

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

---

Fakulta elektrotechnická  
Katedra materiálů a technologií

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

Měření dielektrických vlastností samouzdravujícího polymeru

Autor práce: **Bc. Daniel Háže**  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.**

---

2022

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická  
Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniel HÁŽE**  
Osobní číslo: **E20N0006P**  
Studijní program: **N0713A060011 Materiály a technologie pro elektrotechniku**  
Téma práce: **Měření dielektrických vlastností samouzdravujícího polymeru**  
Zadávací katedra: **Katedra materiálů a technologií**

## Zásady pro vypracování

1. Formou literární rešerše stručně zpracujte přehled principů používaných k dosažení samouzdravujícího efektu v polymerech a uveďte příklady možného využití těchto materiálů v elektrotechnice.
2. Zpracujte přehled diagnostických metod vhodných pro ověření dielektrických vlastností samouzdravujících polymerů.
3. Na předložených vzorcích samouzdravujícího polymeru ověřte vybrané dielektrické vlastnosti.
4. Navrhněte a realizujte experiment demonstrující samouzdravující schopnost předloženého polymeru.

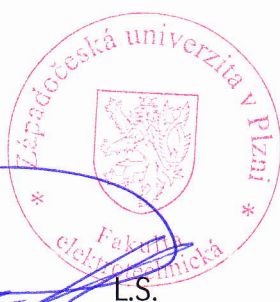
Rozsah diplomové práce: **40 – 60**  
Rozsah grafických prací: **dle doporučení vedoucího**  
Forma zpracování diplomové práce: **elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. BINDER, Wolfgang H., ed. Self-healing polymers: from principles to applications. Weinheim: Wiley-VCH. xix, 425 s. ISBN 978-3-527-33439-1.
2. MENTLÍK, Václav et al. Diagnostika elektrických zařízení. 1. vyd. Praha: BEN – technická literatura, 2008. 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9.

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.**  
Katedra materiálů a technologií

Datum zadání diplomové práce: **8. října 2021**  
Termín odevzdání diplomové práce: **26. května 2022**



**Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.**  
děkan

**Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Plzni dne 8. října 2021

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zabývá tematikou samouzdravujících polymerů. V jejím teoretickém úvodu se lze seznámit se shrnutím poznatků o těchto perspektivních materiálech a jejich aplikačních možnostech v elektrotechnickém průmyslu. V praktické části diplomová práce popisuje soubor měření, která byla realizována s cílem porovnat vybrané materiálové parametry samouzdravující karboxylované nitrilové pryže iontově zesíťované oxidem zinečnatým (XNBR) s parametry referenčního materiálu v podobě etylen-propylen-dienové pryže (EPDM). Jednotlivá měření byla volena systematicky od metod charakterizující elektroizolační vlastnosti materiálu, přes termické a spektrální analýzy popisující chování struktury materiálu, až po mechanické zkoušky demonstrující samouzdravující schopnosti předloženého polymeru. V neposlední řadě práce nabízí vyhodnocení získaných výsledků v podobě tabulek, grafů, mikroskopových snímků a slovního hodnocení. Referenční EPDM pryž je možné z pohledu elektroizolačních vlastností charakterizovat jako materiál porovnatelný s konvenčně dostupnými izolanty, se kterými se lze v elektrotechnice setkat například v oblasti elektrických strojů nebo desek plošných spojů. Naopak XNBR pryž, z důvodu polárních vazeb ve své chemické struktuře, nedosahuje elektroizolačních vlastností běžně používaných izolačních materiálů a lze ji přirovnat spíše ke konstrukčním elektrotechnickým plastovým materiálům. Avšak z pohledu mechanických vlastností se jedná o velmi houževnatý materiál, který v rozsahu svých pružných deformací jeví samouzdravující vlastnosti. V kombinaci s vyššími hodnotami elektrické vodivosti vůči elektroizolačním materiálům a dobrými mechanickými vlastnostmi se tedy jedná o perspektivní materiál, využitelný například pro oblast vnějších ochranných stínění elektronických zařízení citlivých na elektromagnetické rušení a vyzařování.

## **Klíčová slova**

Polymer, elektrotechnika, elastomer, izolant, samouzdravování, elektroizolační materiál, termická analýza, tahová zkouška, spektroskopie, dielektrické vlastnosti, skelný přechod, dekompozice, XNBR, EPDM.

## **Abstract**

This diploma thesis deals with the topic of self-healing polymers. In the theoretical introduction, you can get acquainted with a summary of knowledge about these promising materials and their application possibilities in the electrical industry. In the experimental part, the thesis describes a set of measurements that were performed to compare selected material parameters of self-healing carboxylated nitrile rubber ionically crosslinked with zinc oxide (XNBR) with the parameters of the reference material in the form of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM). Individual measurements were selected systematically from methods characterizing the material's insulating properties, through thermal and spectral analyses describing the material's behaviour in the structure to mechanical tests demonstrating the self-healing properties of the polymer. Finally, this thesis offers an evaluation of the obtained results in the form of tables, graphs, microscopic images and verbal assessment. From the point of view of electrical insulating properties, the reference EPDM rubber can be characterized as a material comparable to conventionally available insulators which can be encountered in the field of electrical machines or printed circuit boards. On the contrary, due to the polar bonds in the chemical structure of XNBR, it does not achieve the electrical insulating properties of commonly used insulating materials. Its properties can be compared more to plastic electrical construction materials. However, from the point of view of mechanical properties, XNBR is a very tough material, which shows in range of plastic deformations self-healing properties. In combination with higher values of electrical conductivity and good mechanical properties, it is a promising material, for example for external protective shielding of electronic devices sensitive to electromagnetic interference and radiation.

## **Key Words**

Polymer, electrical engineering, elastomer, insulator, self-healing, electrical insulating material, thermal analysis, tensile test, spectroscopy, dielectric properties, glass transition, decomposition, XNBR, EPDM.

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. Ing. Radkovi Polanskému, Ph.D. za profesionální přístup, cenné rady a metodické vedení diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Petru Kadlecovi, Ph.D. za vstřícnost a cenné rady při praktických experimentech. V neposlední řadě patří poděkování institutu ICTP (Institute of Polymer Science and Technology), zastoupeného Dr. Marianellou Hernandez Santana, kterým byly zkoumané materiály v této práci vyrobeny a dodány.

# Obsah

Úvod.....	- 1 -
1 Současný stav v oblasti samouzdravujících polymerů .....	- 2 -
1.1 Polymery založené na vnějším samouzdravování.....	- 3 -
1.2 Polymery založené na vnitřním samouzdravování.....	- 5 -
1.3 Samouzdravující polymery v elektrotechnice .....	- 7 -
1.3.1 Samouzdravující polymery využívající „In situ“ elektroluminiscenci ...	- 8 -
1.3.2 Samouzdravující polymery využívající aniontovou polymerizaci .....	- 9 -
1.3.3 Samouzdravující silikonová pryž.....	- 11 -
2 Přehled metod pro diagnostiku stavu elektroizolačních materiálů.....	- 13 -
2.1 Měření vnitřní a povrchové rezistivity tuhých elektroizolačních materiálů	- 15 -
2.2 Měření elektrické pevnosti .....	- 16 -
2.3 Širokopásmová dielektrická spektroskopie .....	- 17 -
2.4 Diferenční skenovací kalorimetrie .....	- 18 -
2.5 Termogravimetrie.....	- 20 -
2.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	- 22 -
3 Popis zkoumaných materiálů a způsobů měření.....	- 23 -
3.1 Zkoumané materiály.....	- 23 -
3.2 Měření vnitřní a povrchové rezistivity .....	- 24 -
3.3 Měření elektrické pevnosti .....	- 25 -
3.4 Měření širokopásmovou dielektrickou spektroskopií .....	- 26 -
3.5 Měření STA analýzou .....	- 27 -
3.6 Měření DSC analýzou .....	- 28 -
3.7 Měření FTIR spektrometrem.....	- 29 -
3.8 Mechanická tahová zkouška.....	- 30 -
4 Dosažené výsledky provedených experimentů.....	- 32 -
4.1 Výsledky měření vnitřní a povrchové rezistivity a polarizačních indexů....	- 32 -
4.2 Výsledky měření elektrické pevnosti .....	- 35 -
4.3 Výsledky měření BDS.....	- 37 -
4.4 Výsledky měření STA analýzy .....	- 40 -
4.5 Výsledky měření DSC analýzy .....	- 41 -

4.6	Výsledky měření FTIR analýzy .....	- 42 -
4.7	Výsledky tahových zkoušek.....	- 43 -
4.8	Zhodnocení získaných parametrů z experimentální části .....	- 46 -
	Zhodnocení a závěr .....	- 50 -
	Literatura.....	- 52 -
	Přílohy.....	I
A	Měření vnitřní a povrchové rezistivity.....	I
B	Měření elektrické pevnosti.....	IV
C	Simultánní termická analýza.....	VI
D	Tahové zkoušky .....	VII



## Seznam symbolů a zkratek

Značka	Popisek	Jednotka
$C$	Kapacita	(F)
$d$	Tloušťka vzorku	(m)
$E_p$	Elektrická pevnost	(V·m <sup>-1</sup> )
$f$	Frekvence	(Hz)
$I$	Elektrický proud	(A)
$m$	Hmotnost	(kg)
$PI$	Polarizační index	(-)
$q$	Tepelný tok	(W·g <sup>-1</sup> )
$R$	Elektrický odpor	(Ω)
$T$	Teplota	(°C)
$t$	Čas	(s)
$tg \delta$	Ztrátový činitel	(-)
$U$	Elektrické napětí	(V)
$\bar{\nu}$	Vlnčet	(cm <sup>-1</sup> )
$Z^*$	Komplexní impedance	(Ω)
$\varepsilon^*$	Komplexní relativní permitivita	(-)
$\varepsilon', \varepsilon''$	Reálná a imaginární část komplexní relativní permitivity	(-)
$\varepsilon_b$	Poměrné prodloužení při přetržení	(%)
$\varepsilon_r$	Relativní permitivita	(-)
$\rho_p$	Povrchová rezistivita	(Ω)
$\rho_v$	Vnitřní rezistivita	(Ω·m)
$\sigma_b$	Mechanické napětí při přetržení	(Pa)
$\omega$	Úhlová rychlost	(rad·s <sup>-1</sup> )
BDS	Širokopásmová dielektrická spektroskopie	
ČSN (EN, ISO)	České technické normy (evropské a mezinárodní normy)	
DGEBA	Diglycidylether bisfenol A	
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie	
DTA	Diferenční termická analýza	
EMC/EMI	Elektromagnetická kompatibilita/rušení	
EMI	2-ethyl-4-methylimidazol	
EPDM	Etylen-propylen-dienová pryž	
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	
STA	Simultánní termická analýza	
TG	Termogravimetrie	
UV	Ultrafialové záření	
XNBR	Karboxylovaná nitrilová pryž	

## Úvod

Polymery jsou široce používanými dielektrickými a elektroizolačními materiály jak v moderních elektronických zařízeních, tak i velkých energetických systémech. Nicméně jejich degradace, například vlivem dlouhodobého vystavení silnému elektrickému poli, je jedním z hlavních faktorů ohrožující výslednou spolehlivost a životnost zařízení. Samouzdravující polymery tvoří v elektrotechnice nově vznikající kategorii materiálů, které jsou schopny obnovit své původní dielektrické i mechanické vlastnosti po jejich poškození. Tato skupina materiálů tedy může být příslibem k vyřešení mnoha problémů v oblasti elektroizolační techniky.

Jednotlivými způsoby, které se v oblasti samouzdravujících polymerů používají k dosažení samouzdravujícího efektu, se zabývá první kapitola této práce. Mezi hlavní praktické cíle diplomové práce se řadí komplexní materiálová charakterizace předloženého samouzdravujícího polymerního materiálu, kdy jednotlivé metody charakterizace jsou voleny s přihlédnutím na jeho zamýšlené použití v oblasti elektroizolační techniky. Mezi základní vlastnosti, které by se při charakterizaci elektroizolačního materiálu neměly opomenout, lze zařadit: hodnoty vnitřní rezistivity, povrchové rezistivity a elektrické pevnosti. Dalším důležitým parametrem je také ztrátový činitel  $\tan \delta$ , který z praktického pohledu popisuje míru polarizačních ztrát v dielektriku v závislosti na provozních podmínkách (frekvenci a teplotě). Pro moderní elektroizolační polymerní materiály je také důležité znát jejich termooxidační stabilitu a přechodové teploty, protože mohou být provozovány v náročných podmínkách. Vzhledem k očekávaným samouzdravujícím vlastnostem se nabízí i provedení mechanických zkoušek, které se obecně používají pro charakterizaci mechanických vlastností polymerů. Popisu metod zvolených pro charakterizaci výše zmíněných vlastností se věnuje druhá kapitola, na kterou navazuje kapitola zabývající se deskripcí samotného řešení, které bylo zvoleno pro dosažení požadovaných praktických výstupů diplomové práce.

Hlavní otázkou je, jaké hodnoty elektroizolačních vlastností bude samouzdravující materiál vykazovat po vložení do elektrického pole? Obecně lze předpokládat, že chemickou úpravou struktury běžně používaného materiálu za účelem dosažení samouzdravujících vlastností, dojde ve většině případů ke zhoršení jeho elektroizolačních vlastností (zvýší se polárnost jeho chemických vazeb). Odpověď však nemusí být tak jednoduchá, proto jsou tyto teze dále rozvinuty ve čtvrté kapitole práce.

## 1 Současný stav v oblasti samouzdravujících polymerů

Polymery a polymerní kompozity jsou používány v širokém spektru technických odvětví díky jejich výhodám, jako je nízká hmotnost, dobrá zpracovatelnost, chemická stabilita při různých podmínkách atd. [1]. Jak již bylo naznačeno v úvodu, ve velmi náročných prostředích je dosažení dlouhodobé životnosti a funkční spolehlivosti polymerních materiálů stále problematické, protože přirozeně dochází k jejich degradaci. Jedním z jejich projevů jsou mikrotrhliny, které narušují vnitřní strukturu polymerního materiálu. Ty mohou být způsobeny například mechanickým nebo elektrickým působením na materiál. Takové defekty je velmi obtížné odhalit, neboť běžným pohledem jsou často nerozpoznatelné a jejich vznik vede k závažným selháním a podstatnému snížení životnosti různých zařízení. Pokud uvážíme hypotetickou možnost přirozeného zacelení těchto trhlin, tedy jistou „opakovatelnou opravitelnost“ struktury materiálu, jeví se výzkum v oblasti samouzdravujících polymerů jako velmi perspektivní směr. Časem by mohly sloužit jako určitá alternativa k současně používaným konvenčním polymerním materiálům [1].

Nejen poptávka po co možná nejdelší životnosti zařízení, ale také omezené přírodní zdroje vedou vědce k hledání samouzdravujících polymerních materiálů, které ke své opravě nepotřebují žádný lidský zásah. K dnešnímu dni je klasifikováno velké množství přístupů používaných k dosažení samouzdravujícího efektu [1, 2]. Pokud není nutný vnější podnět ke spuštění procesu hojení, hovoří se o tzv. autonomních samouzdravujících polymerech [1–4]. V tomto případě bývá hojivé činidlo v materiálu zakomponováno předem. Naopak pokud je potřeba zahájit proces hojení nějakým vnějším podnětem (například teplem), jedná se o tzv. neautonomní samouzdravující polymery [1–4]. V obou případech si lze léčivé látky představit jako částice velmi malých rozměrů, ovšem ve velmi rozdílných formách. Léčivé látky mohou být uloženy v různých rezervoárech (mikrokapslích, kapilárách), které se při vnějším mechanickém poškození rozbijí a tím vyvolají hojivou reakci [1, 3, 5]. Další možností je založení samouzdravujícího procesu na chemických vazbách v materiálu. To je možné si představit tak, že po mechanickém oddělení materiálu a následném spojení je samouzdravujícího efektu dosaženo určitou „lepkavostí“ chemických vazeb. Je-li k chemické reakci vyžadován katalyzátor, může být začleněn buď do polymerní matrice, nebo střídavě do okolních rezervoárů [1]. Chemické složení vzniklé léčivé látky se tak v některých případech výrazně liší od chemického složení matrice.

Dalším způsobem, jak lze klasifikovat samoléčivé polymery, je na polymery s (i) vnitřním a (ii) vnějším samouzdravováním [1–4]. U polymerů s vnitřním samouzdravováním jsou do

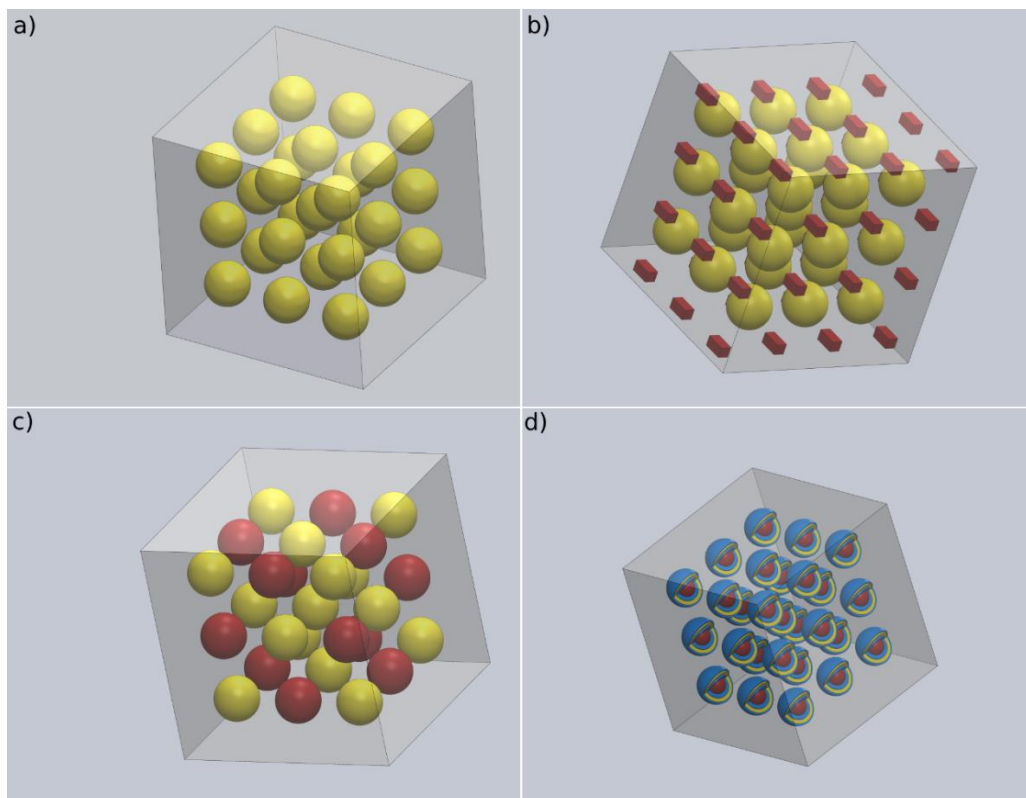
procesu léčení zapojeny různé molekulární mechanismy, jež lze rozdělit například na tepelně reverzibilní reakce, vodíkové vazby, iontové vazby, molekulární difúze nebo roztavitelné termoplastické fáze [1, 2, 4]. Tyto materiály umožňují hned několikanásobné uzdravení. V některých případech je ale nutné dodat určitou energii pro spuštění reakce. U polymerů s vnějším samouzdravováním musí být léčivé činidlo do materiálu zakomponováno již během výroby [1–4]. V souladu s tím lze rozdělit typy rezervoárů pro léčivé činidlo na trubice, mikrokapsle a 3D vaskulární sítě [1–3]. Vzniklá prasklina v materiálu způsobí rozbití křehkých rezervoárů a vlivem kapilárních sil se léčivé činidlo přirozeně rozlije v rovině trhliny, kterou zacelí. U těchto materiálů je výhodou jejich autonomnost, ovšem počet samouzdravujících cyklů je omezený zbývajícím léčivým činidlem v rezervoárech a změnou chemického složení v místě trhliny [1, 2]. Vybranými, výše zmíněnými principy samoléčení se budou detailněji zabývat následující podkapitoly.

## 1.1 Polymery založené na vnějším samouzdravování

Jak již bylo podotknuto, jednou z možností dosažení samouzdravujícího efektu je zabudování mikrokapslí, trubic nebo 3D vaskulárních sítí do polymerní matrice. Uvnitř těchto rezervoárů je zakomponováno léčivé činidlo, které je rozlito do poškozeného místa při jejich prasknutí [2–4, 6]. U tohoto přístupu musí mít alespoň jedna složka léčivé látky nízkou viskozitu a být také schopna skladování v rezervoárech [6]. Kromě toho by měly být tyto rezervoáry také dostatečně pevné, aby je bylo možné při výrobě bez porušení rovnoměrně rozmístit v materiálu různými disperzními metodami [6]. Na druhou stranu od nich ale vyžadujeme, aby se při poškození polymerní matrice snadno rozbily a jejich obsah se vlivem kapilárních účinků rozlil v rovině trhliny [2, 4, 6]. Z toho plyne, že jejich pevnost musí být kompromisem mezi výše zmíněnými požadavky.

Při zaměření se na samouzdravující materiály na bázi kapslí rozlišujeme pět jejich základních stádií výroby a charakterizace: (i) proces zapouzdření; (ii) dispergace kapslí do matrice; (iii) mechanickou charakterizaci materiálu; (iv) poškození a následné hojení; a nakonec (v) vyhodnocení efektivnosti hojícího cyklu [6]. V literatuře se můžeme setkat se čtyřmi ověřenými způsoby zakomponování léčivých činidel do matrice, které lze vidět na obrázku Obr. 1.1 [4, 6, 7]. Prvním z nich je systém, který se skládá pouze z jednoho typu léčivého činidla umístěného v kapsli. Léčivou látkou zde může být suspenze, rozpouštědlo, látka schopná chemické reakce s matricí nebo kov s nízkou teplotou tání. Uvolněním činidla do roviny trhliny začíná chemická reakce s latentními funkčními skupinami matrice nebo

polymerací indukovanou okolním prostředím, například světlem. Ilustraci zmíněného přístupu lze vidět na obrázku Obr. 1.1 a).



Obr. 1.1: Samouzdravující polymery na bázi kapslí. Žlutě je vyobrazeno léčivé činidlo a červeně jeho vytvřovací činidlo (například katalyzátor).

Druhou možností vyobrazenou na obrázku Obr. 1.1 b) je systém kapsle/dispergovaný katalyzátor, který je založen na principu kapslí naplněných monomerem a katalyzátorech dispergovaných (nebo rozpuštěných) v matrici. Po rozbití kapslí, důsledkem šíření trhlin v matrici, dochází k polymerizaci uvolněného monomeru za působení sousedních katalyzátorů [4, 6, 7]. Další způsob výroby samouzdravujícího materiálu pomocí kapslí spočívá ve fázově odděleném systému kapek a kapslí, kde je alespoň jedna hojivá složka fázově separována v matrici, zatímco zbývající složka je zapouzdřena v kapsli. Tyto dvě tekutiny na sebe reagují až po uvolnění z kapslí. Nákres zmíněného přístupu je na obrázku Obr. 1.1 c). Poslední možností je zakomponování tzv. „all in one“ [6] kapslí do matrice. Léčivé činidlo (monomer) i požadovaný katalyzátor (iniciátor) jsou buď umístěny v jádru a stěně skořepiny stejné kapsle a navzájem izolovány vrstvami (čímž se vytvoří vícevrstvá mikrokapsle znázorněná na obrázku Obr. 1.1 d)), nebo jsou zapouzdřeny v oddělených menších skořepinách, které jsou uloženy ve větší kapsli (čímž vznikají „kapsle v kapsli“). Když jsou kapsle roztrženy, uvolněné hojivé činidlo přijde do styku s katalyzátorem a následně je polymerizováno v nepřítomnosti dalších chemikálií [4, 6, 7]. Použití kapalných

hojivých činidel a katalyzátorů má však v oblasti elektroizolačních materiálů negativní vliv na výsledné klíčové parametry (rezistivita, dielektrické ztráty, elektrická pevnost, permitivita atd.). Z tohoto pohledu mají pro elektrotechnický průmysl vyšší aplikační potenciál polymery založené na vnitřním samouzdravování.

## 1.2 Polymery založené na vnitřním samouzdravování

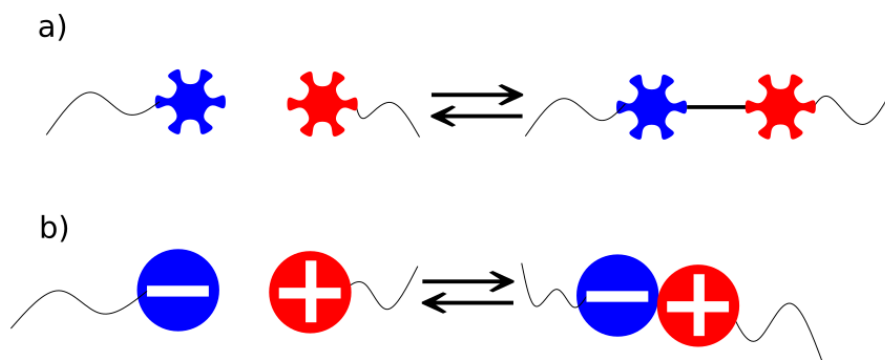
Polymery založené na vnitřním samouzdravování jsou materiály schopné opravit molekulární a makroskopické poškození prostřednictvím dočasného lokálního zvýšení pohyblivosti polymerních řetězců. Takové chování se obecně opírá o specifické molekulární struktury polymerů, které umožňují výrazný krok v efektivní meziřetězcové mobilitě při dodávce malého množství energie (například teploty, statického mechanického zatížení, UV záření), následovaného procesem obnovení pevnosti chemické nebo fyzikální vazby [2, 3, 8, 9]. Oproti polymerům založeným na vnějším samouzdravování nabízí tyto materiály vyšší počet samouzdravujících cyklů a také lze tyto přístupy aplikovat na všechny druhy polymerů - termoplasty, reaktoplasty i elastomery.

K úplnému uzdravení v tomto případě může dojít pouze tehdy, má-li nově vzniklé rozhraní stejné vlastnosti jako původní materiál. Toto rozhraní způsobené defektem zmizí, když dojde k řetězovému spletení chemických nebo fyzikálních příčných vazeb tak silných jako původní materiál [2, 8, 9]. K dosažení samouzdravujícího efektu zde tedy dosahujeme fyzikálními a chemickými interakcemi a jejich vzájemnou kombinací.

Dobře představitelnou fyzikální metodou vedoucí k dosažení samouzdravujícího efektu je molekulární interdifuze, která vede k zapletení polymerních řetězců. K tomuto procesu dochází při teplotách nad teplotou skelného přechodu použitého polymeru nebo při externí aplikaci například rozpouštědla na poškozené místo [2, 3, 8, 9].

Polymery založené na vnitřním samouzdravování mohou pro dosažení požadovaných vlastností využívat velké množství chemických přístupů. Na základě hlavního molekulárního principu lze stávající principy dělit do dvou širokých kategorií: (i) reverzibilní kovalentní vazby a (ii) supramolekulární interakce [2, 8, 9]. Grafickou interpretaci reverzibilní kovalentní vazby a supramolekulární interakce založené na iontových interakcích je možné vidět na obrázku Obr. 1.2. Reverzibilní kovalentní vazby zahrnují chemické principy s reverzibilním spojováním a přerušováním kovalentních vazeb. Dynamická disociace a opětovné spojení vazeb nesoucích mechanické napětí umožňují hojivou reakci, jejíž úspěch závisí na podstatě disociace, na celkové flexibilitě molekuly, struktuře vazeb mezi molekulami a na prostředí systému [8]. V současnosti lze do této

skupiny zahrnout širokou škálu chemických reakcí, jako příklad se dají zmínit Retro Diel-Alderovy reakce nebo tri-thiokarbonátové výměnné reakce [2, 8, 10]. Supramolekulární interakce jsou k sobě pojeny pomocí vysoce směrových a reverzibilních nekovalentních interakcí, které udávají celkové mechanické vlastnosti materiálu [2, 8, 10]. Tyto interakce, které jsou z definice reverzibilní, jsou ideální pro vytváření samouzdravujících polymerů. Pravděpodobně dvě dosud nejstudovanější interakce jsou ionomerní<sup>1</sup> a vodíkové vazby [2, 3, 8, 11].



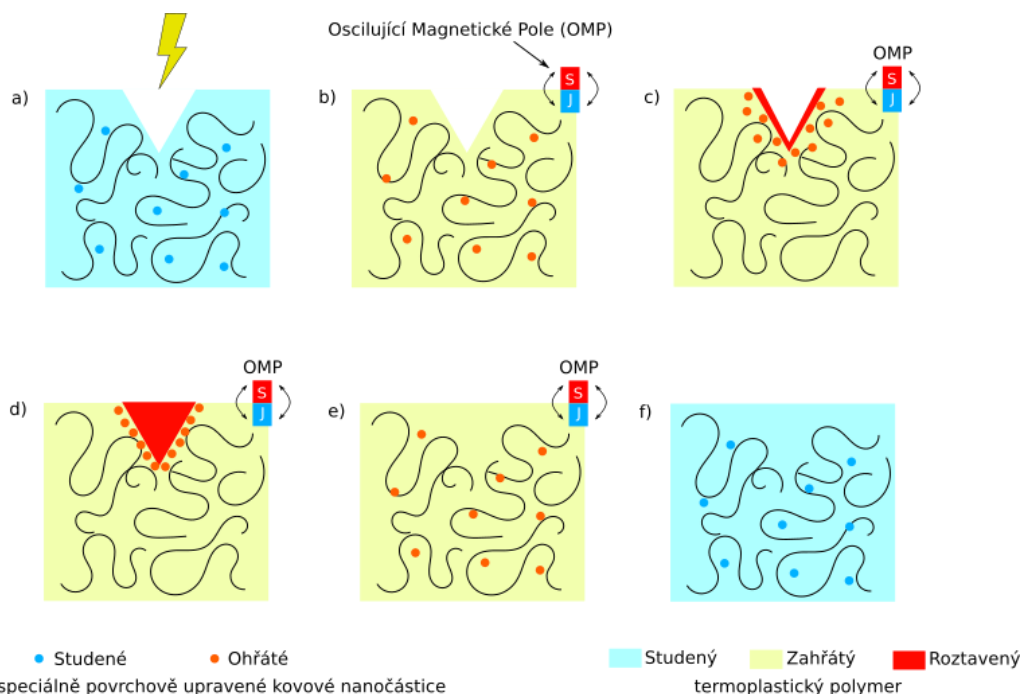
Obr. 1.2 Příklady mechanismů používaných u polymerů s vnitřním samouzdravováním: a) reverzibilní kovalentní vazba, b) supramolekulární interakce založená na iontových interakcích (převzato z [12]).

V současné době se v oblasti výzkumu samouzdravujících polymerních materiálů objevují už i systémy kombinující více než jeden princip hojení. Mezi ně lze zahrnout například kombinace polymerních materiálů s vnitřním samouzdravováním kombinující fyzikální a chemické přístupy, jako jsou polymery s tvarovou pamětí, o kterých se dá detailněji dočíst v článcích [13] a [14]. Vědci se tyto nové objevy snaží uplatnit i v technické praxi a jako velmi perspektivní odvětví se jeví oblast elektrotechnických izolačních materiálů. Následující kapitoly se proto zabývají použitím samouzdravujících polymerů, které jsou schopné uzdravit svoji strukturu poškozenou vlivem elektrického stroměčkování. Elektrické stroměčkování (z angl. *electrical treeing*) vzniká u polymerních materiálů při jejich dlouhodobém vystavení účinkům elektrického pole o vysoké intenzitě.

<sup>1</sup> Ionomery jsou polymerní systémy obsahující kyselinové skupiny neutralizované ve formě solí iontových kovů vázaných na polymerní páteřní větve vytvářející elektrostatické interakce. V důsledku toho se v polymerní struktuře vytvářejí iontové klastry, které mají pozitivní vliv na mechanické a fyzikální vlastnosti materiálu [8, 78].

### 1.3 Samouzdravující polymery v elektrotechnice

Polymery jsou hojně využívány jako dielektrické a elektroizolační materiály od elektronických zařízení až po různé energetické systémy, protože mají obecně vysokou elektrickou pevnost a nízké dielektrické ztráty. Jejich dalšími nezpochybnitelnými výhodami jsou jednoduché zpracování, nízká hmotnost a cena [15]. Na druhou stranu elektrické stromečkování je považováno za jeden z hlavních mechanismů selhání polymerní izolace při působení elektrického pole vysoké intenzity. Tvorba těchto tzv. stromečků je iniciována například nečistotami a defekty nacházejícími se v materiálu [16, 17]. V místech těchto defektů dochází k vyššímu elektrickému namáhání, které následně vede k mikroskopickému rozpadu materiálu v blízkosti těchto oblastí. To vede ke vzniku dendritických mikrokanálek, výše nazvaných jako elektrické stromečky, které způsobují impulzní tepelné nebo mechanické rozpady polymerní matrice v závislosti na chemické povaze materiálu [15–17]. V návaznosti na bakalářskou práci [18], kde bylo vysvětleno řešení problematiky elektrických stromečků zakomponováním superparamagnetických nanočástic do termoplastického polymeru provedené doktorem Yangem [19], jež je možno vidět na ilustraci Obr. 1.3, lze zmínit další přístupy, které byly v této problematice v nedávné době objeveny.



Obr. 1.3 Samouzdravující přístup založený na speciálně povrchově upravených superparamagnetických nanočásticích zakomponovaných do termoplastického polymeru: a) způsobení poškození, b) přiložení oscilujícího magnetického pole, c) migrace nanočástic k poškozenému místu, d) lokální tavení v poškozeném místě, e) opětovné rozptýlení nanočástic, f) uzdravený materiál (překresleno z [20]).



## 1.3.1 Samouzdravující polymery využívající „In situ“ elektroluminiscenci

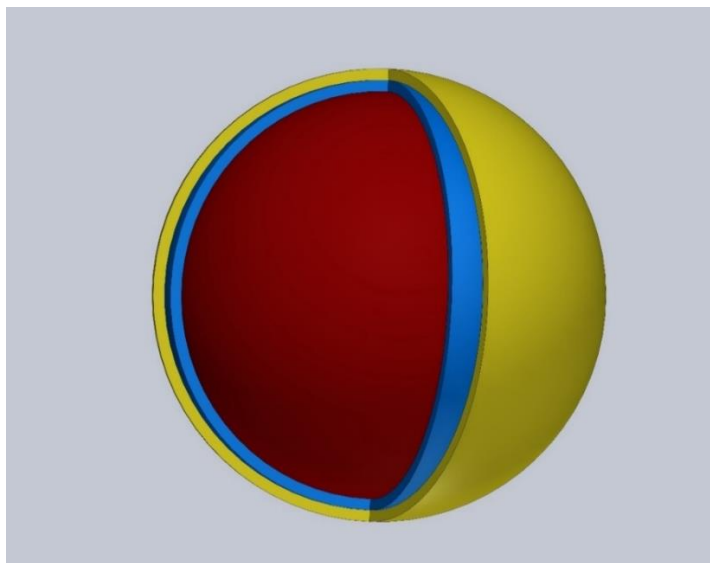
V řešení problematiky elektrického stromečkování stojí za zmínku například Dr. Lei Gao [15], jenž vyvinul samouzdravující materiál na bázi kapslí, který je schopný se vytvrdit pomocí elektroluminiscence vznikající při elektrických výbojích. Z textu výše plyne, že zakomponování léčivého činidla do polymerní matrice může zastavit šíření elektrických stromečků. Pro odstranění nepříznivého vlivu katalyzátorů (příp. kovových nanočástic) na dielektrické vlastnosti izolantu, byla vyvinuta nová strategie samouzdravování pomocí kapslí, využívající pro vytvrzení tzv. „In situ“<sup>2</sup> elektroluminiscenci (emisi ultrafialového záření) generovanou elektrickými stromečky [15, 21], díky které dochází k uzdravujícímu procesu pouze lokálně v poškozeném místě. Aby se minimalizoval škodlivý dopad kapalných hojivých činidel na dielektrické vlastnosti polymerní matrice, byly kompozity navrženy s dielektrickými nehomogenitami, které vedou elektrické stromečky směrem k nejbližší mikrokapsli [15, 21]. Navedení stromečku je realizováno jednoduše. Mikrokapsle zakomponované v matrici mají mírně vyšší relativní permitivitu  $\epsilon_r$  než okolní epoxidová pryskyřice [15]. Šíření elektrického stromečku je tedy vedeno nejbližší cestou k mikrokapsli, což umožňuje použití relativně nízké koncentrace hojivého činidla zabudovaného v matrici. Simulační a experimentální výsledky provedené doktorem Lei Gao ukazují, že ideální koncentrace mikrokapslí je pod 5 % celkového objemu materiálu. Pro další zlepšení dielektrických vlastností byly smíchány nanočástice  $\text{SiO}_2$  o průměru  $20 \pm 10$  nm s hojivým činidlem v kapsli [15]. Čistý epoxid bez mikrokapslí vykazoval elektrickou pevnost  $41,5 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , oproti tomu epoxid s mikrokapslemi o 5% objemu jen  $35,6 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Přidání 2,5 % nanočástic  $\text{SiO}_2$  do mikrokapslí zvýšilo elektrickou pevnost epoxidového kompozitu na  $37,4 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  [15]. Výsledný kompozit vykazoval tedy asi 90% elektrickou pevnost nedotčeného epoxidového polymeru.

Pro dosažení dlouhodobé použitelnosti léčivého činidla a dosažení opakovatelného samoléčení, byly mikrokapsle opatřeny skořepinou tvořenou  $\text{TiO}_2$  nanočásticemi zakomponovanými v polyureformaldehydu [15, 21]. Tato hybridní skořepina chrání zapouzdřené hojivé činidlo před elektroluminiscencí generovanou během stromečkování, dokud se mikrokapsle neroztrhne a hojivé činidlo nezaplní vzniklé kanálky. Zhojené oblasti po vytvrzení vykazují zvýšenou lokální elektrickou pevnost a zabraňují tím sekundárnímu

---

<sup>2</sup> In situ pochází z latiny a v překladu znamená „na místě“ [79].

poškození ve stejné oblasti. Průměr výsledné mikrokapsle se pohybuje v intervalu  $190 \pm 70 \mu\text{m}$  [15]. Ilustraci kapsle nabízí obrázek Obr. 1.4.



Obr. 1.4 Ilustrace hybridní mikrokapsle: červeně je znázorněno UV-citlivé hojivé činidlo, modře  $\text{TiO}_2$  ochranná vrstva zakrytá polyureformaldehydovým obalem (žlutá vnější vrstva) [15].

### 1.3.2 Samouzdravující polymery využívající aniontovou polymerizaci

U samouzdravujících polymerů využívajících „In situ“ elektroluminiscenci je vyžadováno, aby byl materiál alespoň částečně transparentní pro ultrafialové záření. V praxi používané reaktoplasty mohou být, díky často používaným přísadám, netransparentní pro UV záření [21]. Nejen z tohoto důvodu navrhl Xie a kol. [22] postup samoléčby založený opět na mikrokapslích ovšem s využitím aniontové polymerizace<sup>3</sup>.

Použitý kompozit se skládá z epoxidové pryskyřice, do které je zakomponován iniciátor 2-ethyl-4-methylimidazol (EMI) a jako hojivé činidlo je použit Diglycidylether bisfenol A (DGEBA) [21, 22]. Hojivé činidlo DGEBA bylo společně s EMI aduktem vybráno tak, aby aniontová polymerační reakce mezi EMI-modifikovaným epoxidem a hojivým činidlem byla selektivně aktivována při odpovídajícím rozsahu teplot, při kterých jsou polymerní izolační materiály v průmyslu běžně používány ( $50 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [22].

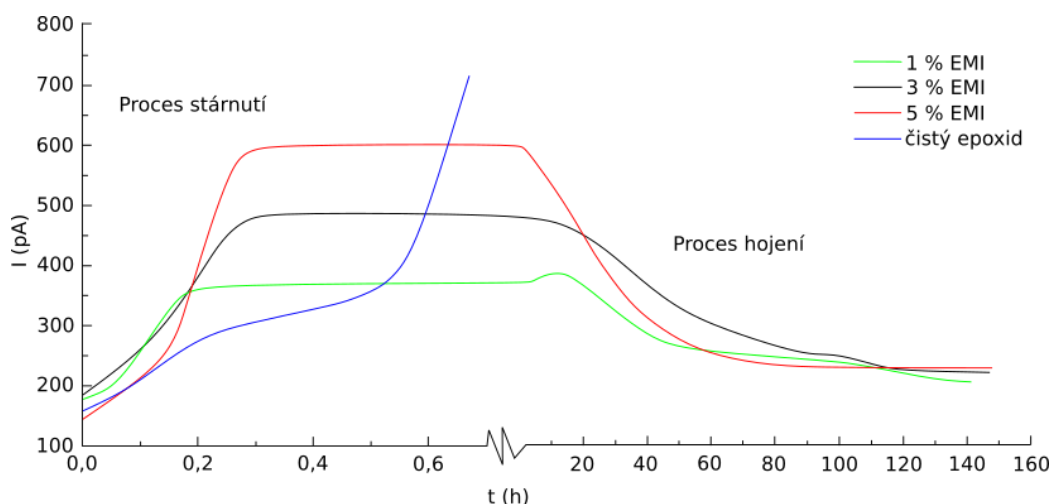
Pro dosažení optimální elektrické pevnosti výsledného kompozitu bylo zjištěno, že objemový podíl EMI musí být v intervalu 1 – 3 %. Schopnost samouzdravení elektrických stromečků byla v článku demonstrována na průběžích prosakujících proudů a testech

---

<sup>3</sup> Aniontová polymerizace je typ iontové chemické reakce, kdy aniontový iniciátor přenáší elektron (nebo záporně nabitou skupinu) na monomer, nejčastěji na ethylenové sloučeniny, které se pak stávají reaktivními. [80, 81]

částečných výbojů. Při zrychleném testu stárnutí s přiloženým napětím 10 kV bylo zjištěno, že elektrický stromeček je přirozeně iniciován ze špičky hrotové elektrody a postupuje směrem k mikrokapslím [22]. To se připisuje skutečnosti, že hojivé činidlo má vyšší relativní permitivitu  $\epsilon_r$ , než polymerní matrice. Poté, co byla mikrokapsle zasažena větví elektrického stromečku, bylo aplikované napětí sníženo na úroveň 5 kV. Léčivé činidlo následně nateklo do stromových kanálků vlivem kapilárních sil a tlakovým rozdílem uvnitř mikrokapslí [22]. Trvalo několik minut až půl hodiny, než léčivé činidlo naplnilo kanálky v závislosti na tvaru a velikosti elektrických stromečků. Nakonec došlo k aniontové polymerizaci léčivého činidla uvnitř elektrických stromečků díky EMI aduktu zakomponovanému v reaktoplastické matrici [21, 22].

Z průběhů prosakujících proudů na obrázku Obr. 1.5 lze říci, že po procesu samouzdravování dochází k významnému obnovení původních vlastností. Dále je možno říci, že vyšší koncentrace EMI aduktů zvyšuje efektivitu samouzdravujícího efektu [22]. Na druhou stranu, dielektrické vlastnosti se se zvyšující koncentrací zhoršují.



Obr. 1.5 Průběhy prosakujících proudů zkoumaných vzorků s různými koncentracemi EMI aduktu při napětí 10 KV (překresleno z [22]).

Zajímavým zjištěním bylo, že prostory vyplněné vytvrzeným hojivým činidlem vykazovaly lepší dielektrické vlastnosti než zbylý materiál [21, 22]. To bylo zjištěno tak, že při opakovaném zrychleném testu stárnutí vzorku (při vyšším přiloženém napětí), kdy byly hroty elektrody umístěny na stejných místech jako v předchozím případě, se elektrické stromečky začaly tvořit v okolí původního stromečku, ale nezasahovaly do něj [22].

U všech samouzdravujících metod založených na použití kapslí přináší kapalná hojivá činidla negativní efekt na dielektrické vlastnosti z pohledu dlouhodobého použití. Kromě toho se plynné vedlejší produkty generované elektrickou degradací během procesu

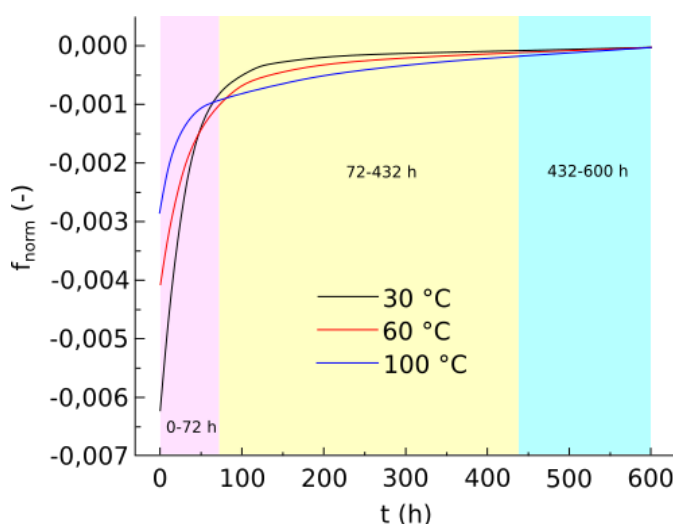
elektrického stromečkování hromadí uvnitř materiálu a vytvářejí tak vzduchové dutiny nebo vlákna, která se chovají jako defekty a mohou způsobovat další výbojovou činnost [21].

### 1.3.3 Samouzdravující silikonová pryž

Oproti předchozím extrinsicky založeným metodám, navrhl Yan a kol. [23] intrinsický přístup pro dosažení samouzdravujícího efektu v silikonových pryžích. Ve své práci popisuje primárně vliv teploty na samouzdravující chování zkoumaného vzorku, který byl vystaven zrychlenému stárnutí po přiložení externího napětí vysoké intenzity.

Silikonová pryž je trvanlivý a vysoce odolný elastomer (materiál podobný kaučuku) složený z polymeru, který obsahuje křemík společně s dalšími molekulami, jako je uhlík, vodík a kyslík. Jeho struktura vždy obsahuje hlavní řetězec siloxanu (řetězec křemík-kyslík) a organickou část vázanou na křemík [23–25]. Velké množství vodíkových vazeb vytvořených mezi hydroxylovými skupinami na povrchu nanokřemičitanu a atomy kyslíku v hlavním řetězci silikonové pryže může účinně zlepšit její mechanické vlastnosti. Bylo také pozorováno, že po degradaci materiálu elektrickými stromečky může dosáhnout částečného samoléčení, a to bez přidání dalších funkčních plniv [23, 26].

Samotný proces samoléčení zkoumaného silikonu, jak zobrazuje graf na obrázku Obr. 1.6, se dá z pohledu teplotní závislosti rozdělit na tři etapy. Parametr  $f_{norm}$  lze popsat jako určitou míru samoléčení, která je autorem článku [23] definována jako poměr změny rozměru elektrického stromečku vůči jeho rozměru před začátkem hojivého procesu.



Obr. 1.6 Závislost míry samoléčení na různých teplotách (překresleno z [23]).

Z toho plyne rychlost a teplotní závislost procesu samoléčení v různých fázích, které se velmi liší. Yan a kol. [23] popisuje podstatu samoléčení ve svém článku následovně. V první etapě roste v materiálu elektrický stromeček, vznikají silné částečné výboje, které vedou

k degradaci molekulárních řetězců a také oslabují pružnost materiálu v jejich okolí. Plyny vznikající při výbojích se v hlavních větvích stromečku rychle ochlazují a smršťují. Dále jsou také plyny v malých postranních větvích, díky vyšší elasticitě těchto větví, vytlačovány do větví hlavních. Tyto pohyby plynu umožňují rychlé smršťování malých postranních větví, což má za následek vysokou míru samoléčení. Z grafu dále plyne, že zvýšené teploty v této fázi způsobují expanzi plynů, a tudíž znesnadňují proces samoléčení. V druhé fázi se postranní větve dále smršťují a ztenčují, ale míra samoléčení je oproti první fázi mnohem nižší. Plyny zde postupně unikají ze všech malých postranních větví v důsledku pružných účinků materiálu. K úniku plynů dochází nejen okolím jehlové elektrody, ze které se šíří elektrický stromeček, ale také částí objemu zkoušeného materiálu. Proces úniku plynu je zde poměrně obtížný a již není tak rychlý, což má za následek pozvolné zpomalování smršťování stromových větví. To je příčinou zpomalení procesu samoléčení ve druhé fázi, viz obrázek výše. V porovnání s první fází samoléčení lze ale podotknout to, že zvýšené teploty v této fázi naopak zlepšují efektivitu samoléčebného procesu. Toho je dosaženo díky vyšším smršťovacím silám vzorku, které začínají převažovat nad rozpínajícím se plynem. V poslední fázi plyny z větví téměř úplně uniknou a větve se přestanou nadále smršťovat. Míra samoléčení se ustanovuje na nulové hodnotě a není dále pozorováno žádné zjevné samoléčení.

Z výše uvedených příkladů je zřejmé, že problematika samouzdravujících polymerů je čím dál tím více atraktivní vědecká tematika, která se vyvíjí a může ve svém důsledku přinést některá revoluční řešení uplatnitelná i v elektrotechnickém průmyslu. Kromě výše zmíněné elektroizolační techniky se lze setkat se samouzdravujícími polymery už i v oblasti displejů, tištěné a nositelné elektroniky nebo soft robotiky. Proto se další kapitola bude zabývat přehledem metod, díky kterým se dají vlastnosti těchto materiálů více prozkoumat, a tudíž je i přiblížit konkrétnímu aplikačnímu využití v elektrotechnické praxi.

## 2 Přehled metod pro diagnostiku stavu elektroizolačních materiálů

Elektrická zařízení obvykle klasifikujeme jako sériové spolehlivostní řetězce. Výpadek jednoho článku tudíž znamená ukončení funkčnosti celého zařízení. Jak se lze dočíst v literatuře [17], za nejslabší článek z pohledu životnosti zařízení jsou v převážné většině případů považovány elektroizolační systémy, proto je nutné jim věnovat pozornost od samotné výroby až po celou dobu života v určitém elektrickém zařízení.

Z pohledu elektrotechnologické diagnostiky se v širším slova smyslu setkáváme se dvěma základními diagnostickými přístupy [17, 27]:

- fenomenologický,
- strukturální.

U fenomenologického přístupu se na systém díváme jako na tzv. „black box“ neboli černou skříňku. Zde nás primárně nezajímá, co se děje uvnitř systému. Středem zájmu jsou určité vstupní diagnostické signály a jejich odezva na výstupu diagnostikovaného systému [17, 28, 29]. Naopak u strukturálního přístupu, někdy také označovanému jako tzv. „white box“, sledujeme primárně děje, které se odehrávají uvnitř struktury systému [17, 28, 29]. O strukturálním přístupu lze také říci, že má vyšší informativní hodnotu. Naopak fenomenologický přístup bývá obvykle jednodušší a levnější, proto se často setkáváme i s ním [17, 27].

V návaznosti na fenomenologické a strukturální přístupy je také možno rozlišovat prováděné zkoušky na [17, 27]:

- destruktivní,
- nedestruktivní.

Destruktivní zkoušky jsou přirozeně finančně náročnější, ovšem dokáží nám nabídnout velmi dobrou výpovědischopnost o diagnostikovaném systému. Při nedestruktivních zkouškách zůstává systém nepoškozen, tudíž nám nabízí kromě jiného velkou opakovatelnost měření [17, 27].

Podle režimu, ve kterém je vzorek materiálu zkoumán, rozlišujeme tzv. [17, 27]:

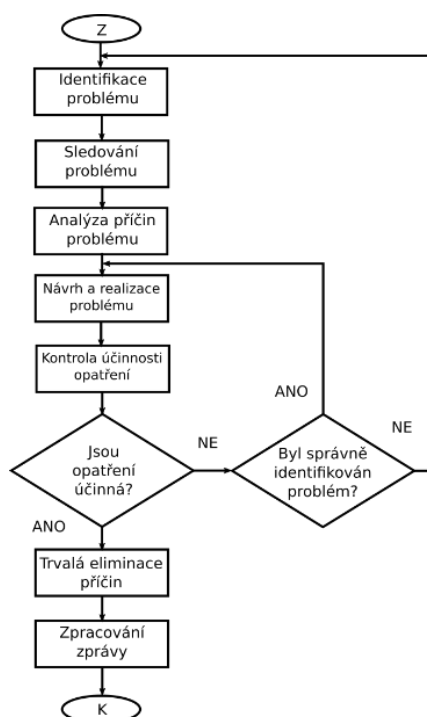
- off-line postup,
- on-line postup.

Off-line postup používáme obvykle pro diagnostiku elektroizolačních materiálů. Izolanty zde testujeme jako vzorky, tedy v režimu „mimo provoz“, off-line. Ve složitých zařízeních v provozu je jejich diagnostika velmi obtížná. On-line postup spočívá v testování zkoumaného objektu v plném pracovním režimu, což u konkrétních izolačních materiálů nepřipadá v úvahu [27]. Podobně lze postupovat obecně i u jiných objektů zájmu, které jsou určeny pro použití v zařízeních, ve kterých jsou obtížně diagnostikovatelné.

Výčet různých teoretických přístupů pro diagnostiku elektrických systémů by mohl být samozřejmě daleko rozsáhlejší. Pro praktické zkoumání materiálů a v souladu s výše uvedenými informacemi se celý proces diagnostiky dá rozdělit do následujících kroků [17]:

- volba vyšetřovaných vlastností,
- výběr metod,
- určení diagnostického systému,
- stanovení a příprava zkušebních vzorků,
- vlastní provedení diagnostického procesu,
- vyhodnocení získaných výsledků.

Z pohledu diagnostiky existuje také nepřehledné množství více či méně komplexních vývojových diagramů obecných diagnostických přístupů. Pro ilustraci jednoduššího vývojového diagramu se podívejme na obrázek Obr. 2.1, který oproti předchozímu výpisu



Obr. 2.1 Vývojový diagram obecného zpětnovazebního diagnostického postupu (překresleno z [30]).

diagnostických kroků zavádí i zpětnou vazbu.

Vybraným konkrétním diagnostickým metodám se dále věnují následující podkapitoly, které zahrnují pouze ty metody, které jsou stěžejní pro praktickou část této diplomové práce.

## 2.1 Měření vnitřní a povrchové rezistivity tuhých elektroizolačních materiálů

Vnitřní a povrchová rezistivita patří k nejzákladnějším parametrům při hodnocení elektroizolačních materiálů. Navíc také, z naměřených dat lze zjistit další parametry, mezi které patří například izolační odpor, polarizační indexy nebo redukované resorpční křivky. Norma ČSN IEC 93 „Metody měření vnitřní rezistivity a povrchové rezistivity tuhých elektroizolačních materiálů“ [31] dále definuje základní pojmy v této oblasti.

Z nich lze zmínit například vnitřní rezistivitu  $\rho_v$  definovanou jednotkou  $\Omega \cdot m$  a danou poměrem intenzity stejnosměrného elektrického pole a proudové hustoty uvnitř elektroizolačního materiálu [27, 31].

Dalším důležitým termínem je povrchová rezistivita  $\rho_p$  definována jednotkou  $\Omega$ . Ta je určena poměrem intenzity stejnosměrného elektrického pole a proudové hustoty na povrchu materiálu, přičemž v praxi uvažujeme povrchový odpor redukovaný na jednotkovou plochu [27, 31].

Norma ČSN IEC 167 „Zkušební metody na stanovení izolačního odporu tuhých elektroizolačních materiálů“ [32] dále definuje termín izolační odpor. Ten je dán poměrem stejnosměrného napětí přiloženém na elektrodách a celkového proudu procházejícímu mezi nimi. Obvykle se určuje po jedné minutě po přiložení napětí na elektrody.

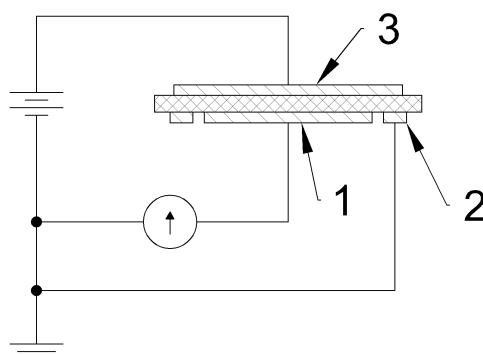
Norma ČSN IEC 93 také specifikuje požadavky na zdroj napětí. Ten by měl být vysoce stabilní. Je požadován takový stupeň stability, aby při změně proudu, kterou způsobí změna napětí, byla tato změna proti měřenému proudu zanedbatelná. Doporučené napěťové hladiny pro testování vzorků jsou 100; 250; 500; 1000; 2500; 5000; 10 000 a 15 000 V [27, 31].

Dle zdrojů [17, 27] lze diagnostické metody rozlišované v této problematice rozdělit na přímé a porovnávací. U přímých metod měření měříme napětí a proud procházející zkoumaným materiálem. Příkladem zde může být voltampérová metoda měření odporu. U porovnávacích metod obvykle uvažujeme můstkové zapojení odporů, ve kterém nejprve pomocí známých odporových dekád vyvážíme můstek sledováním nulového indikátoru a následně určíme neznámý odpor odvozený z poměrů známých hodnot odporových dekád. Příkladem zde může být metoda měření odporů pomocí Wheatstoneova můstku.

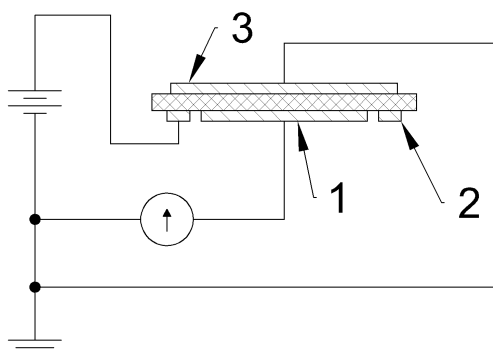


Provedení elektrodových systémů určených pro měření musí splňovat následující požadavky: (i) elektrodové systémy by v žádném případě neměly vnášet do měření chybu, (ii) měly by zajišťovat správný kontakt se zkoumaným vzorkem a (iii) neměly by korodovat a ani nijak ovlivňovat vlastnosti měřeného vzorku. Ideální povrchovou úpravou pro elektrody je díky jeho vynikajícím elektrovedným vlastnostem stříbro [27, 31].

Pro dokreslení celé situace lze závěrem uvést konkrétní provedení elektrod pro měření vnitřní a povrchové rezistivity, které je spolu se schématem zapojení pro jednotlivá měření zobrazeno na obrázcích Obr. 2.2 a Obr. 2.3.



Obr. 2.2 Schéma zapojení pro měření vnitřní rezistivity: 1 chráněná elektroda, 2 ochranná elektroda, 3 nechráněná (napěťová) elektroda (překresleno z [31]).



Obr. 2.3 Schéma zapojení pro měření povrchové rezistivity: 1 chráněná elektroda, 2 nechráněná (napěťová) elektroda, 3 ochranná elektroda (překresleno z [31]).

### 2.2 Měření elektrické pevnosti

Hodnota elektrické pevnosti  $E_p$  ( $V \cdot m^{-1}$ ) elektroizolačních materiálů je jedním z nejdůležitějších parametrů při návrhu konkrétních elektrických zařízení, a proto je nutné jí věnovat zvýšenou pozornost. Elektrická pevnost je definována jako poměr průrazného napětí  $U_p$  (V) a tloušťky vzorku  $d$  (m) [27, 33]. Mechanismy, díky kterým dochází k přeskoku (nebo průrazu), se liší dle skupenství dané látky a jsou dále závislé například na teplotě, frekvenci, chemických vlastnostech nebo druhu přiloženého napětí. O elektrickém

průrazném výboji mluvíme v souvislosti s pevnými dielektrickými materiály. K elektrickému přeskoku dochází u látek kapalného a plynného skupenství. Když nastane, po určité době dojde k obnovení původních elektroizolačních vlastností daného média. U látek pevného skupenství je elektrický průraz destruktivní a vytvoří se při něm vodivá cesta mezi elektrodami s nevratnou ztrátou původních izolačních vlastností [17].

Z literatury [17, 27] a normy ČSN EN 60243-1 [34] se dá dočíst, že zkoušku elektrické pevnosti zkoumaného vzorku lze realizovat (i) krátkodobou nebo (ii) stupňovitou metodou zvyšování napětí. Při krátkodobé zkoušce plynule zvyšujeme napětí takovou rychlostí, aby došlo k průrazu mezi 10. a 20. sekundou po začátku měření. Z toho přirozeně plyne, že je potřeba materiál nejprve předem otestovat. Při metodě stupňovitého zvyšování napětí začínáme na 40 % nebo 50 % očekávaného průrazného napětí a v definovaný čas vždy zvyšujeme napětí o předem danou hodnotu.

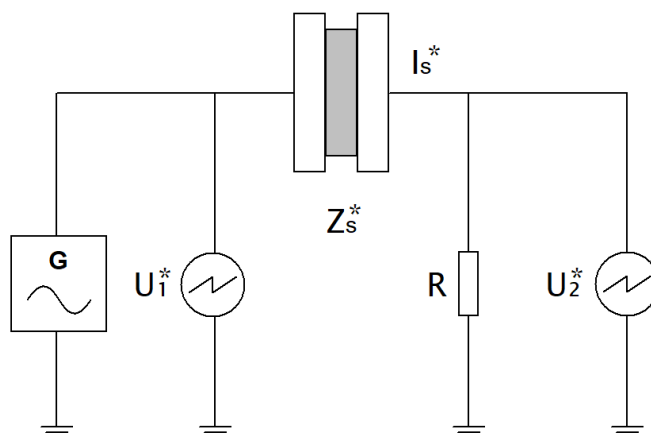
### 2.3 Širokopásmová dielektrická spektroskopie

Další stále více se rozvíjející metodou v oblasti diagnostiky elektroizolačních materiálů je širokopásmová dielektrická spektroskopie, dále jen BDS (z angl. *Broadband Dielectric Spectroscopy*). BDS je komplexní nedestruktivní frekvenčně-termická diagnostická metoda, díky které jsme schopni sledovat odezvy zkoumaného materiálu v širokém frekvenčním a teplotním rozsahu. Mezi zjistitelné parametry lze zařadit hodnoty komplexní relativní permitivity, polarizační mechanismy probíhající ve struktuře vzorku znázorněné lokálními maximy v měřeném spektru nebo hodnoty dielektrického ztrátového činitele  $\tan \delta$ .

Princip BDS v základu vychází z měření komplexních hodnot napětí a proudu ve frekvenčním rozsahu od  $10^1$  Hz až po  $10^7$  Hz, což vyplývá i ze základního vzorce (2.1) [33, 35].

$$Z_s^* = \frac{U_s^*(\omega)}{I_s^*(\omega)} = R \left( \frac{U_1^*(\omega)}{U_2^*(\omega)} - 1 \right) \quad (2.1)$$

Komplexní impedance  $Z_s^*$  ( $\Omega$ ) je zde počítána z poměru komplexních napětí  $U_s^*$  (V) a proudu  $I_s^*$  (A), což jsou veličiny měřené na vzorku. Pro další výpočty je pak uvažován rezistor  $R$  ( $\Omega$ ) určený pro převod proudu  $I_s^*$  na napětí, úhlová rychlost  $\omega$  ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) a dvojice napětí  $U_1^*$  a  $U_2^*$ . Schéma zapojení vysvětlující základní podstatu BDS zmíněné v literárním zdroji [35] zobrazuje obrázek Obr. 2.4.



Obr. 2.4 Principiální schéma zapojení pro měření metodou BDS (překresleno z [35]).

Jak již bylo zmíněno výše, BDS je velmi efektivní metodou pro získání hodnot komplexní relativní permitivity zkoumaného dielektrika v závislosti na teplotě a frekvenci elektrického pole. Elektroodový systém zde uvažujeme jako deskový kondenzátor. Nejprve určíme kapacitu v elektroodovém systému s dielektrikem ( $C_0$ ) v podobě vakua. Následně, po vložení zkoumaného vzorku, jsme schopni zjistit frekvenčně závislou komplexní kapacitu  $C^*(\omega)$ , kterou vydělíme kapacitou  $C_0$ , a tak získáme požadovanou komplexní relativní permitivitu  $\varepsilon^*$  (-) [33, 35].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad (2.2)$$

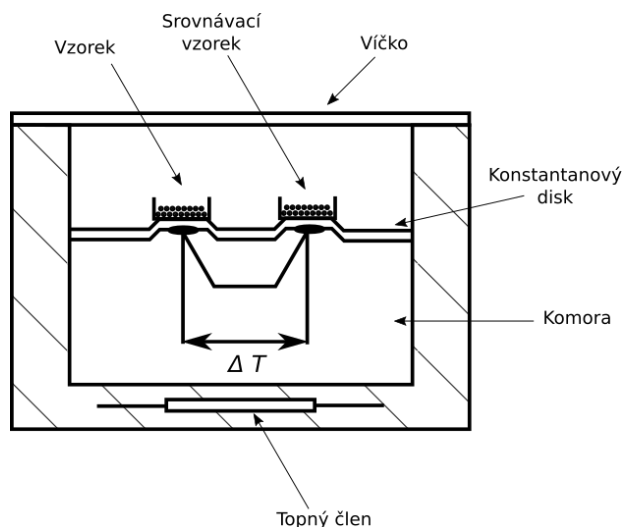
Ze vztahu (2.2) poté můžeme určit reálnou  $\varepsilon'$  (-) a imaginární  $i \cdot \varepsilon''$  (-) složku komplexní relativní permitivity, kde reálnou část lze chápat jako charakteristiku kapacity zkoumaného materiálu a imaginární složku jako míru dielektrických ztrát vznikajících střídavým elektrickým polem. Je možné se také setkat s poměrem  $\varepsilon''$  ku  $\varepsilon'$ , který v praxi vyjadřuje tzv. ztrátový činitel  $\tan \delta$  (-) [27, 33].

## 2.4 Diferenční skenovací kalorimetrie

Získání poznatků o termických vlastnostech materiálů se stává nepostradatelným bodem při návrhu moderních elektrických zařízení. Mezi příklady parametrů, které jsou pomocí termických analýz zjistitelné u polymerních materiálů, lze zmínit například teplotu skelného přechodu, teplotu tání, teplotu dekompozice nebo teplotní roztažnost. Proto se v elektrotechnické praxi začínají pozvolna objevovat termické diagnostické metody používané v minulosti primárně v jiných oborech. První čistě termickou analýzou vhodnou pro charakterizaci elektroizolačních materiálů je diferenční skenovací kalorimetrie, dále jen DSC z angl. *Differential Scanning Calorimetry*. Dle [17, 33, 36–38] se jedná o metodu ze

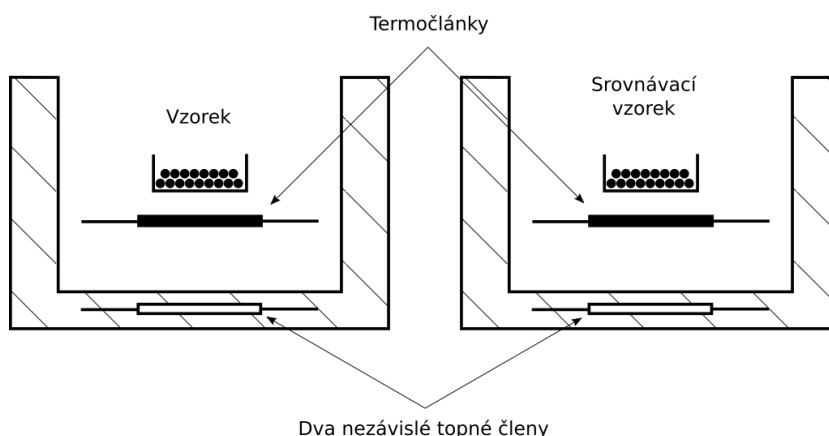
skupiny termických analýz, při které zkoumáme rozdíl energie vstupující do zkoumané látky a do teplotně inertního standardu. Zkoumaná látka i teplotně inertní standard jsou přitom vystaveny předem definovanému teplotnímu programu. Lze se setkat i se starší technikou zvanou DTA (diferenční termická analýza), ze které DSC nepřímo vychází. Rozdíl mezi zmíněnými metodami spočívá v tom, že DTA měří pouze teplotní rozdíly mezi diagnostikovanou látkou a teplotně inertním standardem. DSC naproti tomu zaznamenává elektrický příkon nutný k udržení izotermních podmínek v průběhu celé analýzy [17]. Tento příkon je vyjadřován parametrem tepelný tok  $q$  definovaným jednotkou W nebo  $W \cdot g^{-1}$ . Postupný přechod na DSC je zapříčiněn tím, že hodnoty energií (příkonu) mají daleko vyšší vypovídající hodnotu o probíhajících procesech ve zkoumaných látkách než prosté teplotní rozdíly měřené pomocí DTA [17, 36].

Po teoretickém seznámení se s metodou DSC je podstatné si říci, jaká konstrukční provedení DSC analyzátorů se běžně používají. V základu se dají rozdělit na heat-flux DSC a výkonově kompenzované DSC [17, 36, 39]. Jak lze vidět na obrázku Obr. 2.5, v prvním zmíněném provedení se nejprve referenční miska a miska se vzorkem umístí na konstantanový termoelektrický disk nacházející se v jedné topné komoře. Misky mohou být například z keramiky nebo kovu s vysokou teplotou tání [36]. Pokud dojde při kontrolovaném ohřevu k určité fázové přeměně, lze pozorovat absorpci nebo emitaci tepla (endotermní nebo exotermní děj) zkoumaného vzorku. Tímto vzniklým teplotním rozdílem dojde ke změně tepelného toku skrz konstantanový disk. Pomocí změn teplot zaznamenávanými termočlánky umístěnými pod držáky misek je možné poté určit entalpii přechodu v  $J \cdot g^{-1}$  [17, 36, 39].



Obr. 2.5 Uspořádání heat-flux DSC aparatury (překresleno z [17]).

Dle literatury [17, 36, 40] jsou vzorky u výkonově kompenzované DSC uloženy v miskách ve dvou samostatných pískách, z nichž je každá vybavena topnými členy a termočlánky. Během měření je teplotní rozdíl mezi oběma pískami udržován na minimum pomocí regulační smyčky. Pokud dochází postupným zahříváním vzorku k exotermním nebo endotermním reakcím, mění se teplotní rozdíl mezi oběma pískami a regulační smyčka tento rozdíl pomocí topných těles vyrovnává. Energie potřebná k tomuto vyrovnání teplot je následně zaznamenávána. Ilustraci výkonově kompenzované DSC aparatury nabízí obrázek Obr. 2.6.



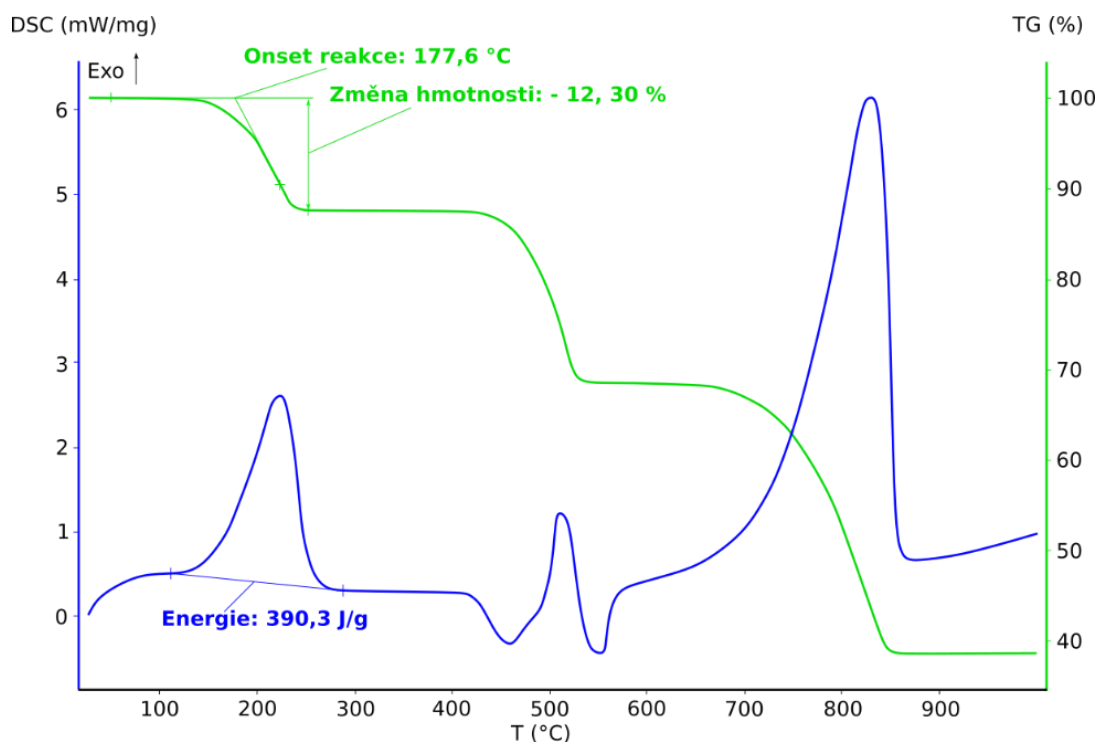
Obr. 2.6 Příklad konstrukce aparatury výkonově kompenzované DSC (překresleno z [17]).

## 2.5 Termogravimetrie

Další metodou termických analýz je termogravimetrie (TG). Jedná se o analytickou techniku, při které je hmotnost zkoumané látky monitorována jako funkce teploty  $m = f(T)$  nebo času  $m = f(t)$  [17, 38, 41, 42]. TG křivky tedy poskytují informace o změnách hmotnosti při konkrétních reakcích, dále pak lze určit kolik těchto reakcí ve vzorku probíhá spolu s teplotami, při kterých jednotlivé reakce začínají a končí. Tyto teploty se nazývají: (i) teplota iniciace reakce (někdy také nazývaná jako Onset reakce) a (ii) teplota ukončení reakce [17, 38, 41]. První zmíněnou teplotu můžeme definovat jako teplotu při nejmenším váhovém poklesu vzorku, který je použitá měřicí aparatura schopna zaznamenat. Teplotu ukončení reakce je možné definovat obdobně, s tím rozdílem, že se jedná o maximální teplotu, při které je zaznamenán konec dozrívající reakce [17, 41].

Jako nevýhodu TG lze zmínit, že zaznamenává pouze takové reakce, které jsou spojené se změnou hmotnosti. To nám v mnoha případech nemusí stačit, a proto je tato metoda kombinována například s výše zmíněnou DSC. Kombinace těchto metod je nazývána jako simultánní termická analýza (STA) [17]. Výhodou této kombinace je, že jsme schopni měřit oběma metodami zároveň při stejných podmínkách a tím získáme za stejný čas daleko větší

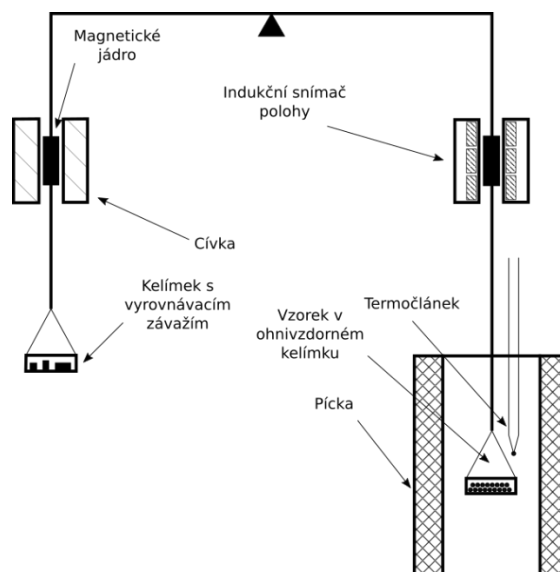
množství dat k analýze. Nevýhodou STA je určité kompromisní konstrukční řešení v návrhu těchto měřících zařízení, kvůli kterému přicházíme o citlivost u jednotlivých analýz [17]. Pro lepší ilustraci celé situace se podívejme na obrázek Obr. 2.7 typického termogramu STA analýzy.



Obr. 2.7 Ukázka termogramu STA analýzy (překresleno z [43]).

Modře zde můžeme vidět křivku DSC analýzy spolu s příkladem vyznačení energie, která byla uvolněna materiálem při určité chemické reakci. Mohlo by se zde například jednat o energii potřebnou k vytvrzení epoxidové pryskyřice. Na zelené křivce TG analýzy můžeme vidět úbytky hmotnosti materiálu, které doprovází určité chemické procesy. Při uvažování vytvrzování epoxidové pryskyřice by se v tomto případě mohlo jednat o odpaření rozpouštědel jednotlivých složek.

Samotné zařízení TG, jehož příklad konstrukce je zobrazen na obrázku Obr. 2.8, je nejčastěji tvořeno citlivými kompenzačními mikrováhami, které mohou být uspořádány vertikálně nebo horizontálně. Dále je zařízení tvořeno výkonnou pískou, systémem pro proplachování pece a obvody pro regulaci teploty a zpracování signálů. Při změně hmotnosti vzorku snímač polohy zaznamená tuto změnu. Řídící jednotka následně nastaví proud tekoucí do cívky umístěné na protější straně, která nerovnováhu vyrovná. Tento proud je úměrný změně hmotnosti měřeného vzorku [17, 41, 42].



Obr. 2.8 Ilustrační uspořádání TG aparatury (překresleno z [17]).

## 2.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Oproti předchozím metodám se infračervená spektroskopie řadí do skupiny nedestruktivních analytických metod [17, 44]. Přesto jsme ale s její pomocí schopni získat vydatné informace o složení a struktuře zkoumaného materiálu. Princip této metody je následující. Pokud na vzorek necháme dopadat infračervené záření, je toto záření vzorkem absorbováno a následně jednotlivými molekulami přeměněno na energii, která způsobí vibraci těchto molekul. Pro měření infračervenou spektroskopií je rozsah vlnových délek rozdělen na blízkou, střední a vzdálenou oblast. Meze těchto oblastí se v literatuře [17, 44, 45] vyjadřují tzv. vlnočtem  $\bar{\nu}$  vyjádřeným v recipročných centimetrech ( $\text{cm}^{-1}$ ). Jedná se o převrácenou hodnotu vlnové délky. Blízká infračervená oblast je dána rozsahem  $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , střední přísluší rozsah  $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$  a vzdálené  $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$ . Výsledkem měření pomocí infračervené spektroskopie je tedy spektrum energie v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření. Naměřená energie se obvykle vyjadřuje jako tzv. transmittance (propustnost) nebo absorbance [17, 33, 45].

Moderní metodou infračervené spektroskopie je tzv. infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). V případě FTIR spektrometrie lze zaznamenávat odezvy materiálu na všech vlnových délkách současně a díky tomu je tato metoda výrazně rychlejší. Základním stavebním kamenem FTIR zařízení je tzv. Michelsonův interferometr [17, 46]. Interferometricky získaný signál je následně pomocí Fourierovy transformace převeden na infračervené spektrum. Dnešní přístroje jsou také schopné samostatně detekovat spektrum pozadí, které následně od změřeného signálu odečtou [17, 33]. My díky tomu můžeme v ideálním případě získat spektrum dané pouze měřeným materiálem.

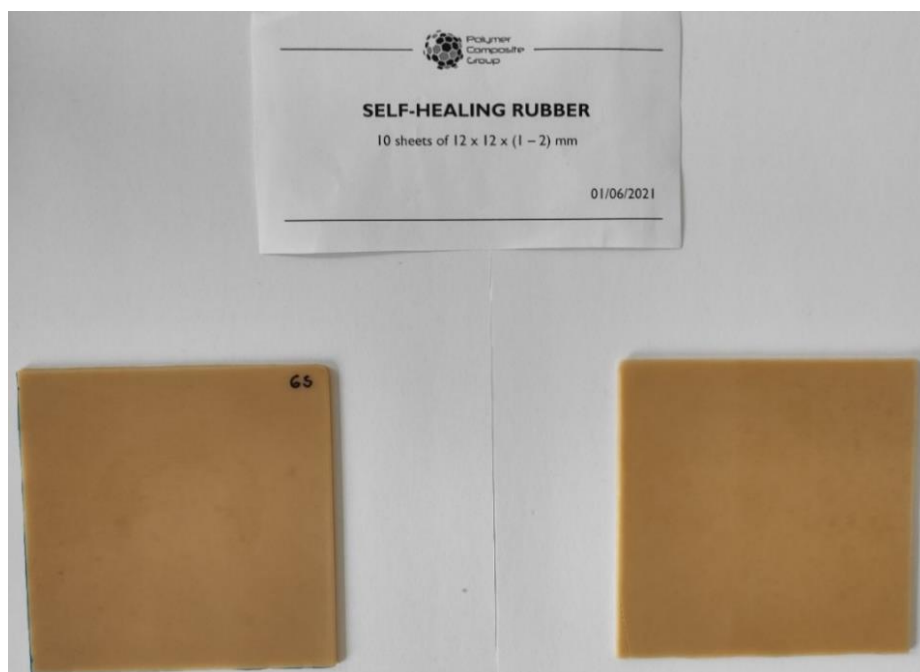
### 3 Popis zkoumaných materiálů a způsobů měření

Tato kapitola diplomové práce zahrnuje definici zkoumaných materiálů, která je následována popisem provedených dílčích experimentů.

#### 3.1 Zkoumané materiály

Měření v rámci experimentální části práce byla provedena na samouzdravující karboxylované nitrilové pryži (XNBR) a na referenční etylen-propylen-dienové pryži (EPDM), která je běžně používána v elektrotechnice jako izolace nízkonapěťových kabelů nebo tepelný izolant kolektorů solárních panelů [47].

Pro dosažení samouzdravujícího efektu je XNBR pryž tvořena iontově zesíťovanými vazbami tvořenými oxidem zinečnatým (ZnO). Jak se lze dočíst v článku [48], iontová interakce mezi skupinou  $Zn^{2+}$  přítomnou v ZnO a COO- skupinou XNBR byla klíčovým faktorem pro přípravu adekvátně zesíťovaného materiálu, jehož klastry se mohou disociovat a se zvýšenou teplotou zpětně znovu asociovat, což zajišťuje samouzdravující schopnost. Předložený elastomer je měkký, vysoce elastický a mechanicky odolný materiál okrové barvy, jehož snímek lze vidět na Obr. 3.1. Přibližné rozměry vzorků byly 120 mm × 120 mm a tloušťka 2,06 mm. Oba materiály byly vyrobeny a dodány ve spolupráci se španělským institutem ICTP (Institute of Polymer Science and Technology), zastoupeným Dr. Marianellou Hernandez Santana.



Obr. 3.1 Předložené vzorky samouzdravujícího elastomeru XNBR.



Referenční vzorky EPDM pryže byly dodány o přibližných rozměrech 120 mm × 120 mm a tloušťce 1,97 mm. Jejich snímek je možné vidět na Obr. 3.2.



Obr. 3.2 Předložené vzorky EPDM pryže.

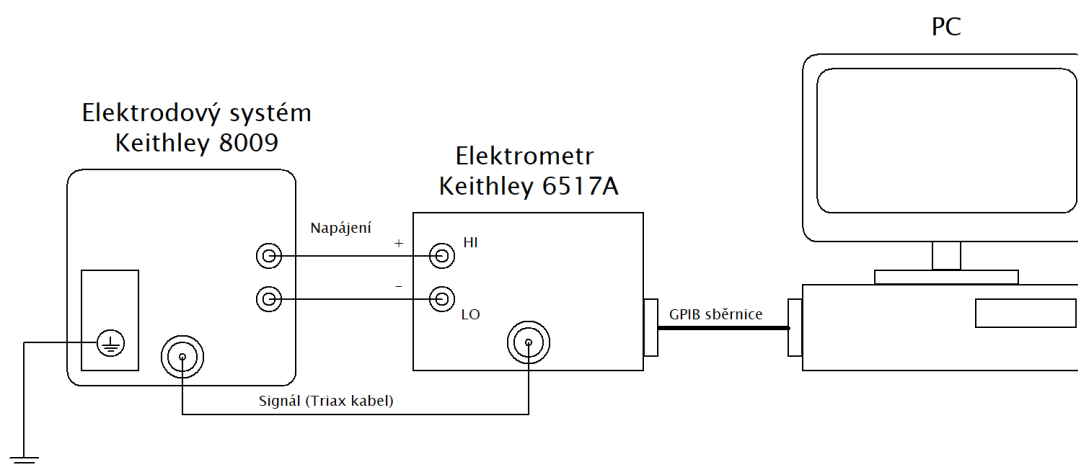
#### 3.2 Měření vnitřní a povrchové rezistivity

Měření vnitřní a povrchové rezistivity zkoumaných materiálů bylo provedeno elektrodovým systémem Keithley 8009 a elektrometrem Keithley 6517A dle podmínek normy ČSN EN 93. Elektrodový systém Keithley 8009 nabízí měření vnitřní a povrchové rezistivity volt-ampérovou metodou, která je v této práci popsána v kapitole 2.1. Před měřením bylo nejprve nutné upravit geometrické rozměry vzorků na 100 mm × 100 mm. Pak bylo potřeba vystavit měřený materiál tzv. kondicionování<sup>4</sup>, viz Obr. A.1 v příloze A. Po vložení do elektrodového systému byly v ovládacím PC zvoleny následující kroky pro nastavení měření vnitřní rezistivity: (i) nejprve byl vzorek po dobu 5 minut vybíjen; (ii) poté byla měřena absorpční křivka přivedením stejnosměrného napětí 500 V po dobu 60 minut a nakonec; (iii) byla měřena resorpční křivka (bez přiloženého napětí) po dobu 2 minut. Pro

---

<sup>4</sup> Kondicionování lze obecně považovat za proces stabilizace vlastností vzorku, díky kterému jsme schopni dosáhnout opakovatelnosti a reprodukovatelnosti měření. V závislosti na povaze určitého vzorku může docházet k výrazným změnám jeho vlastností vůči okolním vlivům (tlak, teplota, vlhkost atd.), a proto je nutné tyto vlivy před samotným měřením eliminovat a stabilizovat měřený vzorek [82, 83]. Z pohledu elektroizolační techniky je kondicionování [33] způsob, kterým jsme schopni odvést z měřeného vzorku elektrický náboj, který by mohl ovlivnit samotné měření vnitřní a povrchové rezistivity. Vzorek je umístěn mezi dva plechy do tzv. zkratovacích knížek po dobu alespoň 24 hodin, kde je vybíjen. Zkratovací knížky jsou tvořeny obvykle měděnými plechy, které jsou připojeny k uzemňovací soustavě. Po správném umístění vzorků je celá knížka nakonec mechanicky zatížena závažím. Při přemísťování vzorků ze zkratovacích knížek do elektrodového systému je nutné provádět tento přesun uzemněným nástrojem.

měření povrchové rezistivity bylo opět nutné vystavit vzorky kondicionování po dobu 24 hodin. Nastavený program pro měření povrchové rezistivity byl následující: (i) vybíjení vzorku po dobu 10 minut; (ii) měření absorpční charakteristiky s přiloženým stejnosměrným napětím 500 V po dobu 1 minuty; (iii) měření resorpční charakteristiky bez přiloženého napětí po dobu 1 minuty. Při obou měřeních se hodnoty měřených proudů v závislosti na čase ukládaly z elektrometru do ovládacího PC přes GPIB sběrnici se vzorkovací periodou 2 s. Výsledné schéma zapojení lze vidět na obrázku Obr. 3.3 a fotografii použité aparatury nabízí fotografie Obr. A.2.

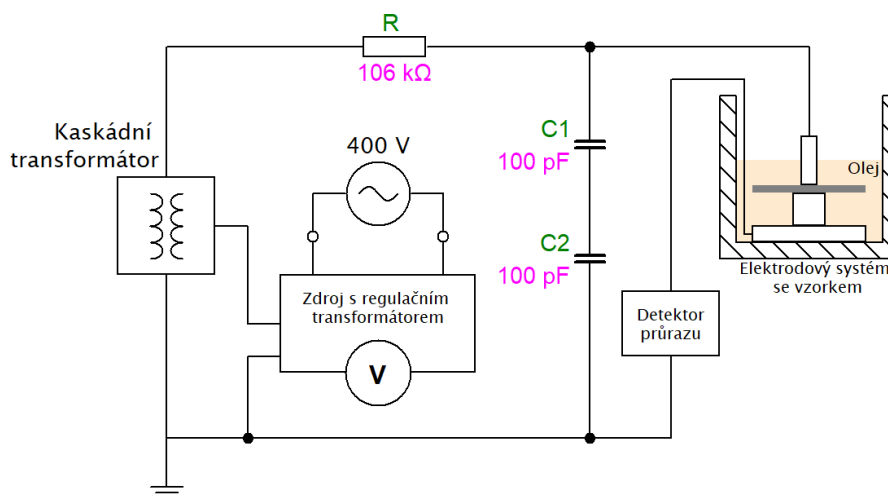


Obr. 3.3 Schéma zapojení přístrojů pro měření vnitřní a povrchové rezistivity.

### 3.3 Měření elektrické pevnosti

Pro měření elektrické pevnosti zkoumaných polymerních materiálů bylo využito následujícího vybavení. Jako vysokonapěťový zdroj byla použita napájecí jednotka LM30 od společnosti HighVolt, dále byl použit regulační transformátor o jmenovitém výstupním napětí 110 kV a jmenovitém výstupním výkonu 10 kVA. Celá měřicí sestava byla ovládána řídicí jednotkou HighVolt, typ SM4. Regulační transformátor se skládal z kaskády dvou válcových olejových transformátorů připojených přes výkonový rezistor a dvojice sériově zapojených uzemněných kondenzátorů k elektroodovému systému. Kapacita jednotlivých kondenzátorů byla 0,1 nF a odpor rezistoru 106 k $\Omega$ . Pro měření vzorků o zvolené velikosti 50 mm  $\times$  50 mm se elektroodový systém skládal z horní (napájené) válcové elektrody o průměru 10 mm a spodní (uzemněné) válcové elektrody se zaoblenými hranami o průměru 20 mm. Pro zamezení vzniku povrchových výbojů na povrchu vzorků byl celý elektroodový systém ponořen v olejové lázni s izolačním olejem Nytro Lyra X, jak lze vidět na fotografii Obr. B.1 v Příloze B. Poslední částí měřicí aparatury byl detektor průrazu, díky kterému řídicí jednotka zobrazila na displeji přesnou hodnotu průrazného napětí. Samotné měření

elektrické pevnosti probíhalo nejprve s rychlostí nárůstu napětí  $500 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  pro tři vzorky XNBR a EPDM o rozměrech  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , přičemž každý vzorek byl proražen na třech různých místech. Následně bylo celé měření zopakováno pro dva vzorky XNBR a EPDM o rozměrech  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  s rychlostí nárůstu napětí  $1000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  a horní válcovou elektrodou o průměru  $20 \text{ mm}$ . Zde byly vzorky vystaveny průrazu na pěti různých místech. Schéma zapojení celé aparatury nabízí obrázek Obr. 3.4.



Obr. 3.4 Schéma zapojení pro měření elektrické pevnosti elektroizolačních materiálů.

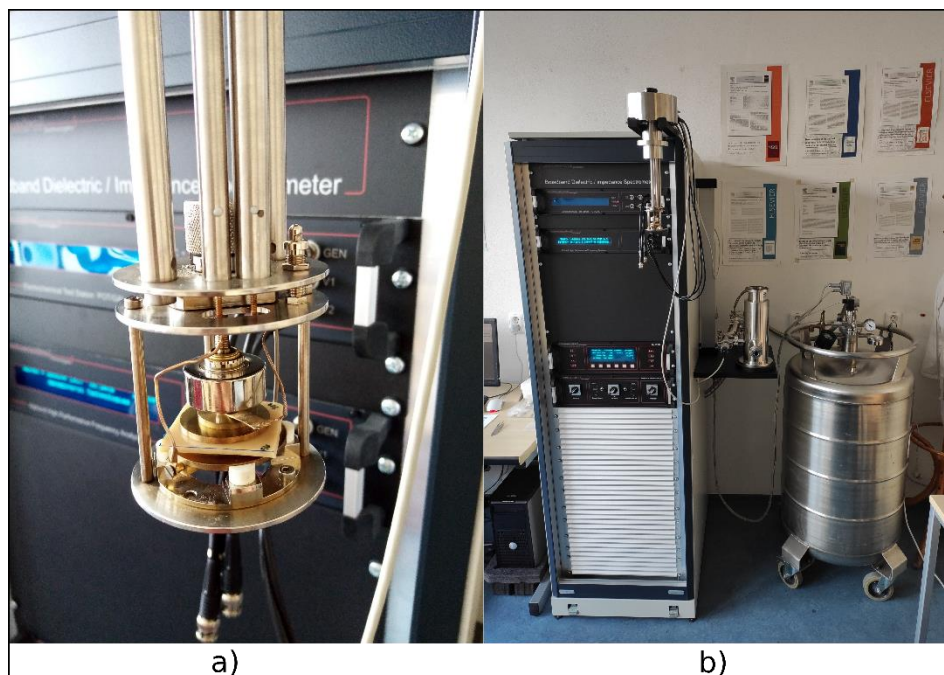
### 3.4 Měření širokopásmovou dielektrickou spektroskopií

Pro BDS analýzu zkoumaných pryžových materiálů bylo nejprve třeba upravit vzorky na rozměry  $35 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ . Po očištění povrchu vzorku byla změřena tloušťka materiálu na pěti místech, která byla následně zprůměrována. Poté s ohledem na zachování čistoty byl měřený vzorek umístěn pomocí pinzety mezi válcové elektrodové nástavce o průměru  $30 \text{ mm}$ . Tato sestava byla následně vložena do elektroodového systému BDS aparatury spolu s nastavením optimálního přítlaku elektrod na vzorek.

V ovládacím softwaru WinDETA bylo nejprve nutné zadat název souboru a jeho umístění. Dále bylo v programu potřeba zadat následující parametry: průměrná tloušťka vzorku, průměr elektrod, kapacita elektroodového systému bez vzorku. V programovém prostředí byl dále nastaven teplotní program v rozsahu  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  až  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  s krokem  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  v režimu „heat-cool“<sup>5</sup>. Požadovaná udržovaná teplota nastavená po skončení měření byla

<sup>5</sup> Výraz „heat-cool“ (příp. heat-cool-heat) označuje v termických analýzách průběh teplotního programu v zadáných mezích počínající ohřevem na maximální zvolenou teplotu, následovaný chlazením zpět na nejnižší zvolenou teplotu. Tímto způsobem lze získat informace například o tepelné historii materiálu nebo vlivu absorbované vlhkosti.

zvolena na 30 °C. Dále byl nastaven frekvenční rozsah měření v intervalu 0,1 Hz – 1 MHz. Použitou aparaturu Novocontrol Alpha-A spolu s detailním snímkem elektrodového systému pro pevné materiály lze vidět na snímku Obr. 3.5.



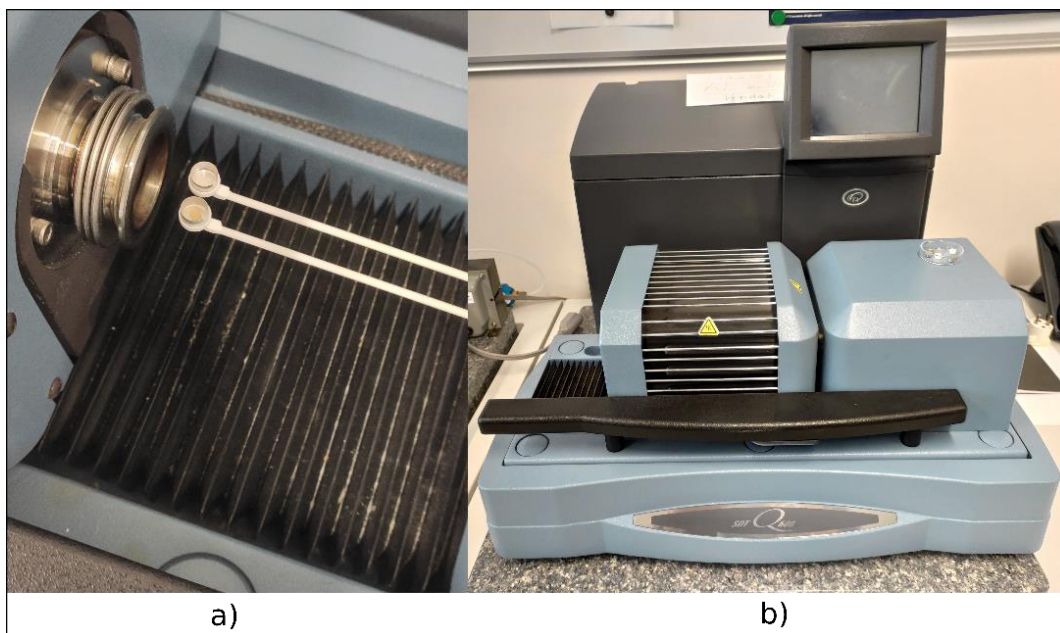
Obr. 3.5 Použitá aparatura Novocontrol Alpha-A pro měření širokopásmové dielektrické spektroskopie: a) detailní snímek elektrodového systému; b) přehledový snímek použité aparatury.

### 3.5 Měření STA analýzou

Termická analýza STA byla vykonána s četností 3 pro oba zkoumané materiály. V prvním kroku analýzy bylo provedeno základní nastavení (tárování) přístroje s prázdnými kelímky pro následné přesné zjištění úbytků hmotnosti jednotlivých vzorků. Tárování je prováděno kvůli určitým výrobním tolerancím kelímků, které nemusí mít přesně stejnou hmotnost. Kelímky byly zvoleny platinové. Následně byly připraveny vzorky EPDM a XNBR s pomocí skalpelu. Tyto vzorky musely mít vhodné rozměry, aby se vešly do kelímku a měly zároveň co nejlepší kontakt se dnem kelímku kvůli co nejlepšímu tepelnému toku do nebo ze vzorku a přesnějšímu měření skutečné teploty termočlánkem umístěným pod kelímkem. Zároveň musely mít vzorky hmotnost co nejpodobnější (cca 9 mg) tak, aby byly výsledné průběhy porovnatelné.

Následně bylo nutné v obslužném programu nastavit parametry analýzy. Přirozeně je předpokládáno, že zkoumané materiály by mohly být používány v běžném vzduchovém prostředí, proto byla pro analýzu vybrána vzduchová atmosféra. Poté byla nastavena rychlost proudění vzduchu na  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a maximální teplota analýzy na  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  s lineárním nárůstem teploty  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Maximální teplota analýzy byla zvolena s ohledem na

předpokládané teploty dekompozice zkoumaných materiálů dle zdrojů [49, 50]. Pro samotnou analýzu bylo využito zařízení SDT Q600 od společnosti TA Instruments, jež je spolu se snímkem měřicích mikrovah s umístěným vzorkem vyobrazené na obrázku Obr. 3.6.

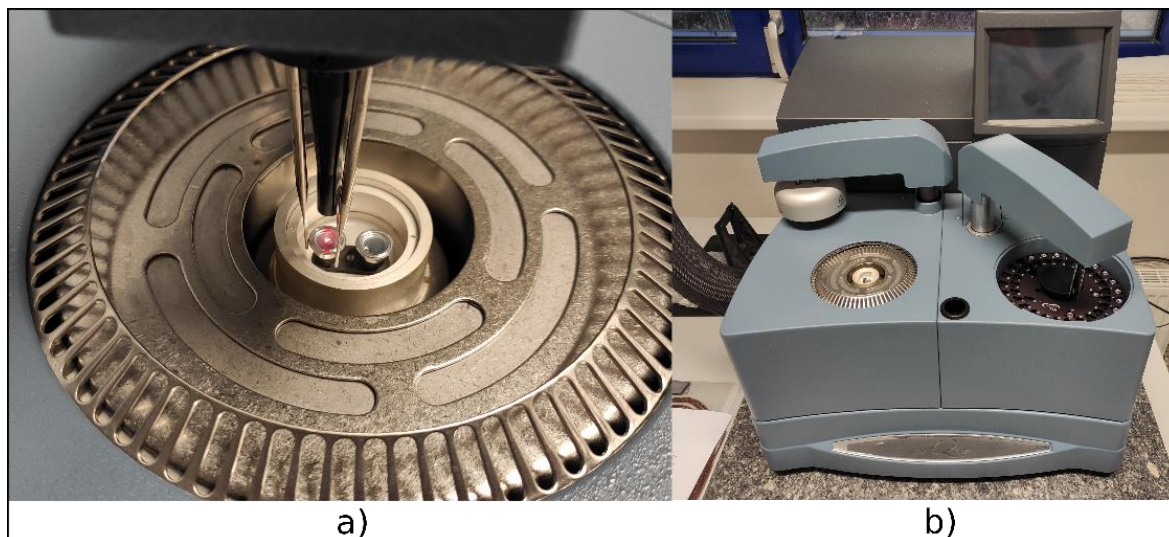


Obr. 3.6 Použitá aparatura SDT Q600 pro měření simultánní termickou analýzou: a) snímek měřicích mikrovah; b) přehledová fotografie aparatury.

### 3.6 Měření DSC analýzou

Pro měření diferenční skenovací kalorimetrií bylo opět nejprve nutné připravit skalpelem vzorky na požadované rozměry, aby se vešly do zvolených hliníkových kelímků. Po navážení prázdného kelímku a vzorku byl vzorek umístěn do kelímku. Pro hermetizaci byla celá tato sestava vložena do ručního lisu. Aby nedošlo k „vystřelení“ víčka během měření, bylo potřeba do něj udělat malou díru. Následně byl vzorek umístěn do automatického podavače vzorků.

Z důvodu předpokládaných nízkých hodnot teplot skelného přechodu (cca  $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro EPDM [51] a cca  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro XNBR [52]), byla pro dosažení dostatečného ochlazení vzorků v ovládacím softwaru nastavena dusíková atmosféra. Výsledný teplotní rozsah byl tedy zvolen od  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  až po  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  s teplotním nárůstem  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . V neposlední řadě byl nastaven průtok plynu zvolené atmosféry na  $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pro zjištění, zda vzorky během prvního ohřevu nezmění své parametry, bylo měření provedeno v režimu opakovaného ohřevu (tzv. „heat-cool-heat“). Měření obou materiálů bylo opět provedeno s četností 3 pro zajištění dostatečné opakovatelnosti za pomoci přístroje DSC Q2000, který lze vidět na obrázku Obr. 3.7.



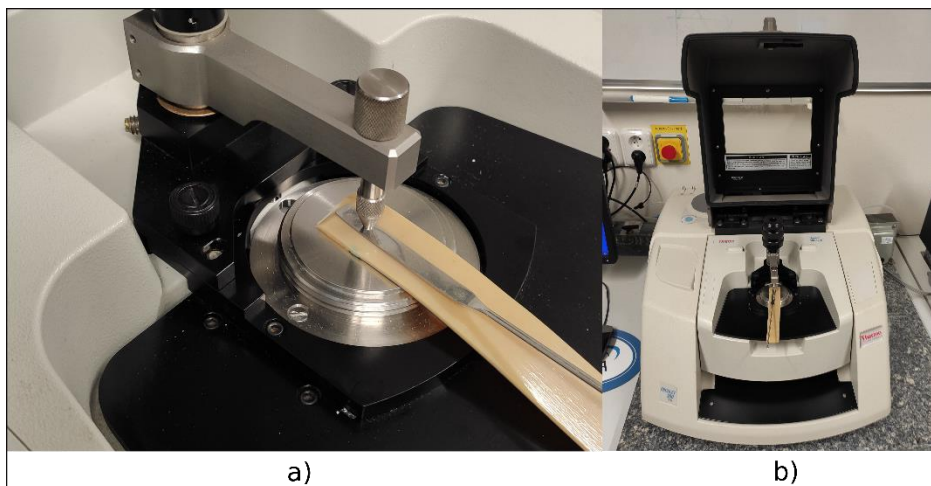
Obr. 3.7 Aparatura pro měření diferenční skenovací kalorimetrií DSC Q2000: a) přístroj vkládá referenční kelímeček a kelímeček se vzorkem do pícky; b) přehledový snímek aparatury.

### 3.7 Měření FTIR spektrometrem

Měření infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací bylo zvoleno primárně pro ověření chemické struktury předložených materiálů. Při měření FTIR analýzou bylo nejprve na základě doporučení zvoleno, že zkoumané vzorky budou měřeny reflektanční metodou ATR<sup>6</sup>, která snímá odražené záření dopadající na vzorek. Pro měření byl zvolen diamantový krystal, který bylo potřeba očistit technickým lihem tak, aby se v naměřeném spektru nevyskytly redundantní píky způsobené nečistotami. Dále bylo v ovládacím softwaru Omnic nutno nasnímat pozadí (snímání proběhlo v 32 krocích, které byly automaticky zprůměrovány), které je následně odečítáno od měřeného průběhu. Díky tomuto bylo zajištěno, že výsledné spektrum odpovídá pouze měřenému materiálu a není ovlivněno okolní atmosférou. Následně byl pomocí momentového utahováku a lopatičky upevněn měřený vzorek do aparatury a bylo spuštěno měření. Upevnění měřeného vzorku spolu s použitým spektrometrem Nicolet 380 nabízí snímek na Obr. 3.8.

---

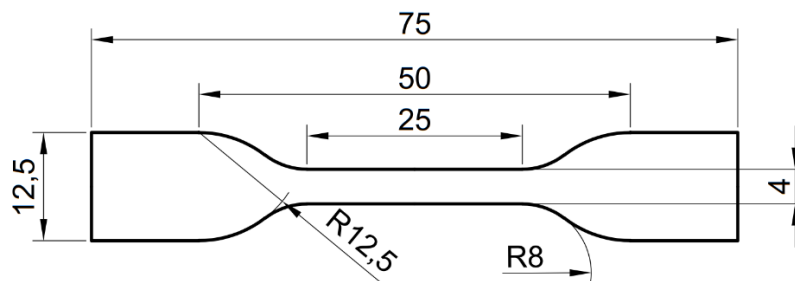
<sup>6</sup> ATR (*Attenuated Total Reflectance*) neboli zeslabená úplná reflektance dle [17] v principu spočívá v násobném úplném odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. ATR je účinnou a rychlou metodu, která vyžaduje minimální požadavky na přípravu vzorku pro analýzu. Technika ATR patří mezi tzv. reflektanční techniky, které měří na základě odrazu.



Obr. 3.8 Snímek aparatury Nicolet 380 použité při analýze pomocí FTIR spektroskopie: a) upevnění vzorku pomocí lopatičky a momentového utahováku k diamantovému krystalu; b) přehledová fotografie aparatury.

### 3.8 Mechanická tahová zkouška

Pro demonstraci mechanických a samouzdravujících vlastností XNBR pryže byla zvolena mechanická tahová zkouška<sup>7</sup> definovaná normou ČSN EN ISO 527-1 [53], která stanovuje testování tahových vlastností plastových materiálů [54]. Před začátkem měření byla nejprve připravena zkušební tělesa v podobě lopatiček o normovaných rozměrech s označením 5A dle normy ČSN EN ISO 527-2 [55]. Jejich rozměry nabízí Obr. 3.9.

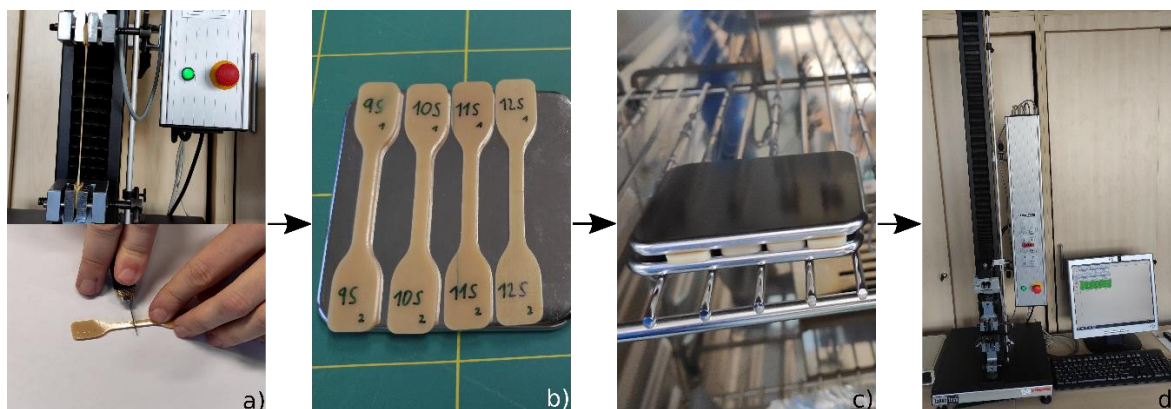


Obr. 3.9 Návrh zkušební vzorku s označením 5A pro tahové zkoušky plastových materiálů (rozměry v mm).

Dále bylo v ovládacím programu nutné zvolit vhodné předpětí a rychlost posuvu s ohledem na elastomerní povahu zkoumaných materiálů. Experimentálně byly zvoleny následující parametry: předpětí o síle 2 N s rychlostí posuvu do předpětí  $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  a dále pak rychlost posuvu  $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  po překročení zvoleného předpětí.

<sup>7</sup> Dle [54, 84] tahové zkoušky poskytují informace o nejzákladnějších mechanických charakteristikách materiálů. Při vystavení materiálu jednoosému namáhání v tahu sledujeme průběh deformace (někdy také vyjadřována jako poměrné prodloužení) v závislosti na normálovém napětí. Výsledkem měření je tzv. deformační křivka, ze které lze určovat pevnostní charakteristiky zkoumaných materiálů. Jedná se například o mez pevnosti, napětí na mezi kluzu, napětí při přetržení nebo modul pružnosti (Youngův modul).

Pro ověření samouzdravujících vlastností XNBR pryže byly zvoleny dva přístupy lišící se způsobem uměle vyvolaného, mechanického poškození vzorků. První přístup spočíval v umístění nedotčeného vzorku do čelistí trhačky a v jeho následovném přetržení v průběhu testu, druhý pak v přeříznutí vzorků ostrým skalpelovým nožem v rovině kolmé na plochu lopatičky. Tímto se lze plynule přesunout k procesu, který byl zvolen pro dosažení samouzdravení zkoumaných materiálů. Po způsobeném poškození byly obě části lopatiček spojeny v co nejmenším čase opět k sobě, aby se do nově vzniklých rovin dostalo minimum nečistot. Následně byly vzorky umístěny mezi dvě kovové desky, které zajišťovaly mírný přítlak. V posledním kroku byla tato sestava umístěna do pece po dobu 3 hodin při teplotě 70 °C. Po vyjmutí z pece a vychladnutí vzorků byla provedena tahová zkouška na zařízení LabTest 3.030, které spolu s výše popsáním postupem měření nabízí obrázek Obr. 3.10. Všechny tyto kroky byly zvoleny na základě článku [56], který se zabývá samouzdravující procedurou obdobného materiálu.



Obr. 3.10 Proces ověření samouzdravujících vlastností XNBR pryže: a) způsobení mechanického poškození; b) umístění vzorků mezi kovové desky; c) umístění vzorků do pece; d) tahová zkouška uzdravených materiálů.



## 4 Dosažené výsledky provedených experimentů

Tato kapitola diplomové práce shrnuje dosažené výsledky analýzy samouzdravujícího materiálu XNBR a referenčního elektroizolačního materiálu EPDM.

### 4.1 Výsledky měření vnitřní a povrchové rezistivity a polarizačních indexů

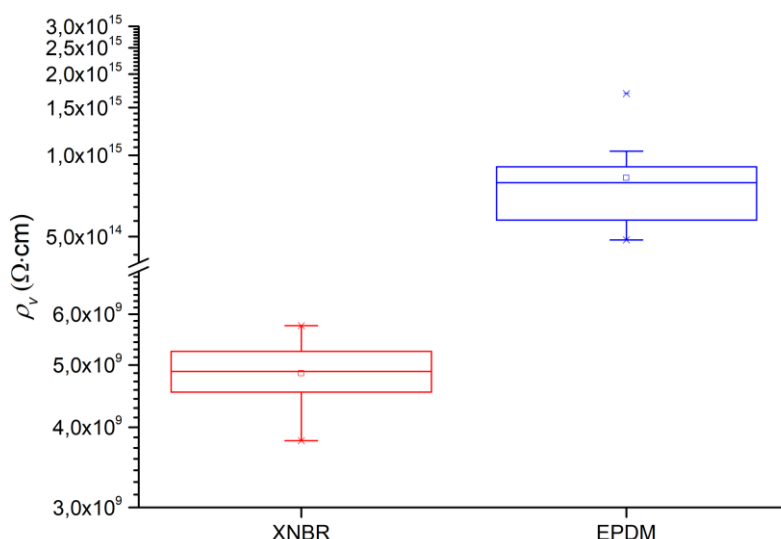
Vnitřní a povrchová rezistivita (zjišťovaná z absorpčních charakteristik) patří mezi základní parametry určované při charakterizaci elektroizolačních materiálů. Samotné měření bylo provedeno na 19 vzorcích XNBR a 19 vzorcích EPDM pryže. Pro výpočet rezistivit bylo nejprve nutné nalézt v manuálu elektrodového systému Keithley Model 8009 vzorec (4.1) pro výpočet vnitřní rezistivity  $\rho_v$ :

$$\rho_v = \frac{22,9 \cdot V}{t_p \cdot I} (\Omega \cdot \text{cm}), \quad (4.1)$$

kde  $V$  je přiložené elektrické napětí,  $t_p$  udává průměrnou tloušťku vzorku v centimetrech a  $I$  je proud procházející vzorkem (v tomto případě proud v šedesáté minutě od připojení napětí). Dále pak vzorec (4.2) nutný pro výpočet povrchové rezistivity  $\rho_p$ :

$$\rho_p = \frac{53,4 \cdot V}{I} (\Omega), \quad (4.2)$$

kde  $V$  je přiložené elektrické napětí a  $I$  je proud procházející vzorkem v šedesáté sekundě po připojení napětí.

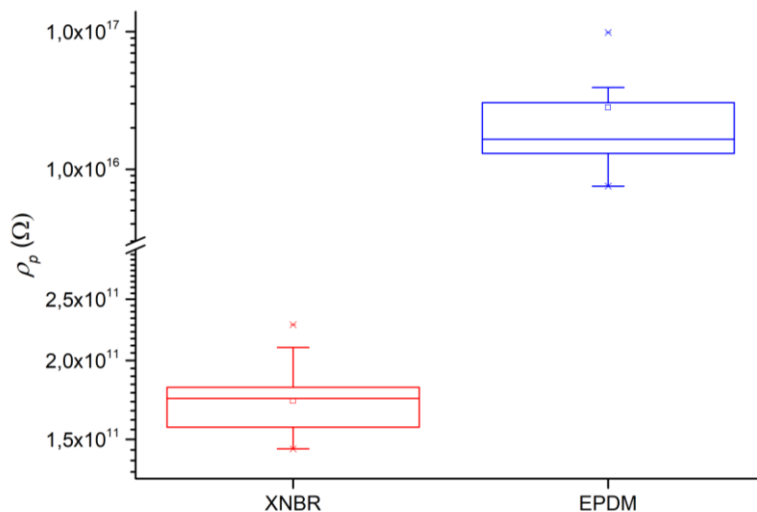


Obr. 4.1 Krabicový graf prezentující naměřené hodnoty vnitřní rezistivity XNBR (vlevo, červená barva) a EPDM pryže (vpravo, modrá barva).

Jak lze vidět z krabicového grafu na obrázku Obr. 4.1, který zobrazuje statistické rozložení dat naměřených vnitřních rezistivit zkoumaných materiálů, samouzdravující

polymer XNBR nevykazuje hodnoty rezistivit porovnatelné s konvenčními elektroizolačními materiály, viz Tab. 4.2 níže.

Naopak materiál EPDM vykazuje přibližně o pět řádů vyšší jak vnitřní, tak povrchovou rezistivitu. Krabicové grafy popisující naměřené hodnoty povrchových rezistivit zkoumaných pryží je možné vidět na obrázku Obr. 4.2.



Obr. 4.2 Krabicový graf prezentující naměřené hodnoty povrchových rezistivit XNBR (vlevo, červená barva) a EPDM pryže (vpravo, modrá barva).

Dalšími parametry zkoumanými u elektroizolačních materiálů jsou polarizační indexy. V praxi je rozlišován tzv.: (i) jednodominutový  $p_{i1}$  a (ii) desetiminutový<sup>8</sup>  $p_{i10}$  polarizační index [17]. Polarizační indexy používáme pro popis časové proměnnosti absorpčního proudu, kdy  $p_{i1}$  je dán vztahem (4.3):

$$p_{i1} = \frac{i_{15}}{i_{60}} (-), \quad (4.3)$$

kde  $i_{15}$  a  $i_{60}$  jsou absorpční proudy v patnácté a šedesáté minutě od přiložení elektrického napětí. Desetiminutový polarizační index  $p_{i10}$  je dán vztahem (4.4):

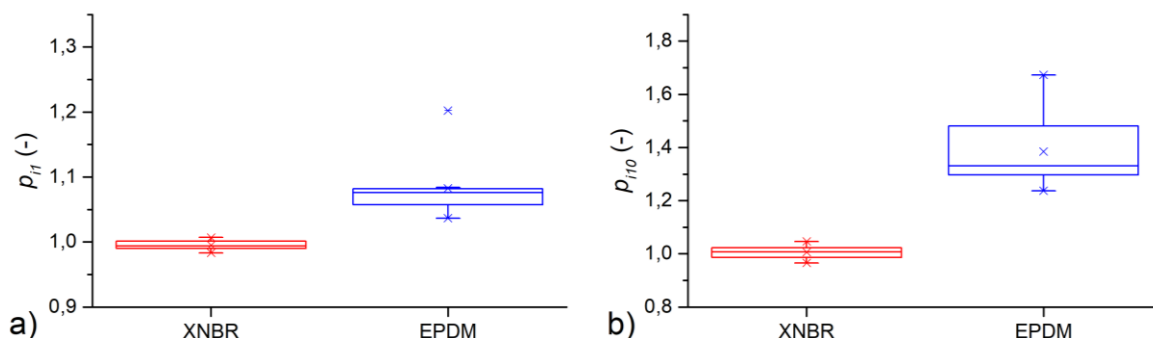
$$p_{i10} = \frac{i_{60}}{i_{600}} (-), \quad (4.4)$$

kde  $i_{60}$  a  $i_{600}$  jsou absorpční proudy v šedesáté a šestisté sekundě od přiložení elektrického napětí.

Z porovnání polarizačních indexů zkoumaných materiálů v krabicových grafech na obrázku Obr. 4.3 je vidět, že hodnoty minutového i desetiminutového indexu pro XNBR se

<sup>8</sup> S desetiminutovými polarizačními indexy se lze setkat zejména při diagnostice elektroizolačních systémů elektrických strojů [27].

blíží jedné. Příčinou takto nízkých hodnot je fakt, že absorpční proud procházející XNBR neměl očekávaný klesající exponenciální charakter (viz časový průběh absorpčních proudů zkoumaných pryží, graf na Obr. A.3 v Příloze A), ale v průběhu měření, v některých případech po připojení napětí, krátkou dobu i mírně stoupal. Se vzrůstajícím časem od okamžiku připojení napětí se dá jeho pokles charakterizovat spíše jako lineární. To lze přisoudit polárním vlastnostem daného materiálu, díky kterým dosahuje samouzdravujících vlastností.



Obr. 4.3 Krabicový graf zobrazující porovnání polarizačních indexů: a)  $p_{11}$ ; b)  $p_{110}$ .

Pro dokreslení celé situace je možné ještě zmínit tabulku Tab. 4.1, která detailněji shrnuje výše popsané parametry spolu s vyhodnocením základních statistických údajů.

Tab. 4.1 Souhrnná tabulka se základním statistickým vyhodnocením zkoumaných parametrů.

	XNBR			
	$\rho_v$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_p$ ( $\Omega$ )	$p_{11}$ (-)	$p_{110}$ (-)
Průměr	$4,85 \cdot 10^9$	$1,73 \cdot 10^{11}$	0,99	1,01
Směrodatná odchylka	$5,12 \cdot 10^8$	$2,01 \cdot 10^{10}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
Variační koeficient (%)	10,56	11,66	0,69	2,13

	EPDM			
	$\rho_v$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_p$ ( $\Omega$ )	$p_{11}$ (-)	$p_{110}$ (-)
Průměr	$8,24 \cdot 10^{14}$	$2,32 \cdot 10^{16}$	1,08	1,38
Směrodatná odchylka	$3,00 \cdot 10^{14}$	$3,13 \cdot 10^{16}$	$3,78 \cdot 10^{-2}$	0,12
Variační koeficient (%)	36,36	135,00	3,49	8,43

Přehled vybraných polymerních materiálů z pohledu vnitřní rezistivity nabízí tabulka Tab. 4.2. Lze si povšimnout, že nízká hodnota vnitřní rezistivity XNBR je dána, kromě silně polárních reverzibilních chemických vazeb, také svým základním materiálem NBR, který dle zdroje [57] vykazuje hodnotu rezistivity pouze  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Tab. 4.2 Přehled vnitřních rezistivit vybraných polymerních materiálů, mezi kterými jsou pro porovnání zařazeny i materiály zkoumané v této práci [57, 58].

Polymer	Zkratka	$\rho_v$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
Nízkohustotní polyethylen	PE-LD	$>10^{17}$
Polyamid 6	PA-6	$10^{15}-10^{14}$
Epoxidová pryskyřice	EP	$>10^{14}$
<b>Etylen-propylen-dienová pryž</b>	<b>EPDM</b>	<b><math>8,24 \cdot 10^{14}</math></b>
Měkčený polyvinylchlorid	PVC-P	$>10^{11}$
Přírodní kaučuk	NR	$10^9-10^{11}$
Etylen-propylen-dienová pryž	EPDM	$10^{10}$
<b>Karboxylovaná nitrilová pryž</b>	<b>XNBR</b>	<b><math>4,85 \cdot 10^9</math></b>
Butadien-akrilonitrilová pryž	NBR	$10^4$

## 4.2 Výsledky měření elektrické pevnosti

Elektrická pevnost je dalším ze základních parametrů, který je potřeba uvažovat při klasifikování elektroizolačních materiálů. Aparaturou popsanou v kapitole 3.3 bylo změřeno průrazné napětí jednotlivých vzorků. Pro přepočítání na elektrickou pevnost bylo využito vztahu (4.5):

$$E_p = \frac{U_p}{d} \text{ (V} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}, \quad (4.5)$$

kde  $U_p$  je elektrické napětí, při kterém došlo k průrazu vzorku, a  $d$  je jeho tloušťka.

Zjištěné hodnoty elektrických pevností shrnuje tabulka Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Tabulka shrnující hodnoty elektrické pevnosti pro zkoumané materiály.

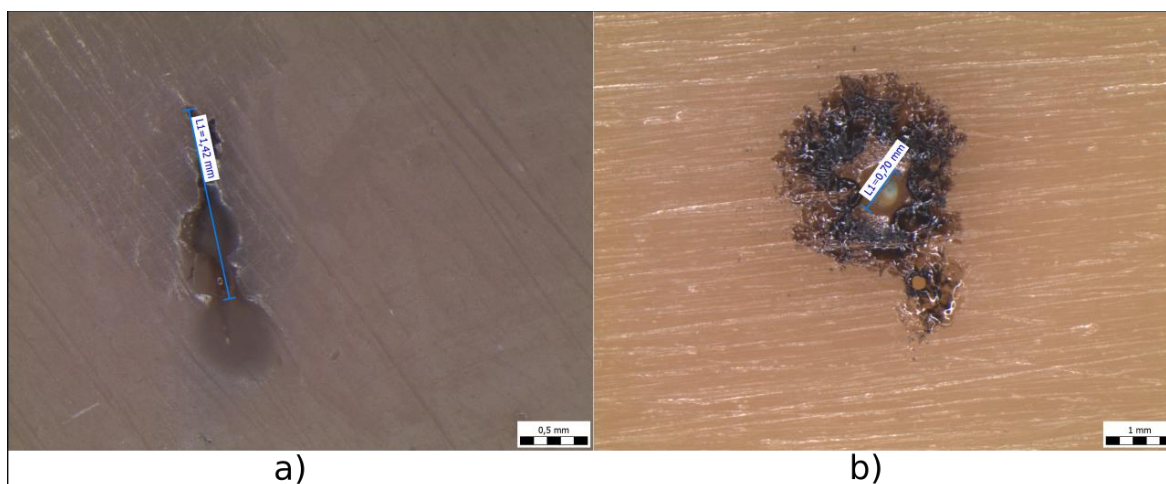
	50 mm × 50 mm; 0,5 kV·s <sup>-1</sup>		100 mm × 100 mm; 1,0 kV·s <sup>-1</sup>	
	<b>XNBR</b>	<b>EPDM</b>	<b>XNBR</b>	<b>EPDM</b>
	$E_p$ (kV·mm <sup>-1</sup> )	$E_p$ (kV·mm <sup>-1</sup> )	$E_p$ (kV·mm <sup>-1</sup> )	$E_p$ (kV·mm <sup>-1</sup> )
Průměr	10,87	15,85	12,41	23,29
Směrodatná odchylka	$5,37 \cdot 10^{-2}$	0,22	$1,11 \cdot 10^{-2}$	0,48
Variační koeficient (%)	0,49	1,40	$8,97 \cdot 10^{-2}$	2,04

Pro porovnání elektroizolačních vlastností s vybranými běžně používanými izolanty je zobrazena tabulka Tab. 4.4.

Tab. 4.4 Porovnání hodnot elektrických pevností vybraných elektroizolantů [58–62].

Polymer	Zkratka	$E_p$ (kV·mm <sup>-1</sup> )
Polyamid 6	PA-6	65
Nízkohustotní polyethylen	PE-LD	42
Měkčený polyvinylchlorid	PVC-P	30-40
Epoxidová pryskyřice	EP	20-40
<b>Etylen-propylen-dienová pryž</b>	<b>EPDM</b>	<b>23</b>
Přírodní kaučuk	NR	12-22
Etylen-propylen-dienová pryž	EPDM	16-22
<b>Karboxylovaná nitrilová pryž</b>	<b>XNBR</b>	<b>12</b>
Polychloroprenový kaučuk (neopren)	CR	12
Vzduch		3,2

Po měření elektrické pevnosti byly vzorky obou materiálů očištěny od oleje a následně pozorovány pod mikroskopem, viz obrázek Obr. 4.4.

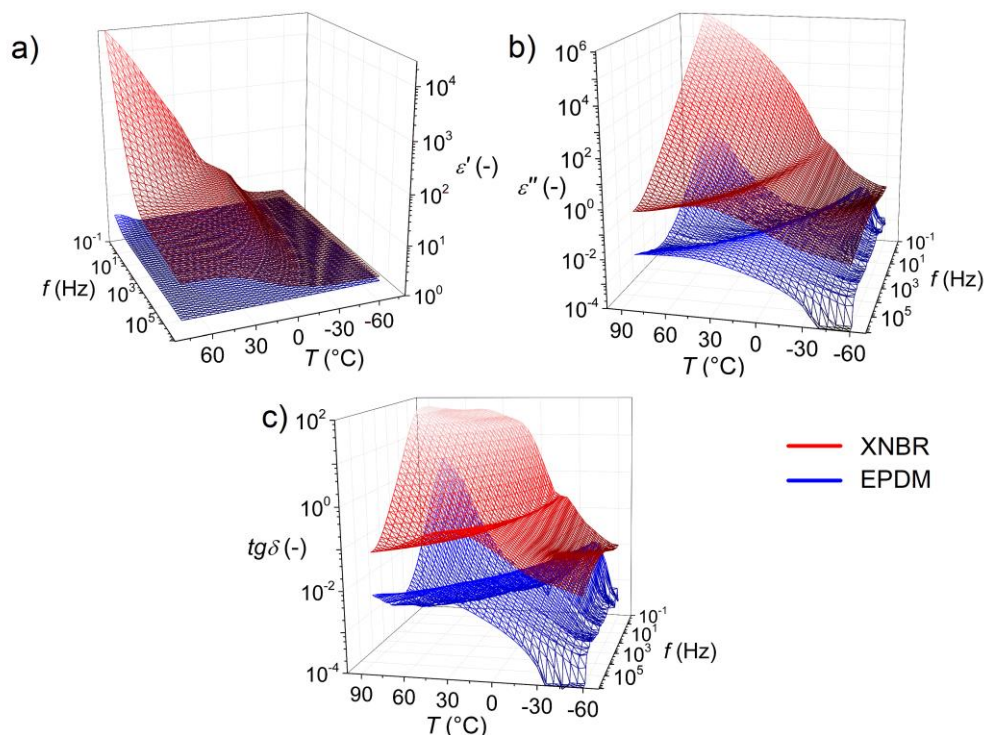


Obr. 4.4 Detailní mikroskopové snímky míst poškozených elektrickým průrazem: a) EPDM pryž; b) XNBR pryž.

Z obrázku výše je patrné značné poškození vzorků vlivem elektrického průrazu. Tmavší oblasti kolem poškozeného místa ukazují, že v blízkosti elektrod došlo při průrazu k tavení materiálu, tudíž se jednalo o tzv. elektrotepelný průraz. Dále si lze všimnout, že přiložené napětí způsobilo takové zatížení materiálu, které vedlo k jeho vznícení v oblasti kontaktu s elektrodou (viz černá oblast na snímku Obr. 4.4 b)). Při sledování průběhu zkoušky byl nejprve pozorován výboj, následovaný výrazným zahřátím materiálu, které vedlo ke krátkodobému vznícení. Další mikroskopové snímky elektrických průrazů lze vidět v Příloze B na Obr. B.2, Obr. B.3 a Obr. B.4.

### 4.3 Výsledky měření BDS

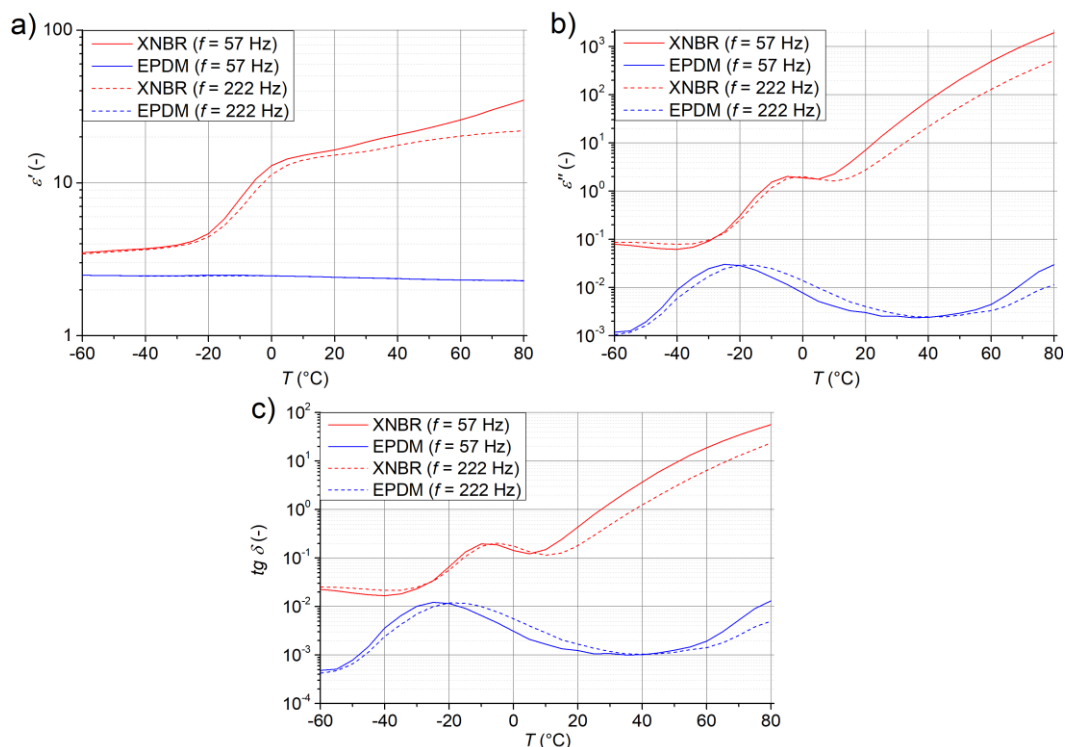
BDS je velmi užitečným pomocníkem pro komplexní analýzu dielektrických vlastností v závislosti na teplotě a frekvenci v elektroizolační technice. Při měření materiálů zkoumaných v této práci metodou BDS lze nejprve nabídnout pohled na 3D průběhy vybraných dielektrických parametrů vyobrazených na Obr. 4.5. Jedná se o teplotně-frekvenční průběhy, díky kterým můžeme velmi přehledným způsobem získat informace o chování materiálu. Z průběhu  $\varepsilon'$  je možné vyvodit závěr, že zejména při vyšších teplotách a nižších frekvencích vykazuje XNBR pryž výrazně vyšší kapacitní charakter (míru schopnosti akumulovat elektrický náboj) než EPDM. Grafy  $\varepsilon''$  a  $\text{tg } \delta$  popisující míru dielektrických ztrát nám říkají, že XNBR oproti EPDM pryži opět vykazuje horší parametry, a to přibližně o dva řády v celém měřeném rozsahu. Dále si na těchto průbězích lze všimnout výrazného polarizačního přechodu, který bude podrobněji rozebrán v následujícím textu.



Obr. 4.5 Teplotně-frekvenční závislosti vybraných dielektrických parametrů získané metodou BDS: a) reálná složka komplexní relativní permitivity  $\varepsilon^*$ ; b) imaginární složka komplexní relativní permitivity  $\varepsilon^*$ ; c) ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$ .

Na grafech na Obr. 4.6 lze vidět teplotní závislosti zkoumaných dielektrických parametrů pro dvě různé frekvence. Pro všechny parametry je možné obecně říci, že se zvyšující se frekvencí dochází k posunu charakteristických přechodů směrem k vyšším teplotám. Dále se dá konstatovat, že přibližně od teploty  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  dochází ke strmému nárůstu všech zkoumaných parametrů XNBR pryže. Tento nárůst lze přisoudit skelnému přechodu, od kterého, u těchto řídkce zesíťovaných elastomerů, dochází ke kaučukovité pružnosti, která je

způsobena zvýšenou pohyblivostí makromolekul spojenou s poklesem mezimolekulárních sil.



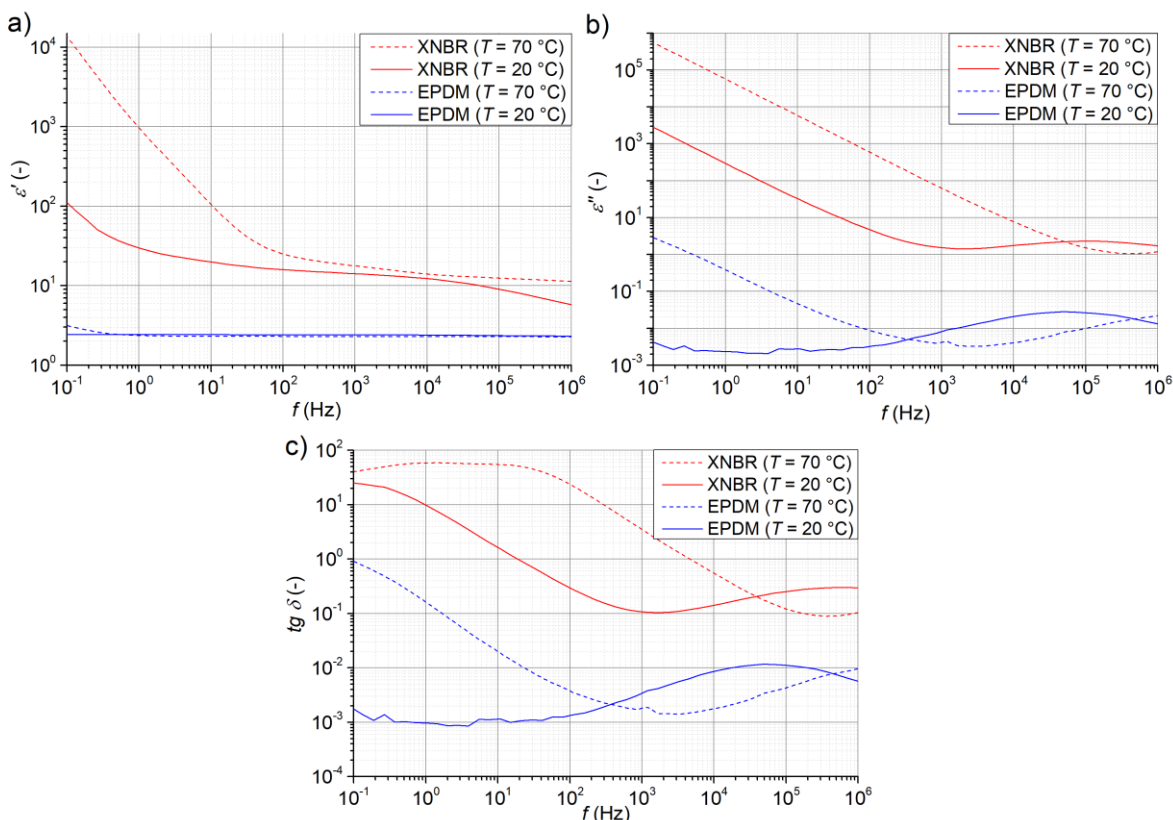
Obr. 4.6 Teplotní závislosti vybraných dielektrických parametrů zkoumaných materiálů při kmitočtech 57 Hz a 222 Hz: a) reálná složka komplexní relativní permitivity  $\epsilon'$ ; b) imaginární složka komplexní relativní permitivity  $\epsilon''$ ; c) ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$ .

Po překročení skelného přechodu přejde materiál do kaučkovitého stavu, ve kterém dochází k vyšší akumulaci elektrického náboje, díky vyšší poddajnosti molekul. Zjištěná teplota, při které zde dochází ke změně zkoumaných parametrů, koresponduje s články [63, 64] zabývajícími se obdobnými materiály a DSC analýzou provedenou v jedné z dalších kapitol této práce. Pro EPDM pryž se parametr  $\epsilon'$  mění jen velmi nepatrně. Naopak u průběhů  $\epsilon''$  a  $\text{tg } \delta$  je možné vidět od teploty cca -55  $^{\circ}\text{C}$  výrazný přechod, který opět souvisí se skelným přechodem daného materiálu. Výsledky DSC analýzy vyhodnocené v kapitole 4.5 a literatura [51, 65] potvrzují toto tvrzení. V neposlední řadě ještě věnujme pozornost relaxačním píkům, které jsou viditelné zejména v průbězích  $\epsilon''$  a  $\text{tg } \delta$ . Dle článku [66] se zde jedná o tzv.  $\alpha$  – přechod<sup>9</sup>, který souvisí s pohybem řetězcových segmentů polymeru.

<sup>9</sup>  $\alpha$  – přechod je jedním ze sekundárních přechodů, které jsou obvykle označovány písmeny řecké abecedy. Tyto přechody mohou být způsobeny interakcemi a pohyby ve struktuře polymerů, kdy příkladem mohou být torzní kroucení krystalických částí nebo rotace podél osy řetězce [17, 66]. Samotný  $\alpha$  – přechod vyjadřuje to samé co skelný přechod a dle [17] je spojen s kooperativním rotačním pohybem podél hlavního řetězce polymeru.

Dále se lze dozvědět, že přítomnost ZnO v XNBR pryži způsobuje posun tohoto píku směrem k vyšším teplotám, což reflektují níže vyobrazené průběhy.

Dále byly v rámci BDS zkoumány frekvenční závislosti předložených materiálů. Jejich průběhy pro dvě různé teploty lze vidět na obrázku Obr. 4.7.



Obr. 4.7 Frekvenční závislosti vybraných dielektrických parametrů zkoumaných materiálů při teplotách 20 °C a 70 °C: a) reálná složka komplexní relativní permitivity  $\varepsilon'$ ; b) imaginární složka komplexní relativní permitivity  $\varepsilon''$ ; c) ztrátový činitel  $\text{tg } \delta$ .

Reálná část komplexní relativní permitivity EPDM je v celém měřeném frekvenčním spektru konstantní. Nicméně pro materiál XNBR dochází pod  $f = 10^1$  Hz ke strmému nárůstu permitivity, jenž je způsoben polarizacemi prostorového náboje (polarizace typu Maxwell-Wanger), které se vyskytují při frekvencích pod  $10^1$  Hz [67]. Z průběhů popisujících míru dielektrických ztrát v materiálu je možné vyzorovat opět přechod  $\alpha$  nacházející se v oblasti nízkých frekvencí spolu s  $\beta$  – přechodem nacházejícím se v oblasti  $10^5$  Hz. Studie [66] zabývající se molekulární dynamikou XNBR pryže a publikace [17] definují, že k  $\beta$  – přechodu dochází při nízkých teplotách a je popisován jako kooperativní pohyb pružné části polymerního řetězce na krátké vzdálenosti. Při pohledu na posun relaxačních píků vlivem zvýšené teploty směrem k vyšším frekvencím lze určit závěr, že se jedná o tepelně aktivované procesy.



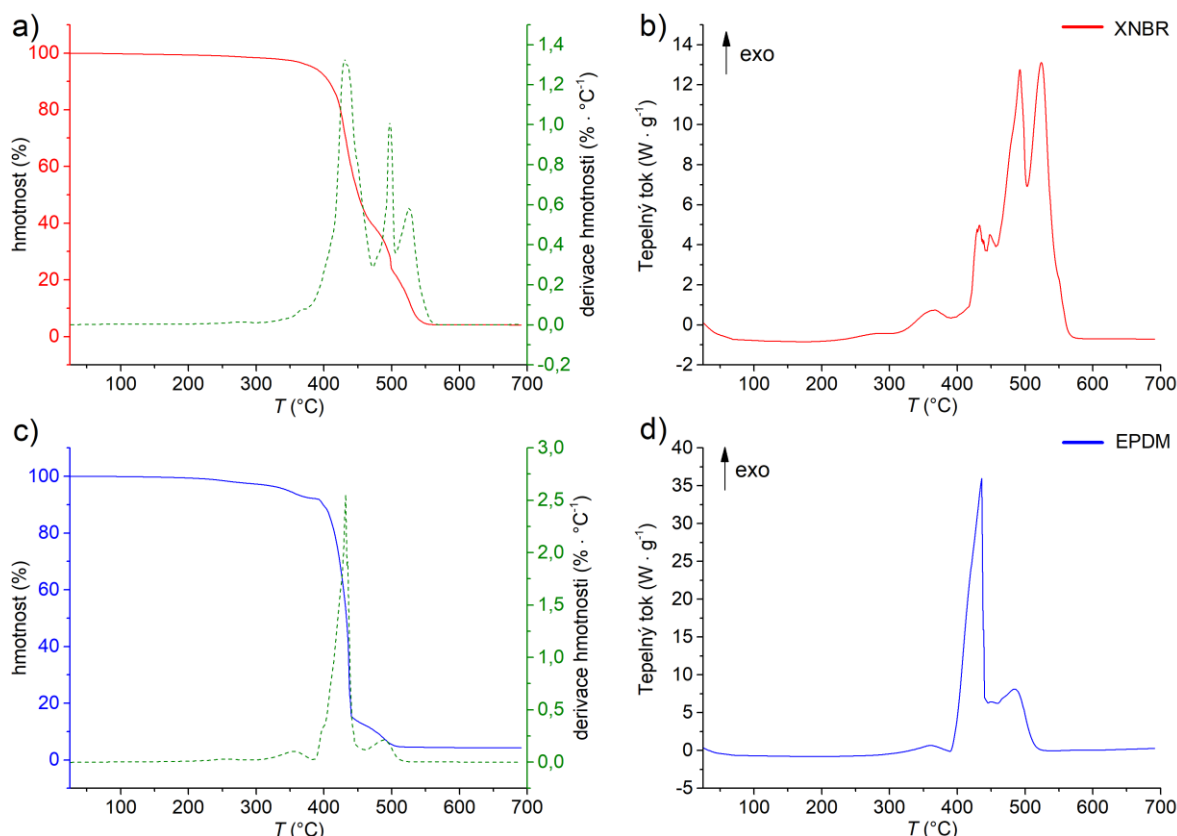
Porovnání ztrátového činitele  $tg \delta$  EPDM a XNBR pryže s vybranými polymerními materiály při frekvenci  $f = 50$  Hz a pokojové teplotě nabízí tabulka Tab. 4.5.

Tab. 4.5 Porovnání ztrátového činitele  $tg \delta$  s vybranými polymerními materiály [57, 58].

Polymer	Zkratka	$tg \delta \cdot 10^{-4}$ (-)
Nízkohustotní polyethylen	PE-LD	1,5
Polypropylen	PP	2,4
<b>Etylen-propylen-dienová pryž</b>	<b>EPDM</b>	<b>12,5</b>
Polyamid 6	PA-6	75
Epoxidové pryskyřice	EP	100
Silikonové kaučuky	Q	>200
<b>Karboxylovaná nitrilová pryž</b>	<b>XNBR</b>	<b>4370</b>

#### 4.4 Výsledky měření STA analýzy

Měření metodou STA bylo provedeno za účelem zjištění termické a oxidační stability zkoumaných pryžových materiálů. Grafické průběhy na obrázku Obr. 4.8 reprezentují zprůměrované hodnoty provedených měření metodou STA.



Obr. 4.8 Naměřené termogramy zkoumaných pryží: a) termogravimetrická křivka XNBR; b) DSC křivka XNBR; c) termogravimetrická křivka EPDM; d) DSC křivka EPDM.

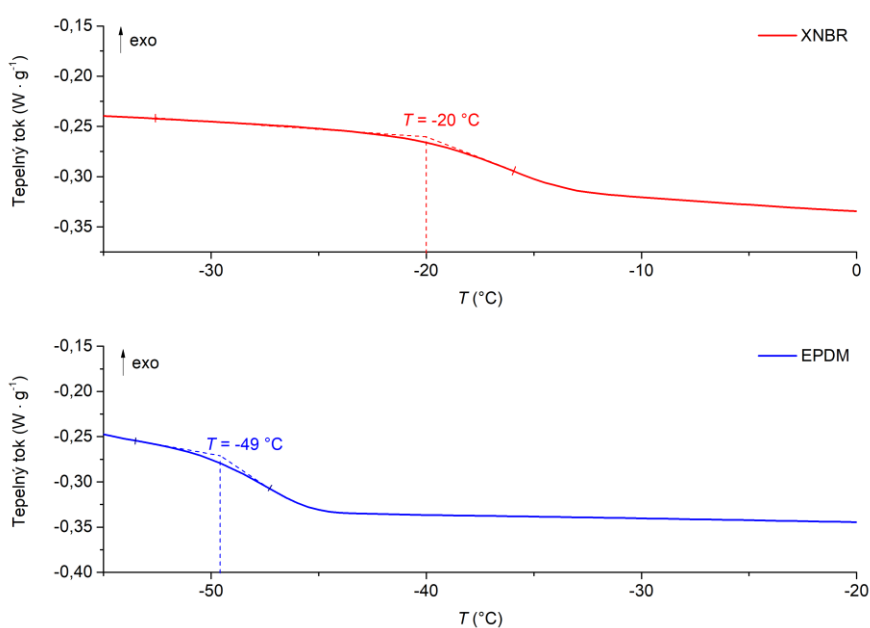
U XNBR pryže si můžeme všimnout prvního velkého úbytku hmotnosti (cca o 55 %) v teplotním rozsahu 350 °C až 440 °C, se kterým souvisí i první viditelná exotermní reakce.

Tato fáze, dle [49, 68], s největší pravděpodobností souvisí s dekompozicí samotné polymerní struktury XNBR. Dva exotermní píky při teplotách 487 °C a 520 °C s úbytkem hmotnosti 41 % charakterizují hlavní proces rozkladu, při kterém dochází k postupnému zuhelnění dekomponované polymerní struktury [52, 68]. Po skončení degradačních procesů zbyly v kelímku přibližně 4 % hmotnosti v podobě jemného prášku oxidu zinečnatého.

Jednotlivé stupně degradace EPDM pryže lze charakterizovat ve dvou stádiích. První stádium rozkladu nastalo v teplotním rozsahu 340 °C až 470 °C s úbytkem hmotnosti cca 85 %, který odpovídá nejvýraznějšímu exotermnímu píku. Dle [69] zde stojí za rozkladem segmenty přírodního kaučuku obsažené v EPDM pryži. Druhé stádium rozkladu v teplotním rozsahu 440 °C až 500 °C s hmotnostním úbytkem 10 %, kterému náleží menší exotermní pík, odpovídá dekompozici zesíťovaného EPDM spolu s postupným rozkladem zbylých složek po první fázi degradace [69]. Po zuhelnatění zbylo v kelímku přibližně 5 % hmotnosti v podobě sazí.

#### 4.5 Výsledky měření DSC analýzy

Ve zvoleném teplotním rozsahu DSC analýzy se pro oba materiály objevil pouze jeden charakteristický jev, který je zobrazený na obrázku Obr. 4.9. Jedná se o pokles základní linie, který je spojený se změnou tepelné kapacity vzorků. V tomto případě je jev spojený se skelným přechodem. Pro oba materiály byla teplota skelného přechodu vyhodnocována z on-set teploty poklesu základní linie. XNBR tedy vykazuje skelný přechod při teplotě -20 °C a EPDM při teplotě -49 °C.



Obr. 4.9 Získané průběhy DSC analýzy.

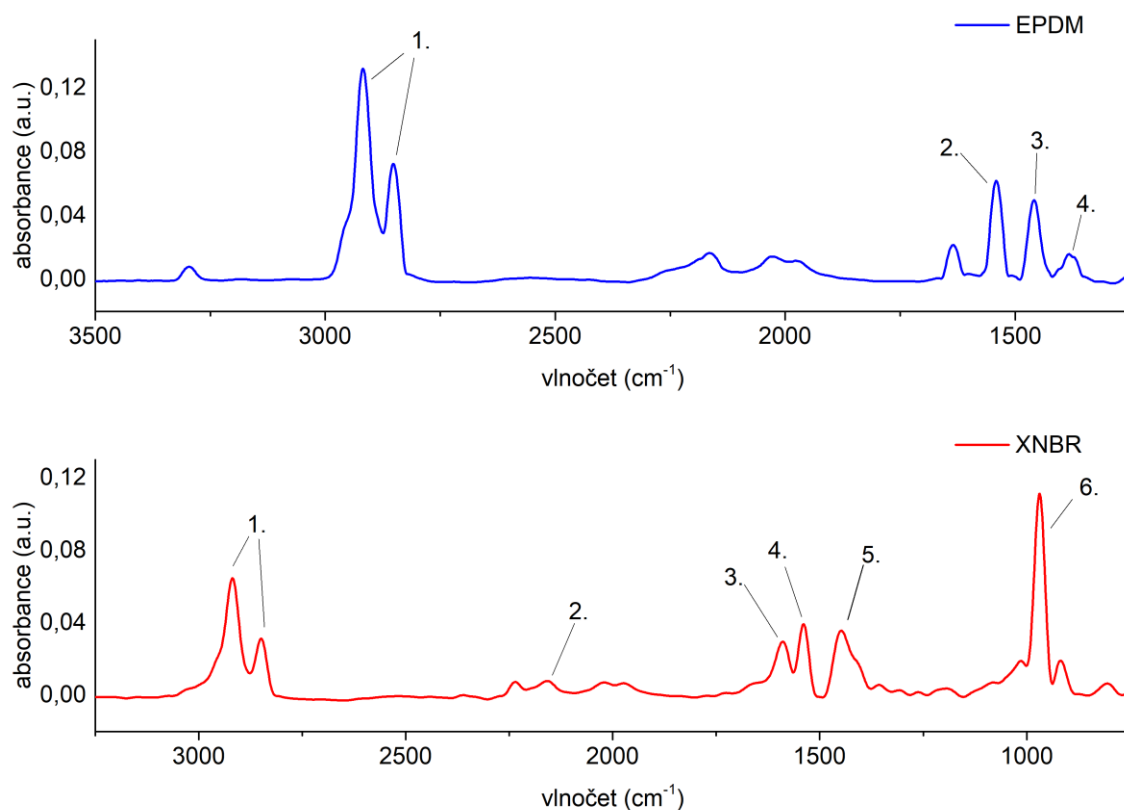
K porovnání získaných hodnot skelného přechodu zkoumaných materiálů s vybranými běžně dostupnými polymery slouží tabulka Tab. 4.6.

Tab. 4.6 Přehled získaných hodnot skelného přechodu spolu s vybranými polymerními materiály [70].

Polymer	Zkratka	$T_g$ (°C)
Polyamid 6	PA-6	60
Polypropylen	PP	-15
<b>Karboxylovaná nitrilová pryž</b>	<b>XNBR</b>	<b>-20</b>
<b>Etylen-propylen-dienová pryž</b>	<b>EPDM</b>	<b>-49</b>
Butadien-styrenová pryž	SBR	-50
Přírodní kaučuk	NR	-70
Silikonový kaučuk	Q	-85
Polyethylen nízkohustotní	PE-LD	-120

#### 4.6 Výsledky měření FTIR analýzy

Výsledky měření infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací s četností 6 pro každý materiál lze interpretovat v podobě zprůměrovaných absorpčních spekter, která jsou uvedena na Obr. 4.10.



Obr. 4.10 Absorpční spektra EPDM a XNBR pryže s vyznačením vyhodnocených vibračních pásů.

V grafech jsou dále vyznačeny charakteristické píky reprezentující molekulové vibrace v materiálu. Pro přehlednost jsou vrcholy, u kterých se studiem literatury podařilo nalézt

chemickou povahu vazby, očíslovány a shrnuty v tabulkách Tab. 4.7 a Tab. 4.8. FTIR analýzou bylo tímto ověřeno chemické složení zkoumaných materiálů. Samotná shoda jejich chemického složení s dostupnými materiálovými knihovnami je diskutována v kapitole 4.8.

Tab. 4.7 Význačné molekulové vibrace materiálu EPDM [71, 72].

	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Typ molekulové vibrace
1.	2900; 2800	Deformační vibrace -CH
2.	1700	Vibrace C=C skupiny
3.	1400	Valenční vibrace -CH <sub>2</sub> skupiny
4.	1300	Valenční vibrace -CH <sub>3</sub> skupiny

Tab. 4.8 Význačné molekulové vibrace materiálu XNBR [48, 73, 75].

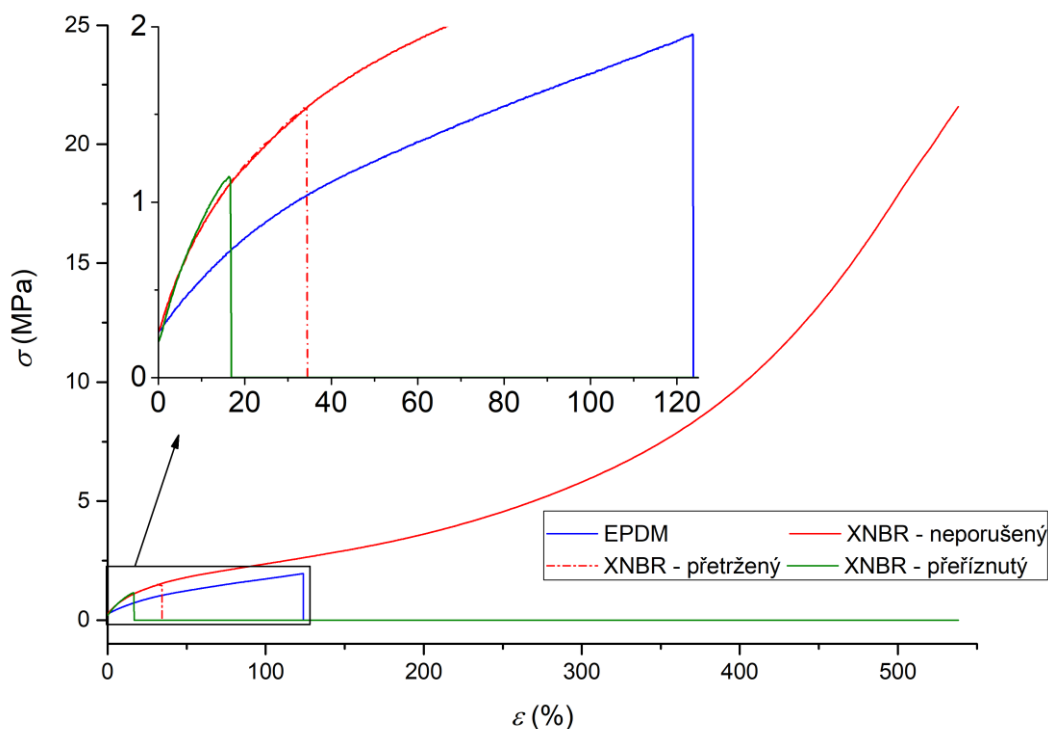
	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Typ molekulové vibrace
1.	2900; 2700	Asymetrická vibrace -CH <sub>2</sub> skupiny
2.	2300	Deformační vibrace nitrilových trojných vazeb v XNBR
3.	1700	Vibrace C=O skupiny
4.	1600	Vibrace -COOH skupiny
5.	1400	Deformace -CH skupiny
6.	967	Vibrace =CH skupiny

#### 4.7 Výsledky tahových zkoušek

Tahové zkoušky pro EPDM, nedotčený XNBR, přetržený XNBR a přeříznutý XNBR byly provedeny s četností měření 6. Typické průběhy naměřených závislostí mechanického napětí na poměrném prodloužení jsou uvedeny v grafu na Obr. 4.11. Vzhledem k elastomerní povaze zkoumaných materiálů nelze určovat některé typické parametry jako například Youngův modul pružnosti nebo napětí na mezi kluzu, proto se v rámci této práce omezíme pouze na vyhodnocení napětí při přetržení ( $\sigma_B$ ), jemu odpovídajícímu poměrnému prodloužení při přetržení ( $\epsilon_B$ ) a účinnosti samoléčení pro XNBR pryž.

V první fázi deformačních charakteristik si lze všimnout poměrně strmého nárůstu mechanického napětí, který je způsoben pružnými deformacemi v materiálu. Po překročení této oblasti se rychlost nárůstu napětí postupně snižuje a dostáváme se do oblasti plastické deformace vzorku. Zde dochází k tvorbě tzv. krčku, který je spojený s narovnáváním náhodně orientovaných polymerních řetězců ve směru působící síly. Tento jev ale není u elastomerních materiálů na deformační křivce tolik zřejmý, zejména při porovnání

s termoplasty. Z průběhů je dále evidentní, že XNBR pryž je oproti EPDM daleko houževnatější.

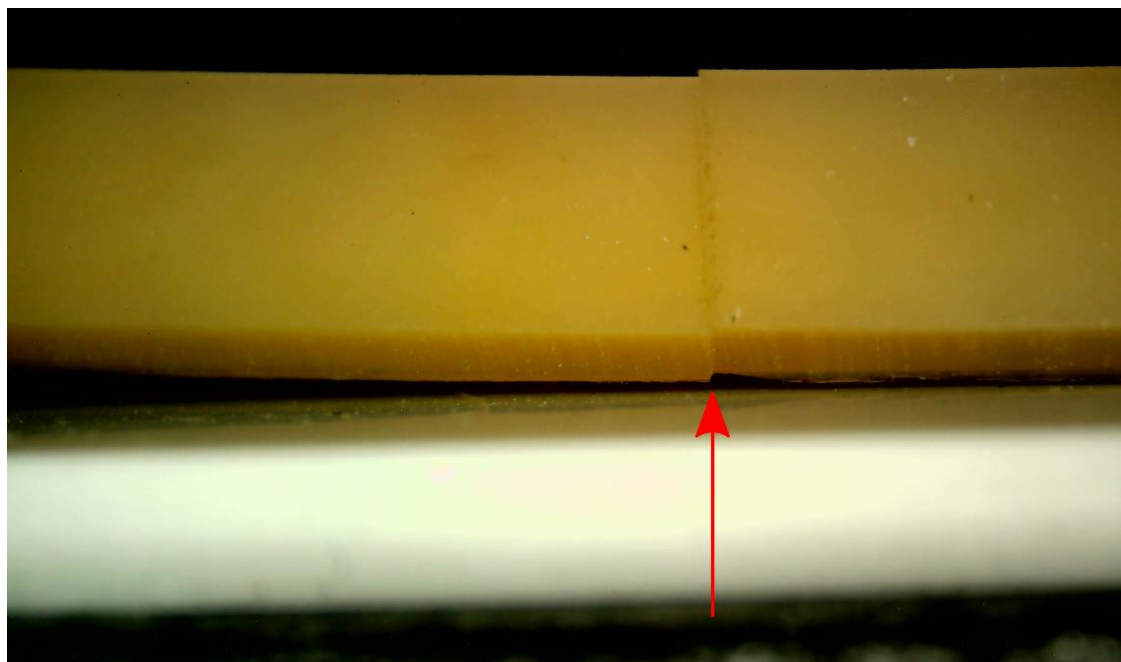


Obr. 4.11 Deformační křivky zkoumaných polymerních materiálů.

Z pohledu samouzdravujících vlastností XNBR pryže lze vidět, že v oblasti pružných deformací došlo ke kompletnímu obnovení původních mechanických vlastností. Konkrétně se zde jedná o znovunavázání iontové chemické vazby mezi ZnO a COO- skupinou [74]. Silně vázané chemické vazby charakteristické pro plastické chování materiálu při vyšších hodnotách mechanického napětí ovšem opětovně navázány nebyly. Zajímavým zjištěním také bylo to, že efektivita samoléčení byla vyšší u vzorků, které byly přetržené (přestože je při přetržení materiál mechanicky namáhán výrazněji). Tento fakt lze přisoudit větší efektivní ploše poškozených rovin při přetržení, která je daleko členitější oproti rovnému řezu způsobenému ostrým nožem. Dalším faktorem, který velkou měrou ovlivňuje efektivitu samoléčení, je přesnost, se kterou jsou plochy poškozených rovin přiloženy k sobě. Detail mírné nepřesnosti přiložení exponovaných rovin při poškození, spolu s viditelným navázáním chemických vazeb, lze pozorovat na mikroskopovém snímku na Obr. 4.12. Pro vyčíslení efektivnosti samouzdravování byl použit vztah (4.6) dle [74]:

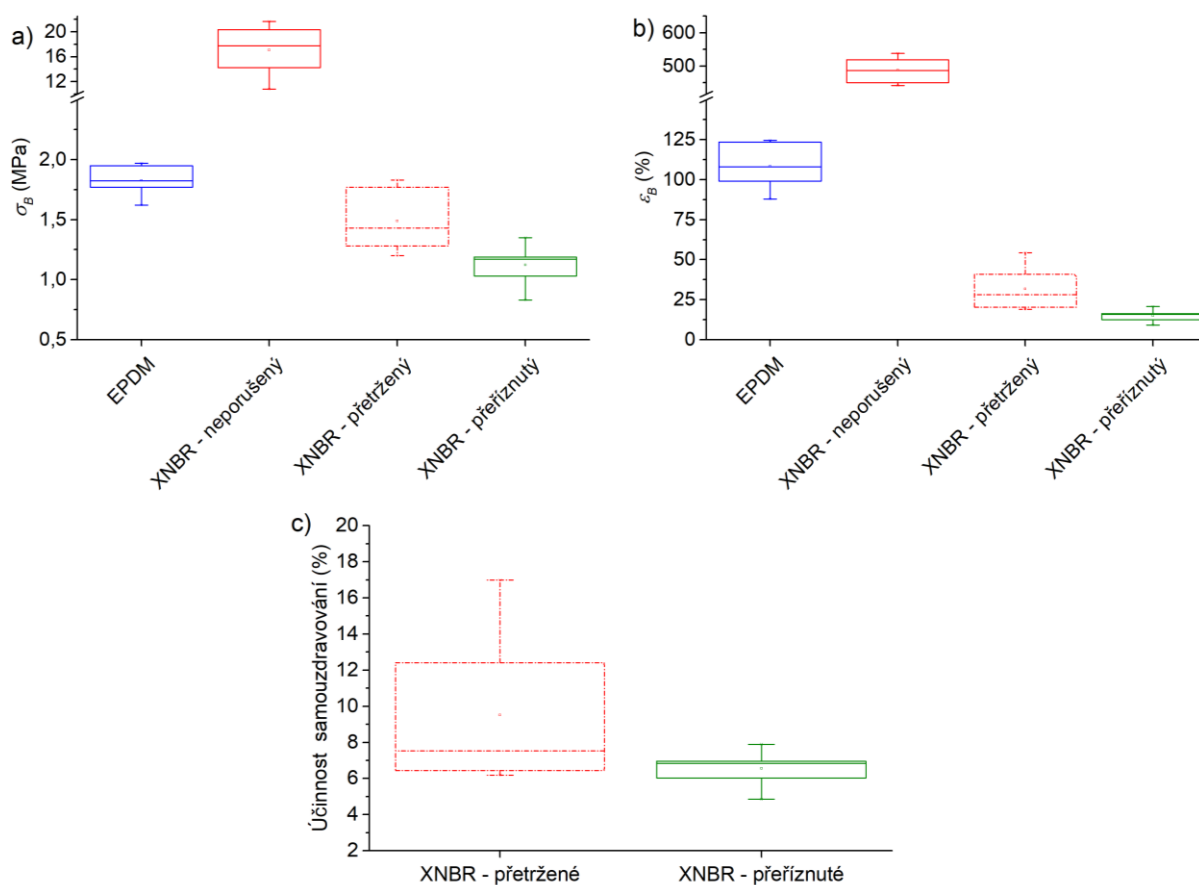
$$\text{Účinnost samouzdravování} = \frac{\sigma_{B\_uzdravený}}{\sigma_{B\_neporušený}} \cdot 100 \quad (\%), \quad (4.6)$$

kteřý udává poměr napětí při přetržení neporušeného vzorku a vzorku uzdraveného.



Obr. 4.12 Mikroskopový snímek uzdravené XNBR pryže.

Vzhledem k velkému množství dat, získaných při tahových zkouškách, jsou výsledky  $\sigma_B$ ,  $\varepsilon_B$  a účinnosti samouzdravování shrnuty v podobě krabicových grafů na obrázku Obr. 4.13.



Obr. 4.13 Výsledky tahových zkoušek EPDM a XNBR pryže: a) napětí při přetržení; b) poměrné prodloužení při přetržení; c) účinnost samouzdravování.

#### 4.8 Zhodnocení získaných parametrů z experimentální části

Z pohledu vnitřní a povrchové rezistivity zkoumaných materiálů lze říci, že EPDM pryž vykazuje dielektrické parametry srovnatelné například s epoxidovými pryskyřicemi. Z tohoto úhlu pohledu je tedy vhodná pro použití jako elektroizolační materiál. XNBR pryž ovšem vykazovala u  $\rho_v$  i  $\rho_p$  přibližně o pět řádů nižší hodnoty rezistivit oproti EPDM. Příčinou takto nízkých hodnot rezistivit může být například to, že je testovaný materiál tvořen iontově zesíťovanými vazbami tvořenými oxidem zinečnatým, díky kterým je zde sice dosahováno samouzdravujícího efektu, ale na druhou stranu se mohou podílet na přenosu elektrického náboje a tím snižovat rezistivitu celé struktury. Kromě těchto dodatečně začleněných iontových vazeb je nutné zohlednit také fakt, že XNBR je vlastně modifikací základní NBR pryže, která dle zdroje [57] vykazuje sama o sobě velmi nízkou rezistivitu (pouze  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Nicméně pryže s vyšší elektrickou vodivostí začínají být velmi perspektivním materiálem například v oblasti elektromagnetické kompatibility a vyzařování (EMC/EMI). Zařízení citlivá na EMC/EMI mohou být opatřena stínícím (polymerním) materiálem schopným absorbovat elektromagnetické záření. Polymery představují v tomto případě levnější alternativu oproti konvenčním kovovým materiálům, navíc s výhodou možnosti „naladit“ vlastnosti materiálu na absorpci konkrétních složek frekvenčního spektra. Jak se lze dočíst v článku [76], rezistivita NBR pryže určené pro výše zmíněné použití se může pohybovat v řádu  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ . XNBR pryž zkoumaná v této práci, vyznačující se rezistivitou  $4,85 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , by spolu se samouzdravujícími vlastnostmi a vysokou houževnatostí mohla být velmi perspektivním materiálem v tomto odvětví.

Při pohledu na výsledky polarizačních indexů v první a desáté minutě EPDM pryže je možné říci, že časový průběh absorpčního proudu má očekávaný klesající charakter. Po jedné minutě klesl v průměru 1,08–krát oproti hodnotě absorpčního proudu v patnácté sekundě. Po desáté minutě klesl přibližně 1,38–krát oproti proudu v první minutě. Průběhy absorpčních charakteristik XNBR pryže nevykazují typický exponenciální pokles proudu, viz Obr. A.3. To lze vidět i z výsledků polarizačních indexů, kde v některých případech vyšly hodnoty pro minutový polarizační index dokonce menší než 1. Proud tudíž s časem ještě mírně rostl nebo se pohyboval přibližně na své původní hodnotě, nedošlo tedy k předpokládanému poklesu množství volných nosičů náboje uvnitř materiálu. Dle [27] vykazují kvalitní elektroizolační materiály hodnotu polarizačních indexů v intervalu 3 – 6. Z tohoto pohledu lze tedy vyvodit závěr, že zkoumané materiály vykazují podprůměrnou hodnotu těchto parametrů.

Elektrická pevnost EPDM pryže vykazuje následující průměrné hodnoty:  $E_p = 15,9 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  (při nárůstu napětí  $0,5 \text{ kV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) a  $E_p = 23,3 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  (při nárůstu napětí  $1 \text{ kV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Hodnoty elektrické pevnosti XNBR pryže jsou následující:  $E_p = 10,9 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  (při nárůstu napětí  $0,5 \text{ kV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) a  $E_p = 12,4 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  (při nárůstu napětí  $1 \text{ kV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Rychlost nárůstu napětí tedy přímo ovlivňuje výslednou hodnotu elektrické pevnosti. Tento rozdíl je dán podstatou elektrického průrazu. Z mikroskopových snímků je patrné, že při průrazu materiálu dochází k jeho tavení. Z toho vyplývá, že zde dochází k elektrotepelnému průrazu. Ten je dle [27] charakteristický tím, že má výraznou závislost průrazného napětí na teplotě a časovém úseku, po který je elektrické napětí přiloženo. Z toho plyne závěr, že elektrický průraz je zde způsoben důsledkem přehřátí izolantu vlivem Jouleových ztrát, eventuálně dielektrickými ztrátami nebo kombinací obou těchto faktorů. Tento předpoklad potvrzují naměřená data, kdy při vyšší rychlosti změny přiloženého napětí ( $1 \text{ kV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) byla zjištěna vyšší hodnota průrazného napětí. Vzorky se v tomto případě vlivem Jouleových ztrát nestačily lokálně ohřát na teplotu tavení tak rychle jako při prvním měření ( $0,5 \text{ kV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), tudíž zde došlo k průrazu až při vyšší hodnotě přiloženého elektrického napětí. Ze snímků je také patrné, že zejména u XNBR pryže došlo ke krátkodobému vzplanutí roztaveného materiálu (černá oblast kolem místa průrazu), tudíž tento materiál není příliš stabilní v oxidační atmosféře a hrozí jeho vznícení při vzniku jiskrového výboje. Z pohledu porovnání hodnot elektrické pevnosti zkoumaných materiálů lze říci, že EPDM pryž vykazuje srovnatelné hodnoty s ostatními konvenčními pryžemi používanými v elektroizolačním průmyslu. Na druhou stranu XNBR pryž se svou nižší hodnotou elektrické pevnosti řadí například k neoprenovým pryžím.

Z pohledu výsledků měření metodou BDS je možné v tomto zhodnocení říci, že XNBR samouzdravující pryž se příliš nehodí pro aplikaci jako elektroizolační materiál vzhledem k jeho obecně polárním vlastnostem. Zejména při pohledu na průběhy ztrátového činitele  $tg \delta$  je zřejmé, že se tento parametr velmi výrazně v celém měřeném spektru mění, a proto by při praktickém použití této pryže v proměnlivých podmínkách mohlo dojít k výrazné změně požadovaných vlastností. Při provozních podmínkách ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $f = 50 \text{ Hz}$ ) má XNBR pryž hodnotu  $tg \delta = 0,44$ , což je velmi vzdálená hodnota od běžně používaných elektroizolačních materiálů, které vykazují hodnoty tohoto parametru v rozsahu  $10^{-5}$  až  $10^{-1}$  [77]. Na druhou stranu EPDM pryž vykazuje hodnotu ztrátového činitele při běžných provozních podmínkách pouze  $tg \delta = 12,50 \cdot 10^{-4}$ , z toho důvodu ji lze považovat za materiál s velmi dobrými elektroizolačními vlastnostmi v tomto ohledu.



Z pohledu termické a oxidační stability EPDM pryže lze říci, že vykazovala obdobné parametry v porovnání s články zabývajícími se podobnými materiály. Oba zkoumané materiály měly srovnatelnou hodnotu teploty dekompozice (určovanou z on-set teploty sledované chemické reakce), a to konkrétně cca 360 °C. Nicméně při měření XNBR samouzdravující pryže docházelo při dosažení teploty dekompozice ve velkém množství případů k jakési „bouřlivé“ reakci, která způsobila velké rozkolísání měřených parametrů. Jelikož se tento jev nevyskytl při všech měřeních, je možným důvodem to, že předložený materiál neměl v celém svém objemu rovnoměrně rozptýlenou některou z reaktivních složek. Prvním z pokusů, jak eliminovat tento jev, bylo snížení rychlosti ohřevu, které ovšem nemělo žádný prokazatelný vliv. Dále bylo tedy provedeno měření v inertní dusíkové atmosféře, které eliminovalo výše zmíněnou reakci, ale přirozeně se tímto připravíme o informace o termooxidační reaktivitě vzorku. Závěrem se dá tedy konstatovat, že předložená XNBR pryž není oxidačně stabilní při rozkladu za vysokých teplot a nelze ji proto doporučit například do prostředí se zvýšeným nebezpečím vzniku požárů.

V porovnání zjištěných a předpokládaných teplot skelného přechodu z literatury lze konstatovat, že pryže zkoumané v této práci vykazují předpokládané parametry. Pouze u XNBR pryže vyšla tato teplota o 7 °C nižší, což může být způsobeno upravenou chemickou strukturou XNBR, která zajišťuje samouzdravující vlastnosti vzorku. Při porovnání  $T_g$  s konvenčními polymerními materiály lze vyvodit závěr, že materiály vykazují obdobné parametry jako ostatní pryžové materiály a z tohoto pohledu jsou tedy vhodné pro aplikační použití.

Absorpční spektra EPDM a XNBR pryže získaná FTIR spektroskopií byla v softwaru Omnic porovnána s dostupnými materiálovými knihovny pro ověření chemické struktury předložených materiálů. Absorpční spektrum zkoumané EPDM pryže se shodovalo ze 77 % se spektrem EPDM dostupným v knihovně. Spektrum zkoumané XNBR pryže se shodovalo se shodou 84 % s NBR pryží dostupnou v knihovně. Je tedy možné konstatovat, že základní chemická struktura obou materiálů je shodná s materiály, ze kterých vycházejí.

Při tahové zkoušce zkoumaných materiálů bylo vyhodnocováno napětí při přetržení a poměrné prodloužení. Z těchto výsledků vyplývá, že XNBR je možné v porovnání s EPDM považovat za houževnatý materiál, který je zároveň schopný obnovy původních rozměrů i po významném natažení. Z pohledu samouzdravujících vlastností XNBR lze konstatovat, že v pásmu pružných deformací je schopná obnovit své původní mechanické vlastnosti. Nevýhodou ovšem je, že proces samoléčení zde není zcela autonomní a je zapotřebí zvýšených teplot spolu s aplikací přítlačné síly. Průměrná efektivita samoléčení se

pohybovala v rozmezí 10 % u přetržených vzorků a pouze 6,5 % u přeříznutých vzorků. V porovnání se studií [74], ve které bylo dosaženo účinnosti samoléčení cca 15 % u materiálu s podobným chemickým složením, lze konstatovat, že výsledky měření jsou porovnatelné s přihlédnutím na ne zcela známé chemické složení zkoumané XNBR v této práci.

## Zhodnocení a závěr

Předkládaná diplomová práce se zabývala shrnutím dosavadních vědeckých poznatků v oblasti samouzdravujících polymerů, jejich aplikačními možnostmi v elektrotechnice a materiálovou charakterizací samouzdravující XNBR pryže a referenční EPDM pryže z pohledu možného praktického využití těchto materiálů v elektroizolační technice. Praktická měření obohacují termické analýzy vypovídající o oxidační stabilitě a spektrální analýza informující o chemických vazbách přítomných v obou testovaných polymerech. Pro demonstraci samouzdravujících schopností XNBR pryže byl také proveden experiment tahovou mechanickou zkouškou používanou pro charakterizaci mechanických vlastností polymerních materiálů.

Studiem odborné literatury zabývající se tématikou samouzdravujících polymerů v elektrotechnice bylo zjištěno, že existuje mnoho fyzikálně-chemických přístupů pro dosažení samouzdravujícího efektu u materiálů poškozených elektrickým průrazem nebo elektrickým stromečkováním. Každý z přístupů má své pro a proti, ale obecně je lze charakterizovat tak, že se vždy jedná o kompromis mezi samouzdravujícími a elektroizolačními vlastnostmi. Příkladem takového přístupu může být zakomponování specifických chemických prvků do materiálu, díky kterým může dosáhnout svých výjimečných mechanických vlastností, ovšem za cenu vyšší polárnosti, která je v elektroizolační technice nežádoucí. Takto by šel charakterizovat i samouzdravující polymer zkoumaný v rámci této práce.

Tímto se lze přesunout k samotným elektroizolačním vlastnostem zkoumaných materiálů. EPDM pryž vykazuje elektroizolační parametry porovnatelné například s běžně dostupnými epoxidovými pryskyřicemi a jeví tedy vhodné vlastnosti pro použití v elektroizolačním průmyslu. Na druhou stranu XNBR pryž vykazuje z hlediska rezistivit spíše vlastnosti vhodné pro aplikace v konstrukční elektrotechnice. Z pohledu elektroizolační techniky nevykazuje XNBR pryž uspokojivé vlastnosti ani ze stránky polárnosti, jelikož se jedná o silně polární materiál. Jak již bylo zmíněno výše, jako hlavní důvod těchto neuspokojivých vlastností lze považovat chemickou strukturu materiálu, která se navíc jeví jako oxidačně nestabilní při teplem rozkladu za vysokých teplot. I když tento materiál nelze doporučit pro elektroizolační techniku, jeho velký potenciál pro elektrotechniku jako takovou je možné spatřit v odvětví elastomerů s vyšší elektrickou vodivostí. Tyto materiály jsou používány například jako vnější ochranný povlak zařízení, která musí splňovat nejrůznější požadavky na elektromagnetickou kompatibilitu a rušení

(EMC/EMI). Úpravou chemické struktury nebo zakomponováním částic do polymerní matrice jsou tyto materiály schopné absorbovat elektromagnetické záření ve zvoleném frekvenčním spektru. Použití XNBR pryže jako vnějšího ochranného povlaku elektronických zařízení podporují i jeho slibné mechanické vlastnosti, protože se jedná o velmi houževnatý materiál, který neautonomně vykazuje samouzdravující vlastnosti v rozsahu svých pružných deformací.

Hlavní přínos této diplomové práce se dá spatřit v komplexním rozboru předloženého materiálu s unikátními vlastnostmi, které v elektrotechnice dosud nejsou v praxi příliš rozšířené. Z pohledu vytyčených cílů i dosažených výsledků této práce lze říci, že všechny její cíle byly naplněny.

Objektivním rozбором použitých postupů a řešení je možno pro další výzkum v této problematice doporučit následující. Z důvodu omezeného množství zkoumaného materiálu XNBR nebylo možné plně optimalizovat proces, který je nutný k dosažení samouzdravujícího efektu. Mezi hlavní faktory, které ovlivnily výsledky mechanických zkoušek, lze zahrnout vliv lidského faktoru při spojování rovin vzniklých mechanickým poškozením, přítlačnou sílu působící na vzorky během procesu samoléčení a dobu umístění vzorků v peci nutnou pro co nejefektivnější znovunavázání chemických vazeb. Dále je možné pro další řešení doporučit výzkum dielektrických vlastností XNBR pryže po samouzdravujícím procesu a porovnání s vlastnostmi nedotčených vzorků. Samotným závěrem se dá navrhnout úprava chemické struktury XNBR pryže, díky které by se zvýšila rezistivita a snížila polárnost materiálu.

## Literatura

- [1] FAINLEIB, A.M. a O.H. PURIKOVA. Self-healing polymers: approaches of healing and their application. *Polymer journal* [online]. 2019, **41**(1), 4–18. ISSN 18181724. Dostupné z: doi:10.15407/polymerj.41.01.004
- [2] BINDER, Wolfgang H. *Self-Healing Polymers*. B.m.: 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, nedatováno. ISBN 978-3-527-33439-1.
- [3] GHOSH, Swapan Kumar. *Self-healing Materials - Fundamentals, Design Strategies, and Applications*. B.m.: 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 1392. ISBN 9783527318292.
- [4] MING, QIU ZHANG, MIN, Zhi Rong. *Self-Healing Polymers and Polymer Composites* [online]. 2012. ISBN 9783527326242. Dostupné z: doi:10.1002/9783527645213
- [5] AÏSSA, B., D. THERRIAULT, E. HADDAD a W. JAMROZ. Self-healing materials systems: Overview of major approaches and recent developed technologies. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2012, **2012**(March 2014). ISSN 16878434. Dostupné z: doi:10.1155/2012/854203
- [6] KOSARLI, Maria, Dimitrios BEKAS, Kyriaki TSIRKA a Alkiviadis S. PAIPETIS. *Capsule-based self-healing polymers and composites* [online]. B.m.: INC, 2020. ISBN 9780128184509. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-818450-9.00010-6
- [7] ZHU, Dong Yu, Min Zhi RONG a Ming Qiu ZHANG. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. *Progress in Polymer Science* [online]. 2015, **49–50**, 175–220. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002
- [8] GARCIA, Santiago J. Effect of polymer architecture on the intrinsic self-healing character of polymers. *European Polymer Journal* [online]. 2014, **53**(1), 118–125. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.01.026
- [9] *Intrinsic Self-Healing Polymers* [online]. [vid. 2021-10-02]. Dostupné z: [http://polymerdatabase.com/polymer chemistry/Self-healing Polymers2.html](http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Self-healing%20Polymers2.html)
- [10] THANGAVEL, Gurunathan, Matthew WEI, Ming TAN a Pooi See LEE. Advances in self-healing supramolecular soft materials and nanocomposites [online]. nedatováno. Dostupné z: doi:10.1186/s40580-019-0199-9
- [11] KHAN, N. I., S. HALDER, S. B. GUNJAN a T. PRASAD. A review on Diels-Alder based self-healing polymer composites. *IOP Conference Series: Materials Science*

- and Engineering* [online]. 2018, **377**(1). ISSN 1757899X. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/377/1/012007
- [12] WANG, Siyang a Marek W. URBAN. Self-healing polymers. *Nature Reviews Materials* [online]. 2020, **5**(8), 562–583. ISSN 20588437. Dostupné z: doi:10.1038/s41578-020-0202-4
- [13] HORNAT, Chris C. a Marek W. URBAN. Shape memory effects in self-healing polymers. *Progress in Polymer Science* [online]. 2020, **102**, 101208. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2020.101208
- [14] LAI, Hui-Ying, Hong-Qin WANG, Jian-Cheng LAI a Cheng-Hui LI. A Self-Healing and Shape Memory Polymer that Functions at Body Temperature. *Molecules* [online]. 2019, **24**(18) [vid. 2021-11-05]. Dostupné z: doi:10.3390/MOLECULES24183224
- [15] GAO, Lei, Yang YANG, Jiaye XIE, Shuai ZHANG, Jun HU, Rong ZENG, Jinliang HE, Qi LI a Qing WANG. Autonomous Self-Healing of Electrical Degradation in Dielectric Polymers Using In Situ Electroluminescence. *Matter* [online]. 2020, **2**(2), 451–463. ISSN 25902385. Dostupné z: doi:10.1016/j.matt.2019.11.012
- [16] NEIER, Tobias a M B A VERZE. Diagnostika kabelů. 2015.
- [17] MENTLÍK, Václav, Radek POLANSKÝ, Josef PIHERA, Pavel PROSR a Pavel TRNKA. *Diagnostika elektrických zařízení*. B.m.: BEN Technická literatura, 2008. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [18] HÁŽE, Daniel. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE Samouzdravující polymery a jejich perspektiva v elektrotechnice. 2020.
- [19] YANG, Yang, Jinliang HE, Qi LI, Lei GAO, Jun HU, Rong ZENG, Jian QIN, Shan X. WANG a Qing WANG. *Self-healing of electrical damage in polymers using superparamagnetic nanoparticles* [online]. B.m.: Nature Publishing Group. 1. únor 2019 [vid. 2020-03-09]. ISSN 17483395. Dostupné z: doi:10.1038/s41565-018-0327-4
- [20] YANG, Yang, Lei GAO, Jiaye XIE, Yao ZHOU, Jun HU, Qi LI a Jinliang HE. Defect-targeted self-healing of multiscale damage in polymers. *Nanoscale* [online]. 2020, **12**(6), 3605–3613. ISSN 20403372. Dostupné z: doi:10.1039/c9nr09438e
- [21] YANG, Yang, Zhi Min DANG, Qi LI a Jinliang HE. Self-Healing of Electrical Damage in Polymers. *Advanced Science* [online]. 2020, **7**(21), 1–21. ISSN 21983844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.202002131
- [22] XIE, Jiaye, Lei GAO, Jun HU, Qi LI a Jinliang HE. Self-healing of electrical damage in thermoset polymers: Via anionic polymerization. *Journal of Materials Chemistry*

- C [online]. 2020, 8(18), 6025–6033. ISSN 20507526. Dostupné z: doi:10.1039/c9tc06989e
- [23] YAN, Zhimin, Yiwei LONG, Kai YANG, Shihang WANG, Yajun ZOU a Jianying LI. Intrinsic Self-healing Characteristics of Electrical Tree in Silicone Rubber. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2021, 28(3), 880–887. ISSN 1070-9878. Dostupné z: doi:10.1109/tdei.2021.009477
- [24] *Silicone Rubber - an overview | ScienceDirect Topics* [online]. [vid. 2021-10-17]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/silicone-rubber>
- [25] *Silicone Rubber: Types, Uses, Properties & Applications* [online]. [vid. 2021-10-17]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/silicone-rubber-elastomer>
- [26] ZHANG, Yunxiao, Yuanxiang ZHOU, Rui LIU, Xu ZHANG, Mingyuan WANG a Ling ZHANG. Three-dimensional morphology and spherical growth mechanisms of electrical trees in silicone rubber. *Journal of Electrostatics* [online]. 2015, 76, 83–88. ISSN 03043886. Dostupné z: doi:10.1016/j.elstat.2015.05.014
- [27] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. B.m.: BEN Technická literatura, 2006. ISBN 80-7300-189-6.
- [28] *Key Differences Between Black Box Testing and White Box Testing* [online]. [vid. 2021-10-28]. Dostupné z: <https://www.softwaretestinghelp.com/black-box-vs-white-box-testing/>
- [29] *Black Box Testing Vs. White Box Testing: Key Differences* [online]. [vid. 2021-10-28]. Dostupné z: <https://www.guru99.com/back-box-vs-white-box-testing.html>
- [30] *Příklady aplikace sedmi základních nástrojů managementu jakosti | Předpisy, normy, vzory a příklady z oblasti kvality, ISO a strojních zařízení*. [online]. [vid. 2022-02-19]. Dostupné z: [https://www.qmprofi.cz/33/priklady-aplikace-sedmi-zakladnich-nastroju-managementu-jakosti-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4Eou0c\\_K0wh9GC6onfPMKKGk/](https://www.qmprofi.cz/33/priklady-aplikace-sedmi-zakladnich-nastroju-managementu-jakosti-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4Eou0c_K0wh9GC6onfPMKKGk/)
- [31] ČSN IEC 93 *Metody měření vnitřní rezistivity a povrchové rezistivity tuhých elektroizolačních materiálů*. 1993.
- [32] ČSN IEC 167 *Zkušební metody na stanovení izolačního odporu tuhých elektroizolačních materiálů*. 1993.
- [33] KADLEC, Petr. *DISERTAČNÍ PRÁCE Elektroizolační kompozitní materiály se sníženou hořlavostí*. 2019.
- [34] ČSN EN 60243-1 *Elektrická pevnost izolačních materiálů – Zkušební metody – Část*

- I: Zkoušky při průmyslových kmitočtech.* 2014
- [35] KREMER, Friedrich a Andreas SCHONHALS. *Broadband dielectric spectroscopy* [online]. 2021. ISBN 9783642628092. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-823518-8.00001-3
- [36] GALLAGHER, Patrick. *HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*. 1998. ISBN 0-444-82085-X.
- [37] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) 1. Úvod [online]. nedatováno [vid. 2021-10-14]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [38] PROSR, Pavel, Radek POLANSKÝ a František STEINER. *Možnosti využití strukturálních analýz při diagnostice epoxidových laminátů* [online]. [vid. 2021-11-03]. Dostupné z: <https://www.dps-az.cz/mereni/id:5219/moznosti-vyuziti-strukturalnich-analyz-pri-diagnostice-epoxidovych-laminatu>
- [39] BHADESHIA, H. Differential scanning calorimetry. *Life Sciences* [online]. 1997, **61**(9), 909–923. ISSN 00243205. Dostupné z: doi:10.1016/S0024-3205(97)00593-6
- [40] KV, Kodre, Attarde SR, Yendhe PR, Patil RY a Barge VU. Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Research & Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis* [online]. nedatováno, **3**(3), 11–22 [vid. 2021-11-01]. ISSN e-2320-0812. Dostupné z: <https://www.rroj.com/open-access/differential-scanning-calorimetry-a-review-.php?aid=34700>
- [41] Metody termické analýzy [online]. nedatováno [vid. 2021-11-03]. Dostupné z: <https://www.sci.muni.cz/chemsekce/tgir/termanal.pdf>
- [42] INC, PerkinElmer. Thermogravimetric Analysis (TGA) TGA 8000 TGA 4000 STA 6000 / STA 8000 The Thermogravimetric Instrument Family. nedatováno.
- [43] *Simultaneous Thermal Analysis (STA) – Ebatco* [online]. [vid. 2021-11-17]. Dostupné z: <https://www.ebatco.com/laboratory-services/chemical/simultaneous-thermal-analysis-sta/>
- [44] KANIA, Patrik. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE [online]. nedatováno [vid. 2021-11-05]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infračervená+spektrometrie.pdf?redirected>
- [45] *Infračervená spektroskopie a její techniky* [online]. [vid. 2021-11-05]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [46] INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE [online]. nedatováno [vid. 2021-11-05].



- Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [47] *EPDM: materiál, který nestárne* | GUMEX.CZ [online]. [vid. 2021-11-17]. Dostupné z: <https://www.gumex.cz/blog/epdm-material-ktery-nestarne-235>
- [48] UTRERA-BARRIOS, Saul, Javier ARAUJO-MORERA, Laura PULIDO DE LOS REYES, Reyes VERDUGO MANZANARES, Raquel VERDEJO, Miguel Ángel LÓPEZ-MANCHADO a Marianella HERNÁNDEZ SANTANA. An effective and sustainable approach for achieving self-healing in nitrile rubber. *European Polymer Journal* [online]. 2020, **139**(August), 110032. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.110032
- [49] JANOWSKA, G., A. KUCHARSKA-JASTRZABEK, A. KASICZAK a W. M. RZYMSKI. Thermal properties and combustibility of cross-linked XNBR/CSM blends: Part I. Influence of the magnesium oxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2011, **104**(3), 1107–1115. ISSN 13886150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-011-1328-9
- [50] *TGA of Ethylene-Propylene-Diene Rubber (EPDM) - METTLER TOLEDO* [online]. [vid. 2022-02-08]. Dostupné z: [https://www.mt.com/us/en/home/supportive\\_content/matchar\\_apps/MatChar\\_HB429.html](https://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB429.html)
- [51] *Ethylene-Propylene-Diene-Rubber-Mixture (EPDM) - NETZSCH Analyzing & Testing* [online]. [vid. 2022-02-06]. Dostupné z: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/materials-applications/polymers/ethylene-propylene-diene-rubber-mixture-epdm/>
- [52] PROCHON, M. Influence of modified biopolymers on thermal properties and biodegradation processes of carboxylated nitrile-butadiene (XNBR) nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2021, **143**(4), 2933–2944. ISSN 15882926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-020-09355-x
- [53] *ČSN EN ISO 527-1 Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Základní principy*. 2012
- [54] JANČÁŘ, Josef a Eva NEZBEDOVÁ. Zkoušení plastů [online]. nedatováno, (October 2017). Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/E-Nezbedova/publication/40381569\\_Zkouseni\\_plastu/links/59d5d4f20f7e9b7a7e49a177/Zkouseni-plastu.pdf](https://www.researchgate.net/profile/E-Nezbedova/publication/40381569_Zkouseni_plastu/links/59d5d4f20f7e9b7a7e49a177/Zkouseni-plastu.pdf)
- [55] *ČSN EN ISO 527-2 Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. 2012

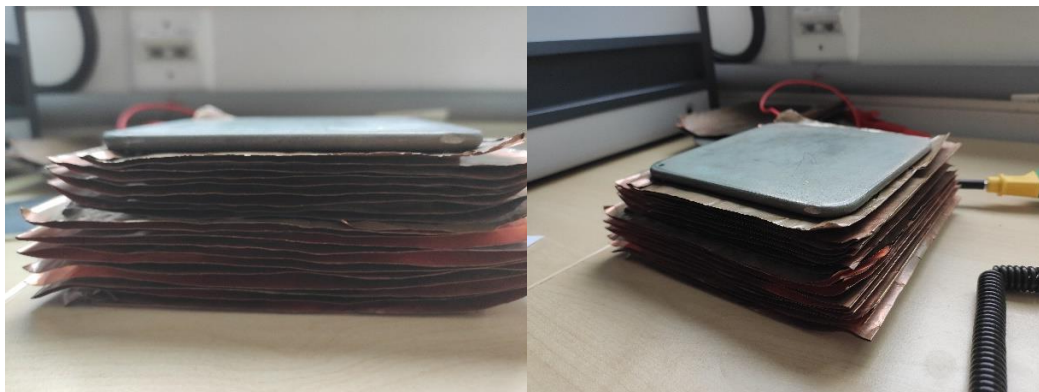
- [56] HERNÁNDEZ, M., A. M. GRANDE, S. VAN DER ZWAAG a S. J. GARCÍA. Monitoring Network and Interfacial Healing Processes by Broadband Dielectric Spectroscopy: A Case Study on Natural Rubber. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. 2016, **8**(16), 10647–10656. ISSN 19448252. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.6b02259
- [57] *SubsTech, Substances and Technologies* [online]. [vid. 2021-11-22]. Dostupné z: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=main\\_page](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=main_page)
- [58] *Elektrické vlastnosti polymerů* [online]. [vid. 2021-11-22]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/14.html>
- [59] MAJEED, Abdul S S M a V VIJAYALESHMI. Mechanical, Thermal and Electrical Properties of EPDM/Silicone blend Nanocomposites. *International Journal of Engineering Research and Applications*. 2013, **3**(2), 1177–1180.
- [60] ASAAD, J. N., A. A. YOUSSEF a L. S. NASRAT. Evaluation of SiR / EPDM blends for high voltage insulators. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2013, **66**(5), 43–46. ISSN 09483276.
- [61] *Dielectric Strength | Constant | Loss | Definition - your electrical guide* [online]. [vid. 2021-11-23]. Dostupné z: <https://www.yourelectricalguide.com/2018/06/dielectric-strength-dielectric-constant-dielectric-loss.html>
- [62] PŘIKRYL, Tomáš. DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI TEPELNĚ NAMÁHANÝCH DRÁŽKOVÝCH IZOLACÍ, Bakalářská práce [online]. 2008. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=8767](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=8767)
- [63] NING, Nanying, Han QIN, Minglu WANG, Haibin SUN, Ming TIAN a Liquan ZHANG. Improved dielectric and actuated performance of thermoplastic polyurethane by blending with XNBR as macromolecular dielectrics. *Polymer* [online]. 2019, **179**(July), 121646. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2019.121646
- [64] CAI, Fei, Yanlong LUO, Wei YANG, Xin YE, Hao ZHANG, Jing ZHU a Sizhu WU. Study on the thermal and dielectric properties of covalently modified GO/XNBR composites. *Materials and Design* [online]. 2021, **198**, 109335. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2020.109335
- [65] *Comparison of different types of EPDM by DSC - METTLER TOLEDO* [online]. [vid. 2022-02-06]. Dostupné z: [https://www.mt.com/us/en/home/supportive\\_content/matchar\\_apps/MatChar\\_HB](https://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB)

- 434.html
- [66] UTRERA-BARRIOS, Saul, Javier ARAUJO-MORERA, Laura PULIDO DE LOS REYES, Reyes VERDUGO MANZANARES, Raquel VERDEJO, Miguel Ángel LÓPEZ-MANCHADO a Marianella HERNÁNDEZ SANTANA. Understanding the Molecular Dynamics of Dual Crosslinked Networks by Dielectric Spectroscopy. *European Polymer Journal* [online]. 2020, **139**. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.110032
- [67] YU, Ting, Peihong ZHANG a Qi SHAO. *Broadband dielectric spectroscopy of silicone rubber nano-composites; Broadband dielectric spectroscopy of silicone rubber nano-composites* [online]. 2015. ISBN 9781479989034. Dostupné z: doi:10.1109/ICPADM.2015.7295392
- [68] MOUSA, A., G. HEINRICH a U. WAGENKNECHT. Thermal properties of carboxylated nitrile rubber/nylon-12 composites-filled lignocellulose materials. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [online]. 2014, **27**(2), 167–179. ISSN 15307980. Dostupné z: doi:10.1177/0892705712475017
- [69] NABIL, H., H. ISMAIL a A. R. AZURA. Comparison of thermo-oxidative ageing and thermal analysis of carbon black-filled NR/Virgin EPDM and NR/Recycled EPDM blends. *Polymer Testing* [online]. 2013, **32**(4), 631–639. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2013.03.019
- [70] *Přechodové teploty polymerů* [online]. [vid. 2022-02-10]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/06.html>
- [71] TANG, Gang, Yuan HU a Lei SONG. Study on the flammability and thermal degradation of a novel intumescent flame retardant EPDM composite. *Procedia Engineering* [online]. 2013, **62**(May 2015), 371–376. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2013.08.078
- [72] BARRA, Guilherme M.O., Janaina S. CRESPO, José R. BERTOLINO, Valdir SOLDI a Alfredo T. NUNES PIRES. Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 1999, **10**(1), 31–34. ISSN 01035053. Dostupné z: doi:10.1590/S0103-50531999000100006
- [73] LASKOWSKA, A., M. ZABORSKI, G. BOITEUX, O. GAIN, A. MARZEC a W. MANIUKIEWICZ. Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminum layered double hydroxide (hydrotalcite). *Express Polymer Letters* [online]. 2014, **8**(6), 374–386. ISSN 1788618X. Dostupné

- z: doi:10.3144/expresspolymlett.2014.42
- [74] ROY, Kumarjyoti, Subhas Chandra DEBNATH, Aphiwat PONGWISUTHIRUCHTE a Pranut POTIYARAJ. Review on the Conceptual Design of Self-Healable Nitrile Rubber Composites. *ACS Omega* [online]. 2021, **6**(15), 9975–9981. ISSN 24701343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c05743
- [75] LIU, Xiaodong, Yunlei FU, Defang ZHOU, Hanchu CHEN, Yanyan LI, Jianhui SONG, Shouyan ZHANG a Hui WANG. Hydrogenation of Carboxyl Nitrile Butadiene Rubber Latex Using a Ruthenium-Based Catalyst. *Catalysts* [online]. 2022, **12**(1). ISSN 20734344. Dostupné z: doi:10.3390/catal12010097
- [76] KRUŽELÁK, Ján, Andrea KVASNIČÁKOVÁ, Klaudia HLOŽEKOVÁ, Rastislav DOSOUDIL, Marek GOŘALÍK a Ivan HUDEC. Electromagnetic interference shielding and physical-mechanical characteristics of rubber composites filled with manganese-zinc ferrite and carbon black. *Polymers* [online]. 2021, **13**(4), 1–15. ISSN 20734360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13040616
- [77] *Izolanty a dielektrika* [online]. [vid. 2022-03-16]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/353/06.html>
- [78] *Properties of Ionomers* [online]. [vid. 2021-10-02]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer classes/Ionomers.html>
- [79] *in situ - ABZ.cz: slovník cizích slov* [online]. [vid. 2021-10-12]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/in-situ-in-situ>
- [80] QUIRK, Roderic. Anionic Polymerization. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* [online]. 2013, 127–162. Dostupné z: doi:10.1002/9781118480793.ch7
- [81] *Anionic Polymerization* [online]. [vid. 2021-10-17]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer chemistry/anionic polymerization.html>
- [82] *kondicionání - ABZ.cz: slovník cizích slov* [online]. [vid. 2022-03-11]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/kondiciovani>
- [83] *Why Sample Conditioning is Important for Accurate Digital Color Communication / Datacolor* [online]. [vid. 2022-03-11]. Dostupné z: <https://www.datacolor.com/sample-conditioning-digital-color-measurement/>
- [84] *Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání* [online]. [vid. 2022-02-13]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>

## Přílohy

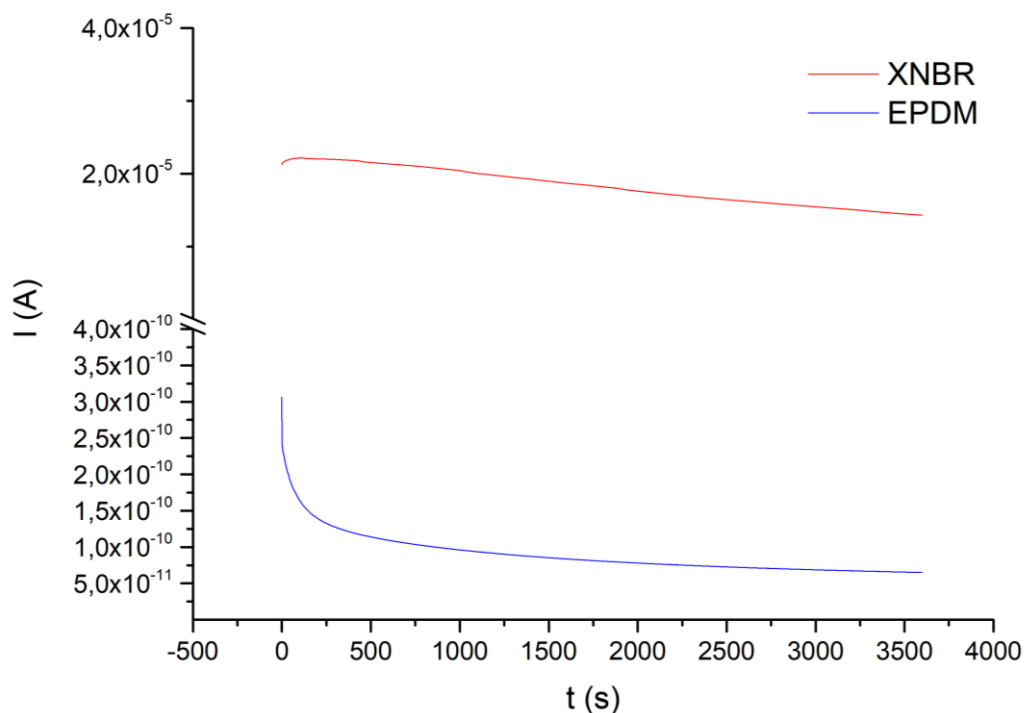
### A Měření vnitřní a povrchové rezistivity



Obr. A.1 Umístění vzorků ve zkratovacích knížkách a jejich zatížení (tzv. kondicionování vzorků).



Obr. A.2 Fotografie použité aparatury pro měření vnitřní a povrchové rezistivity.



Obr. A.3 Typické časové průběhy absorpčních proudů XNBR a EPDM pryže.

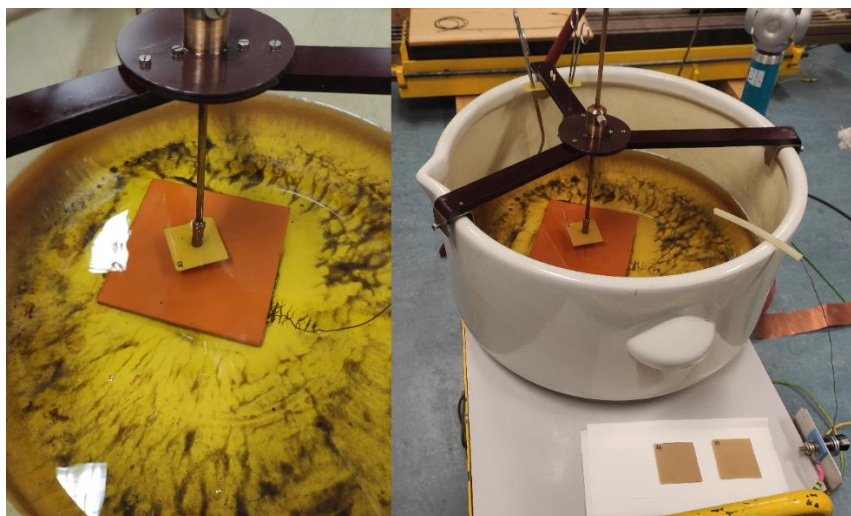
Tab. A.1 Vypočítané hodnoty rezistivit a polarizačních indexů všech vzorků XNBR pryže.

Č. vzorku	$\rho_v$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho_p$ ( $\Omega$ )	$P_{II}$ (-)	$P_{II0}$ (-)
1	5,25E+09	1,45E+11	1,00E+00	1,03E+00
2	4,94E+09	1,56E+11	1,00E+00	1,02E+00
3	4,55E+09	1,78E+11	9,94E-01	1,02E+00
4	4,59E+09	1,76E+11	1,00E+00	1,02E+00
5	4,19E+09	1,75E+11	1,01E+00	1,02E+00
6	3,81E+09	1,46E+11	1,01E+00	1,05E+00
7	3,90E+09	1,57E+11	9,83E-01	1,03E+00
8	4,47E+09	1,69E+11	1,00E+00	1,01E+00
9	4,86E+09	1,61E+11	9,89E-01	1,02E+00
10	4,54E+09	1,76E+11	9,90E-01	1,01E+00
11	5,29E+09	2,10E+11	9,91E-01	1,01E+00
12	5,30E+09	2,28E+11	9,99E-01	1,01E+00
13	5,13E+09	1,59E+11	9,90E-01	9,84E-01
14	4,78E+09	1,81E+11	9,85E-01	9,87E-01
15	4,89E+09	1,86E+11	9,89E-01	9,87E-01
16	5,76E+09	1,82E+11	9,94E-01	9,86E-01
17	5,53E+09	1,74E+11	9,94E-01	9,78E-01
18	5,18E+09	1,74E+11	9,94E-01	9,66E-01
19	5,21E+09	1,49E+11	9,94E-01	9,83E-01

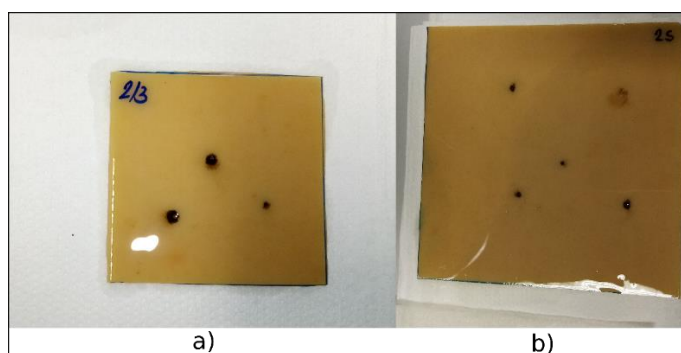
Tab. A.2 Vypočítané hodnoty rezistivit a polarizačních indexů všech vzorků EPDM pryže.

Č. vzorku	$\rho_v (\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_p (\Omega)$	$P_{II} (-)$	$P_{III} (-)$
1	9,07E+14	1,46E+16	1,20E+00	1,67E+00
2	8,57E+14	3,04E+16	1,15E+00	1,53E+00
3	6,25E+14	2,14E+16	1,08E+00	1,48E+00
4	7,43E+14	1,59E+16	1,08E+00	1,48E+00
5	5,49E+14	1,29E+16	1,08E+00	1,53E+00
6	7,95E+14	-6,51E+16	1,07E+00	1,42E+00
7	7,91E+14	1,67E+16	1,06E+00	1,34E+00
8	1,02E+15	2,95E+16	1,05E+00	1,31E+00
9	1,04E+15	7,52E+15	1,05E+00	1,30E+00
10	9,04E+14	1,62E+16	1,06E+00	1,33E+00
11	7,28E+14	6,74E+16	1,08E+00	1,32E+00
12	5,75E+14	1,50E+16	1,07E+00	1,33E+00
13	5,07E+14	1,99E+16	1,04E+00	1,26E+00
14	5,56E+14	1,04E+16	1,08E+00	1,31E+00
15	6,38E+14	9,89E+16	1,08E+00	1,29E+00
16	4,85E+14	1,31E+16	1,06E+00	1,24E+00
17	8,47E+14	3,93E+16	1,08E+00	1,29E+00
18	1,41E+15	6,50E+16	1,08E+00	1,33E+00
19	1,69E+15	1,16E+16	1,13E+00	1,55E+00

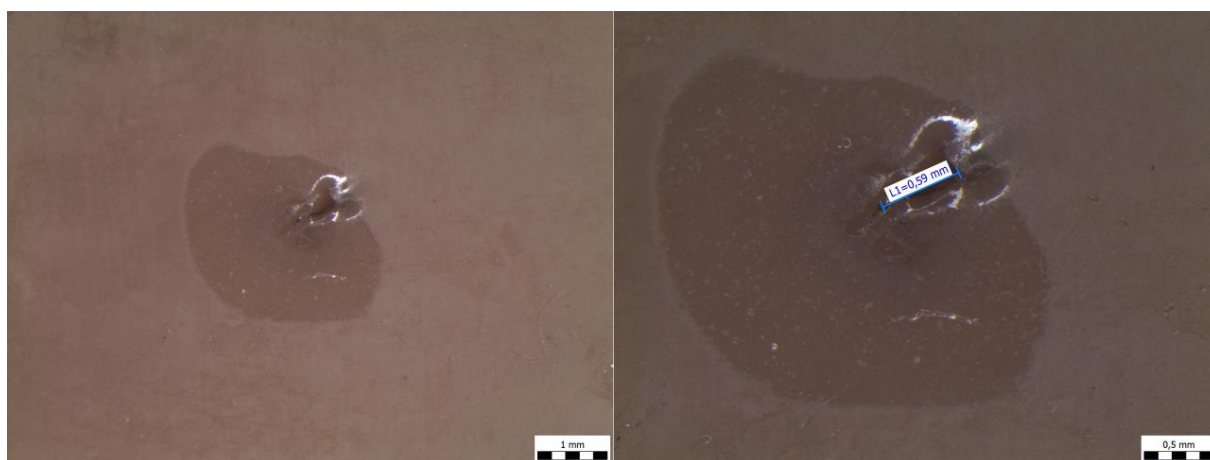
## B Měření elektrické pevnosti



Obr. B.1 Fotografie elektrodového systému při měření elektrické pevnosti vzorku XNBR pryže o rozměrech 50 mm × 50 mm.



Obr. B.2 Příklad snímků zobrazující zvolená místa průrazů XNBR pryže pro rozměry vzorků: a) 50 mm × 50 mm; b) 100 mm × 100 mm.



Obr. B.3 Mikroskopové snímky elektrických průrazů EPDM pryže.





Obr. B.4 Mikroskopové snímky elektrických průrazů XNBR pryže.

Tab. B.1 Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot všech měřených vzorků o rozměrech 50 mm × 50 mm a přiloženým napětím se změnou 0,5 kV·s<sup>-1</sup>.

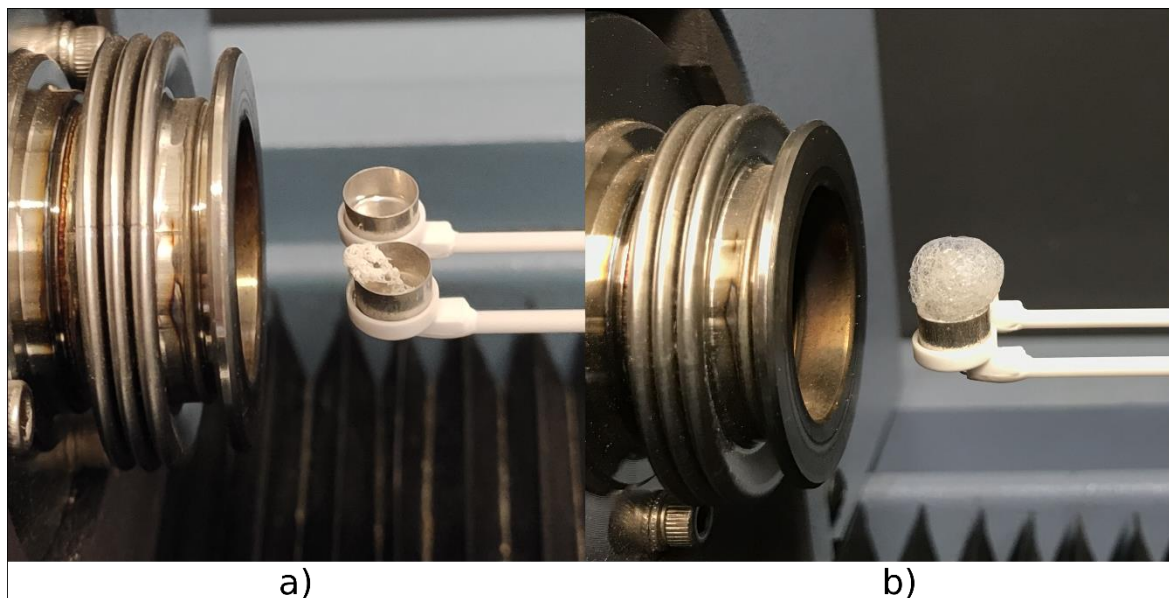
	XNBR			EPDM		
	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3
1. průraz (kV)	22,36	22,02	22,39	35,31	34,66	33,99
2. průraz (kV)	22,41	22,30	22,05	31,81	27,80	28,67
3. průraz (kV)	23,01	22,39	21,60	27,56	29,77	31,79
$\bar{U}_p$ (kV)	22,59	22,24	22,01	31,56	30,74	31,48
$E_p$ (kV·mm <sup>-1</sup> )	10,94	10,88	10,80	16,04	15,54	15,98

Tab. B.2 Tabulka naměřených a vypočítaných hodnot všech měřených vzorků o rozměrech 100 mm × 100 mm a přiloženým napětím se změnou 1 kV·s<sup>-1</sup>.

	XNBR		EPDM	
	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 1	Vzorek 2
1. průraz (kV)	26,38	25,54	46,53	46,97
2. průraz (kV)	25,44	24,47	40,86	44,58
3. průraz (kV)	25,49	26,56	45,87	43,49
4. průraz (kV)	25,63	25,74	48,59	45,26
5. průraz (kV)	25,70	25,41	48,45	42,89
$\bar{U}_p$ (kV)	25,73	25,54	46,06	44,64
$E_p$ (kV·mm <sup>-1</sup> )	12,42	12,40	23,77	22,82

## C Simultánní termická analýza

O termo-oxidační nestabilitě XNBR pryže vypovídají i nespálené zbytky vzorků v pícce. Jak lze vidět ze snímků na obrázku Obr. C.1 b), i v inertní dusíkové atmosféře dochází k výrazné reakci, při které nespálené zbytky opouštějí prostor kelímku.



Obr. C.1 Nespálené zbytky sazí XNBR pryže po STA analýze: a) vzduchová atmosféra; b) dusíková atmosféra.

## D Tahové zkoušky

Tab. D.1 Základní statistické vyhodnocení tahových zkoušek EPDM pryže.

	$\varepsilon_{max}$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$F_{max}$ (N)
EPDM_vz_6	109,71	1,80	13,66
EPDM_vz_5	124,66	1,97	14,30
EPDM_vz_4	123,59	1,95	14,95
EPDM_vz_3	87,93	1,62	12,02
EPDM_vz_2	99,15	1,77	12,83
EPDM_vz_1	106,49	1,85	12,92
průměr	108,59	1,83	13,45
směrodatná odchylka	12,94	0,12	0,98
variační koeficient (%)	11,92	6,44	7,27

Tab. D.2 Základní statistické vyhodnocení tahových zkoušek nepoškozené XNBR pryže.

	$\varepsilon_{max}$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$F_{max}$ (N)
XNBR_vz_8_1	442,05	10,77	85,33
XNBR_vz_7_1	519,88	19,37	152,52
XNBR_vz_6_1	474,55	16,18	116,77
XNBR_vz_5_1	538,28	21,63	161,42
XNBR_vz_4_1	449,69	14,26	109,67
XNBR_vz_3_1	499,70	20,35	156,38
průměr	487,36	17,09	130,35
směrodatná odchylka	32,60	3,49	26,11
variační koeficient (%)	6,69	20,41	20,03

Tab. D.3 Základní statistické vyhodnocení tahových zkoušek přetržené XNBR pryže.

	$\varepsilon_{max}$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$F_{max}$ (N)
XNBR_vz_8_2	54,30	1,83	14,53
XNBR_vz_7_2	20,37	1,20	9,42
XNBR_vz_6_2	18,90	1,28	9,26
XNBR_vz_5_2	34,39	1,55	11,58
XNBR_vz_4_2	40,94	1,77	13,63
XNBR_vz_3_2	21,97	1,31	9,91
průměr	31,81	1,49	11,39
směrodatná odchylka	12,85	0,24	2,06
variační koeficient (%)	40,38	16,40	18,11

Tab. D.4 Základní statistické vyhodnocení tahových zkoušek přeřiznuté XNBR pryže.

	$\varepsilon_{max}$ (%)	$\sigma_m$ (MPa)	$F_{max}$ (N)
XNBR_vz_14_cut	15,80	1,19	8,82
XNBR_vz_13_cut	20,74	1,35	10,17
XNBR_vz_12_cut	9,13	0,83	6,25
XNBR_vz_11_cut	16,33	1,15	8,37
XNBR_vz_10_cut	15,67	1,19	8,62
XNBR_vz_9_cut	12,58	1,03	7,69
průměr	15,04	1,12	8,32
směrodatná odchylka	3,56	0,16	1,19
variační koeficient (%)	23,68	14,34	14,26