyl acetátu ve fotovoltaických panelech (diplomová práce), FEL ZČU v Plzni, 2012, 69 s.
- [7] **BARTŮŇKOVÁ, M.:** Perspektivy využití netkaných textilií v elektroizolačních systémech (písemná práce k státní doktorské zkoušce), FEL ZČU v Plzni, 2014, 35 s.
- **Publikace k projektům:**
- [8] HAMÁČEK, A., KOMÁREK, J., PIHERA, J., FREISLEBEN, J., SOUKUP, R., BLECHA, T., POLANSKÝ, R., PROSR, P., ČENGERY, J., **BARTŮŇKOVÁ, M.:** Technologie pro sledování průběhu polymerace in situ. *Konečná zpráva k projektu TAČR TA01010639 Technologický systém pro monitorování a řízení polymerací v průmyslové výrobě.* FEL ZČU v Plzni, 2014
- **Poloprovoz, technologie, odrůda, plemeno (Technologie (Z)):**
- [9] HAMÁČEK, A., KOMÁREK, J., PIHERA, J., FREISLEBEN, J., SOUKUP, R., BLECHA, T., POLANSKÝ, R., PROSR, P., ČENGERY, J., **BARTŮŇKOVÁ, M.** Technologie pro sledování průběhu polymerace in situ. 2014.
- **Články ze zahraničních konferencí:**
- [10] POLANSKÝ, R., ČERMÁK, M., **BARTŮŇKOVÁ, M.:** A comparative study of dielectric, mechanical and structural properties of fire-protective insulation based on XLPE. In *11th International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 2013. s. 674-677. ISBN: 978-1-4673-4459-3, ISSN: 1553-5282
- [11] **BARTŮŇKOVÁ, M.,** POLANSKÝ, R., PROSR, P.: Využití termických analýz při kontrole kabelových směsí. In *36. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář (KALSEM 2014)*, Trenčianské Teplice, Slovensko, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. s. 133-136, ISBN: 978-80-7395-784-1
- [12] POLANSKÝ, R., **BARTŮŇKOVÁ, M.,** ČERMÁK, M.: Influence of curing conditions on the mechanical properties of fiberglass-reinforced epoxy composite, *IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis (CMD 2014)*, Jeju, Korea, s. 714-717.
- [13] POLANSKÝ, R., **BARTŮŇKOVÁ, M.,** PROSR, P., PIHERA, J., CHVOJKA, J.: A Study on the Usage of Nonwoven Nanofibers in Electrical Insulating Materials. In *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP 2015)*.

Michigan, USA, 2015, Piscataway: IEEE Service Center, s. 483-486. ISBN: 978-1-4673-7497-2, ISSN: 0084-9162

- [14] POLANSKÝ, R., PROSR, P., PIHERA, J., DŽUGAN, T., **ZEMANOVÁ, M.**, CHVOJKA, J.: The usage of nonwoven nanofibers for improving properties of electrical insulation. In *Annual Report: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP 2016)*. Toronto, Kanada, 2016, Piscataway: IEEE Service Center, s. 530-533. ISBN: 978-1-50904654-6
- [15] PIHERA, J., POLANSKÝ, R., **ZEMANOVÁ, M.**, PROSR, P., CHVOJKA, J.: Partial discharges of nonwoven nanofibers composite. In *Annual Report: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP 2016)*. Toronto, Kanada, 2016, Piscataway: IEEE Service Center, s. 183-186. ISBN: 978-1-50904654-6
- [16] PIHERA, J., PROSR, P., **ZEMANOVÁ, M.**, CHVOJKA, J., POLANSKÝ, R.: Nonwoven nanofibers composites and their partial discharges behaviour. *20th International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2017)*. Buenos Aires, Argentina, 2017, s. 1-6. ISBN: 978-987-45745-6-5
- [17] PIHERA, J., PROSR, P., **ZEMANOVÁ, M.**, CHVOJKA, J., POLANSKÝ, R.: Nonwoven nanofibers composites and their partial discharges behaviour. *1. Fachtagung Polymere Isolierstoffe und ihre Grenzflächen*. Zittau, Německo, 2018, s. 31-35. ISBN: 978-3-00-059755-8

- **Články z českých konferencí:**

- [18] **BARTŮŇKOVÁ, M.**: Analýza síťování etylen-vinyl acetátu používaného ve fotovoltaických panelech. In *Elektrotechnika a informatika 2012. Část první - Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012. s. 09-12. ISBN: 978-80-261-0120-8
- [19] **BARTŮŇKOVÁ, M.**, POLANSKÝ, R., ČERMÁK, M., VIK, R.: Vliv rozložení teplotního pole a času vytvrzení na mechanické vlastnosti kompozitu. In *Proceedings of the 14th International Scientific Conference Electric Power Engineering 2013*. Ostrava: VSB - Technical University, 2013. s. 607-610. ISBN: 978-80-248-2988-3
- [20] POLANSKÝ, R., ČERMÁK, M., **BARTŮŇKOVÁ, M.**: Vliv úrovně síťování na vlastnosti kabelové izolace založené na XLPE. In *Proceedings of the 7th International Scientific Symposium on Electrical Power Engineering (Elektroenergetika 2013)*. Košice: Technical University, 2013. s. 370-373. ISBN: 978-80-553-1441-9
- [21] PINKEROVÁ, M., **BARTŮŇKOVÁ, M.**, POLANSKÝ, R.: Comparison of temperature limits of cable sheaths measured by dynamic thermo mechanical analysis. In *International conference Diagnostika '13 Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (CDEE 2013)*. Pilsen: University of West Bohemia, 2013. s. 66-69. ISBN: 978-80-261-0210-6

- [22] **BARTŮŇKOVÁ, M.:** Využití dynamické mechanické analýzy k diagnostice elektrotechnických materiálů. In *Elektrotechnika a informatika 2013. Část první - Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2013. s. 9-12. ISBN: 978-80-261-0233-5
- [23] **BARTŮŇKOVÁ, M.:** Výroba netkaných textilií a možnosti jejich aplikace v elektroizolačních systémech. In *Elektrotechnika a informatika 2014. Část první - Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2014. s. 1-4. ISBN: 978-80-261-0367-7.
- [24] **PROSR, P., BARTŮŇKOVÁ, M., NETOLICKÝ, P., POLANSKÝ, R., CHVOJKA, J.:** Using of statistical tools within optimalization of desing of material for high-voltage applications. In *16th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE 2015)*. Kouty nad Desnou, VSB – Technical University of Ostrava, 2015, s. 8-12 Část 1., ISBN: 978-1-4673-6787-5.
- [25] **BARTŮŇKOVÁ, M., PROSR, P., PIHERA, J., CHVOJKA, J., POLANSKÝ, R.:** Influence of incorporation of non-woven nanofibers into the structure of electrical insulation material on dielectric properties of the system. In *19th International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2015)*, Pilsen, s. 1-4, ISBN: 978-80-261-0476-6
- [26] **POLANSKÝ, R., PROSR, P., PIHERA, J., ZEMANOVÁ, M.:** Využití netkaných nanovlákněných vrstev v elektroizolační technice. In *38. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář (KALSEM 2016)*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. s. 45-48. ISBN: 978-80-7395-986-9