

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Přínosy síťování polymerních směsí pro kabelový průmysl

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel PLZÁK**
Osobní číslo: **E12B0142P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Přínosy síťování polymerních směsí pro kabelový průmysl**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :


1. Uveďte důvody a výhody síťování polymerů s ohledem na použití v kabelovém průmyslu.
2. Prostudujte a popište různé metody síťování.
3. Porovnejte jednotlivé metody síťování.

Rozsah grafických prací: **dle doporučení vedoucího**
Rozsah pracovní zprávy: **20 - 30 stran**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:


1. Mleziva, J.: Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. Sobotáles, Praha 2000
2. Štěpek, J.: Technologie zpracování a vlastnosti plastů. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1989
3. Ducháček V.: Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vydavatelství VŠCHT, Praha 2006
4. Elektronické informační zdroje, internetové databáze (IEEE.org, sciencedirect.com)

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Radek Nejd**
Katedra technologií a měření

Datum zadání bakalářské práce: **15. října 2012**
Termín odevzdání bakalářské práce: **7. června 2013**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2012

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na výhody síťování polymerních směsí s využitím pro kabelový průmysl. Jsou zde popsány polymery, které se pro tyto operace používají a také jsou zde popsány jednotlivé síťovací metody. Tyto metody jsou mezi sebou porovnány a výsledkem práce je celkové zhodnocení, přínosy, výhody a nevýhody síťování polymerů.

Klíčová slova

Síťované polymery, kabely, XLPE, radiační síťování, VARPEN, RADOX, síťovací činidla, aktivátory, příčné vazby, gel, sol, urychlovače síťování, síťování peroxidy, síťování radiačním zářením, síťování silany, monosil, sioplas, dry-silane.

Abstract

This bachelor work is focused on benefits of cross-linked polymers used in the cable industry. The most used materials for wire insulation and cable sheathing are mentioned. This work deals with different cross-linking methods and describes cross-linking process. These methods are compared and the final evaluation provides information about contributions, advantages and disadvantages of cross-linking of polymers.

Key words

Cross-linked polymers, cables, XLPE, radiation cross-linking, VARPREN, RADOX, cross-linking agents, activators, cross-linking, gel, sol, accelerators of cross-linking, cross-linking by peroxide, cross-linking by silane, monosil, sioplas, dry-silane.

Prohlášení

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

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské/diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 29.5.2013

Pavel Plzák

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Radkovi Nejdlovi za cenné profesionální rady, připomínky, metodické vedení práce, poskytnuté zdroje a informace a také za vřelou a včasnou pomoc.

Obsah

OBSAH	8
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	10
ÚVOD	11
1 POLYMERY OBECNĚ (JINÝM NÁZVEM „MAKROMOLEKULY“)	12
1.1 ROZDĚLENÍ DLE MOLEKULÁRNÍ STRUKTURY	12
1.2 ROZDĚLENÍ DLE SLOŽENÍ A CHOVÁNÍ ZA URČITÉ TEPLoty	14
2 KABELY OBECNĚ	14
2.1 VÝROBA KABELU	15
2.1.1 Výroba plastové izolace a opláštění	15
3 IZOLACE KABELŮ A MATERIÁLY NA NĚ POUŽITÉ	16
3.1 KAUČUKY NEBO VULKANIZOVANÉ ELASTOMERICKÉ IZOLAČNÍ LÁTKY	16
3.1.1 NEOPREN (polychloropren)	17
3.1.2 EPM a EPDM elastomery	17
3.1.3 Butadien-styrenové kaučuky a Butadien-styrenové termoplastické kaučuky	18
3.1.4 SILIKONY (Silikonové kaučuky)	19
3.2 TERMOPLASTICKÉ IZOLAČNÍ LÁTKY	20
3.2.1 Polyvinylchlorid (PVC)	21
3.2.2 Santoprene®	22
3.2.3 EVA (Kopolymer ethylenu s vinylacetátem)	22
3.2.4 Polypropylen (PP)	23
3.2.5 Polyethylen (PE)	23
3.2.6 Nesetřené PE	25
3.2.7 Polyethylentereftalát (PET)	26
3.3 SESÍTĚNÉ IZOLAČNÍ MATERIÁLY	26
3.3.1 XLPE	26
3.3.2 VARPEN®	28
3.3.3 RADOX®	29
4 PROCES SÍŤOVÁNÍ	29
4.1 PŘÍČNÉ VAZBY	31
4.2 BOD GELACE (GEL A SOL)	32
4.2.1 Rozdělení vazeb mezi gel a sol	32
4.2.2 Závislost obsahu solu na sesíťování	32
5 IDEÁLNÍ A REÁLNÁ SÍŤ	33
5.1 IDEÁLNÍ SÍŤ	33
5.2 REÁLNÁ SÍŤ	34
6 SÍŤOVACÍ PROSTŘEDKY	34
6.1 SÍŤOVACÍ ČINIDLA	34
6.2 AKTIVÁTORY SÍŤOVÁNÍ	35
6.3 URYCHLOVAČE SÍŤOVÁNÍ	35
7 METODY SÍŤOVÁNÍ	35
7.1 SÍŤOVÁNÍ RADIČNÍM ZÁŘENÍM (E-BEAM SÍŤOVÁNÍ)	35
7.2 SÍŤOVÁNÍ SILANY	37

7.2.1	<i>Sioplas</i> ® proces	38
7.2.2	<i>Monosil</i> ® proces	38
7.2.3	Alternativní variace pro <i>Sioplas</i> ® a <i>Monosil</i> ® procesy	39
7.2.4	<i>Dry-silan</i> proces	40
7.2.5	Porovnání procesů	40
7.3	SÍŤOVÁNÍ PEROXIDY	40
ZÁVĚR		43
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ		44

Seznam symbolů a zkratek

ρ [g.cm ⁻³]	Hustota
C	Uhlík
E [V.m ⁻¹]	Elektrická pevnost
EPDM	Ethylen-propylen-dienový terpolymer
EPM,EPR	Ethylen-propylenový kopolymer
EVA	Kopolymer ethylenu s vinylacetátem
H ₂	Vodík
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou
HMW-HDPE	Polyethylen s vysokou molekulovou hmotností
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
LLDPE	Lineární polyethylen s nízkou hustotou
MDPE	Polyethylen se střední hustotou
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentetraftalát
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinilchlorid
R [Ω]	Izolační odpor
SBR	Butadien-styrenový kaučuk
T [°C]	Teplota
UHME-HDPE	Polyethylen s ultra vysokou molekulovou hmotností
ULDPE	Polyethylen s velmi nízkou hustotou
XLPE	Síťovaný polyethylen
ε [%]	Prodloužení
S	Obsah solu
G	Obsah gelu
Dsp.	Dispenzer
q_s	Stupeň sesíťování solu
q_g	Stupeň sesíťování gelu

Úvod

Tato práce by měla být zaměřena na problematiku a síťování polymerních směsí v kabelovém průmyslu, zejména jeho výhody.

Z tohoto důvodu je myslím vhodné rozdělit práci na několik částí. V úvodu bych chtěl nastínit druhy polymerů, zejména ty, které se nejvíce síťují (termoplasty). Také bych rád upozornil na struktury, které mohou dané polymery mít. Chtěl bych poukázat na to, že se tyto prvky a další příměsi přidávají při určitém procesu výroby kabelů, popsat zde výhody síťování, vlastnosti materiálů vlivem síťování a celou problematiku síťování rozebrat hlouběji.

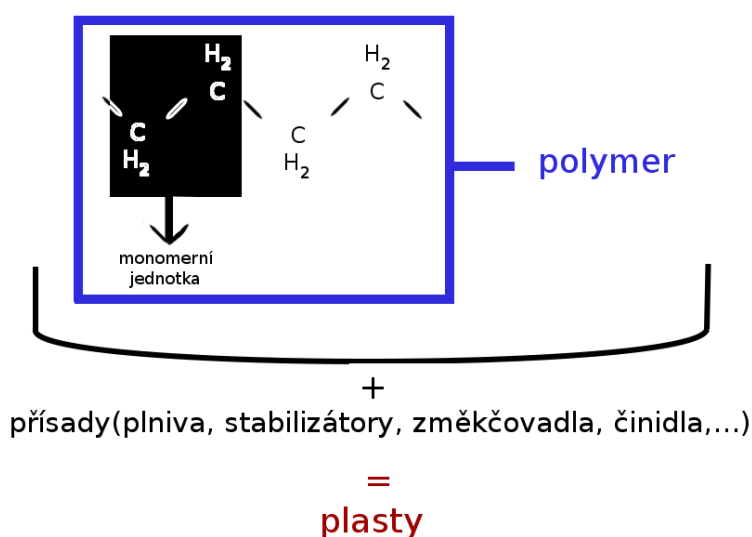
S postupem času a vývojem jdoucím kupředu se stále vyvíjí další a další technologie, které zlepšují lidský život s důrazem na ochranu životního prostředí. Jedním z těchto vývoju je právě síťování polymerních směsí. Ukázalo se, že již dostupné kabely na trhu nesplňovaly lidské předpoklady a očekávání, také mnoho okolních vlivů na ně snáze a nepříznivě působilo. Tyto nesítěné směsi jsou odolné pouze do určité míry a času, proto postupným vývojem docházelo ke zlepšování struktury izolace a opláštění kabelů.

Vhodným způsobem, jak vyřešit tento problém, bylo právě síťování směsí, které se používají na izolace kabelů. Síťováním je dosažena větší stálost veličin, kterých kabel nabývá. Také je dosažena větší odolnost vůči nepříznivým vnějším vlivům, teplotě, chemickým rozpouštědlům apod. Síťování může mít určitou úroveň, která se dá vyjádřit obsahem gelu a solu v daném materiálu. Celý proces probíhá různými metodami a pro různé materiály, které bych chtěl v této práci rozebrat.

1 Polymery obecně (jiným názvem „makromolekuly“)

Polymery jsou makromolekulární látky přírodního nebo syntetického původu. [4] Obecně jsou to látky obsahující uhlík, vodík, kyslík a často dusík, chlor i jiné prvky. Jsou to látky s velkými molekulami, které se v určitém stádiu zpracování nachází v kapalném stavu. Tento stav umožňuje udělit výrobku budoucí tvar, který již ovšem bude v pevném stádiu. [1]

Polymery mohou nahrazovat klasické materiály (např. kovy, keramiku, dřevo), protože se vyrábí z poměrně levných a dostupných surovin a díky tomu mohou nahradit nedostatkové a drahé materiály. [3]



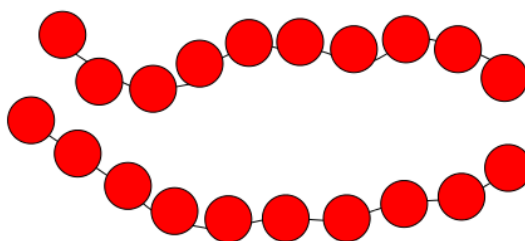
Obr. 1.1 Vznik polymerů [1]

1.1 Rozdělení dle molekulární struktury

Tyto typy polymerů se dělí na lineární, rozvětvené a síťované. [6]

Lineární polymery

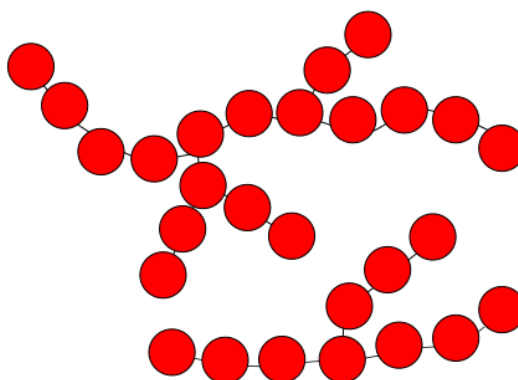
Vytváří jednoduchý řetězec po sobě jdoucích monomerních molekul, které se mohou z prostorových důvodů přiblížit blíže k sobě a dosáhnout tak větší hustoty polymeru. Přibližování jednotlivých molekul také podporuje to, že tyto řetězce jsou vázány Van der Waalsovými silami. Plasty vytvořené z těchto polymerů jsou dobře rozpustné a tavitelné díky pohyblivosti makromolekul. [6]



Obr. 1.2 Lineární struktura [4]

Rozvětvené polymery

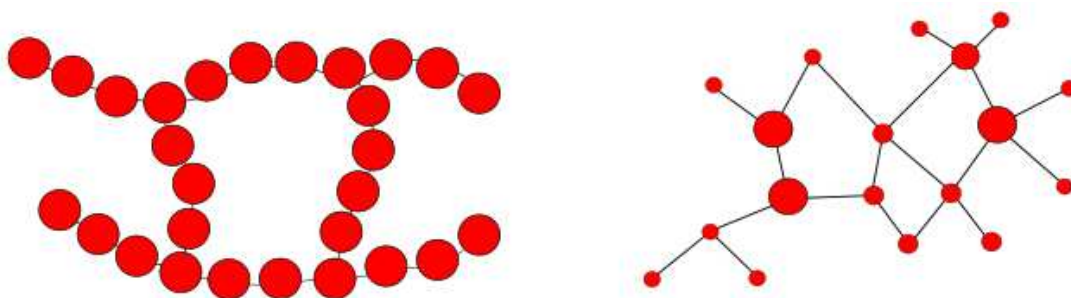
Jsou specifické tím, že mají na základním řetězci boční větve a tak se nemohou dostatečně přiblížit jedna k druhé, proto mají nižší hustotu než lineární polymery. Dochází také k menší pohyblivosti makromolekul. [6]



Obr. 1.3 Rozvětvená struktura [4]

Síťované polymery

Mezi tyto polymery se řadí blokové kopolymery a roubované kopolymery. [6] Jsou charakteristické několika přímými nebo rozvětvenými polymery mezi sebou propojenými vazbami a tímto vytváří jednu nekonečnou makromolekulu (prostorovou síť). Mohou mít dva druhy sítě – řídkou, hustou. Řídké sítě mají elastomery a husté sítě mají reaktoplasty. Důsledkem těchto sítí vznikají polymery, které se vykazují vysokou tvrdostí, odolností proti vysokým teplotám a také tím, že jsou velice tuhé. [6]



a) molekuly se zkříženými články, b) síťovaná struktura
Obr. 1.4 Síťovaná struktura [4]

1.2 Rozdělení dle složení a chování za určité teploty

Mezi tyto polymery patří termoplasty, reaktoplasty a elastomery. [6]

Termoplasty

Působením vyšší teploty měknou, až tají a ochlazením naopak tuhnou. Tento cyklus je možné vícekrát opakovat, aniž by došlo k zásadním změnám vlastností termoplastů. [7]

Reaktoplasty

Působením vyšší teploty tají a dalším zahříváním dochází k vytvrzování. Při vytvrzování přechází reaktoplast do netavitelného stavu, protože při vytvrzování dochází k chemické reakci, která vede k zásadním změnám vlastností reaktoplastu. [7]

Elastomery

Působením vyšší teploty měknou, ale jen omezenou dobu a dalším zahříváním dochází k chemické reakci, která způsobuje prostorové sesíťování struktury. Tato reakce se nazývá vulkanizace. [6]

2 Kabely obecně

Kabel byl dříve označován jako lano, ale postupem času a vývoje odborníci označili kabel jako soustavu paralelně vedených vodičů v jednom svazku se společnou vnější ochrannou izolací. Kabely můžeme rozdělit na skupiny podle počtu vodičů. Hlavním a základním prvkem kabelu je vodivá žíla (nejčastěji z mědi). Těchto žil může být v jednom kabelu maximálně dvacet. Každá z těchto žil je odizolovaná od ostatních.

Již v první fázi výroby kabelu se již rozhoduje o tom, k čemu bude daný kabel sloužit a jaké budou jeho vlastnosti. [1]

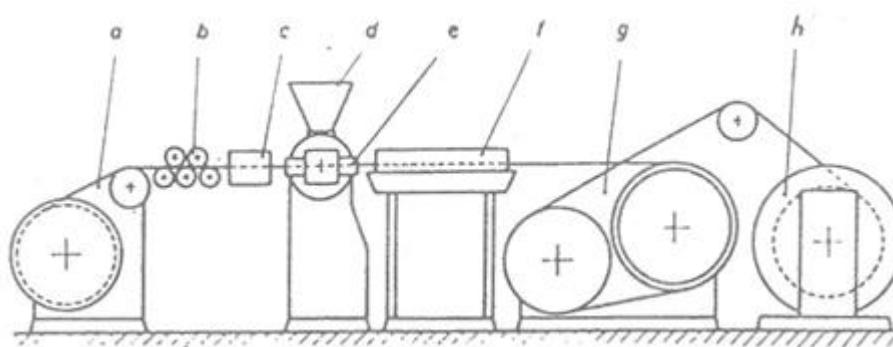
Jádro vodiče může být izolováno několika způsoby. Na izolaci může být použit izolační elektrotechnický papír, tlakový inertní plyn, nebo nanesené polymerní směsi. Jednožilové kabely jsou používány například pro fotovoltaické systémy, vícežilové kabely podle druhu užití, elektrovedné vodiče k přenášení elektrické energie, optické vodiče k přenášení signálů. [1]

2.1 Výroba kabelu

V této části se zaměříme především na část výroby, která se týká samotného opláštění vodičů pomocí směsí, které se dále síťují.

2.1.1 Výroba plastové izolace a opláštění

Při této fázi dochází k výrobě a opláštění vodiče. Toto opláštění slouží jako ochranná izolace proti nepříznivým vnějším vlivům. Na izolaci se nejčastěji používají kombinace polyethylenů, polyvinylchloridů, ethylvinylacetátů, polyamidů, polytetrafluorethylenů a syntetických kaučuků. Při opláštění se pokrývá kabel vrstvou, která slouží proti mechanickým a chemickým vlivům a nejčastěji je vyráběna z olova, hliníku, nebo plastických hmot. Dle mezinárodní normy IEC 60502 pro nebezpečné prostory je nutno kabel dále chránit dalšími vrstvami. Ochrannou vrstvou může být například pancíř. [9]



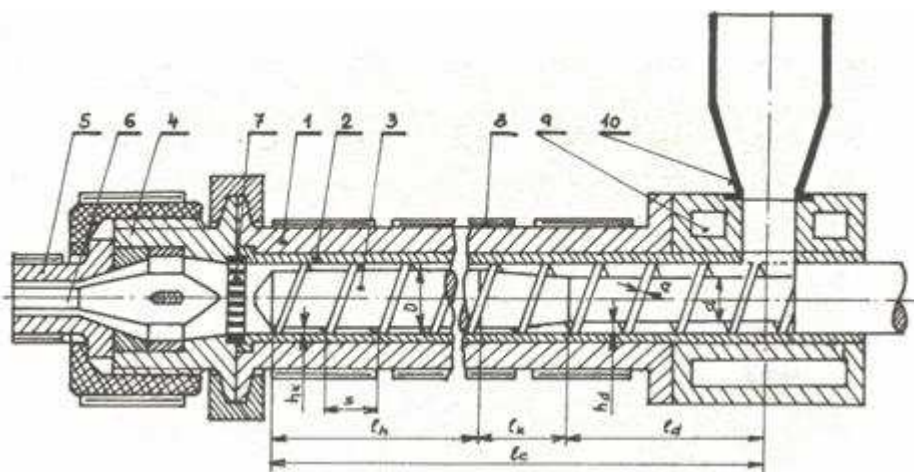
a - odvíjení, b - vodící kladky pro vedení a rovnání drátu, c - předehřev drátu, d - vytlačovací stroj, e - oplášťovací hlava, f - chladicí vana, g - odtah, h - navíjení

Obr. 2.1 Schéma linky na opláštění vodičů (převzato z: [6])

Na obrázku 2.1 je zobrazeno schéma linky, při které dochází k opláštění vodičů pomocí termoplastů. Jednotlivý postup výroby má několik fází. V První fázi je vodič (kabel) odvíjen z cívky přes vodící klady do předehřívacího zařízení. Poté je nahřátý vodič (kabel) přesunut

pomocí odtahu synchronizovanými odtahovacími válci do příčné oplášťovací hlavy. V další fázi je již vzniklý plášť kalibrován (pod tlakem nebo přetlakem) a ochlazován ve chladicí vaně. Dále je měřena a kontrolována soustřednost pláště, také průměr a izolační vlastnosti. V poslední fázi je již hotový vodič (kabel) navíjen na cívku v navíjecím ústrojí. [6]

Při výrobě izolace můžeme z obrázku 2.2 vyzorovat, že vodič vždy prochází přes vytlačovací stroj. Pro výrobu vodičů (kabelů) se využívají především šnekové vytlačovací stroje. Tyto stroje mají na vstupní části tzv. násypku, do které se sype granulovaný nebo aglomerovaný polymer. Tento polymer se musí nejprve přehřát a za odplynění stlačit. V další fázi je v kompresní části stlačován, plastikován s dalšími přísadami a ve výstupní fázi pod tlakem vytlačován šnekem do vytlačovací hlavy. Obecně nemusí být vytlačovací stroje pouze jednošnekové, ale pro různé aplikace se konstruují i dvoušnekové vytlačovací stroje.



1 – pracovní válec, 2 – pouzdro, tavící komora, 3 – šnek, 4 – vytlačovací hlava, 5 – hubice, 6 – trn, 7 – lamač, 8 – topení, 9 – chlazení, 10 – násypka

Obr. 2.2 Jednošnekový vytlačovací stroj (převzato z: [6])

3 Izolace kabelů a materiály na ně použité

Jednotlivé kabely se od sebe liší dle použitých polymerů jako ochranné izolace. Izolaci zvolíme dle účelu kabelu. Tato ochranná izolace kabelů by se dala rozdělit na 3 části. [18]

3.1 Kaučuky nebo vulkanizované elastomerické izolační látky

Mezi tyto materiály se především řadí: NEOPREN, EPDM, EPM, SBR, SILIKON [18]

3.1.1 NEOPREN (polychloropren)

Kapalina, která se připravuje adicí chlorovodíku na vinylacetylen, slouží k výrobě chloroprenového kaučuku s velkým využitím pro elektrické kabely. [5] V současné době se neopren vyrábí emulzní polymerací. Má lepší vlastnosti než přírodní kaučuk a je vysoce odolný vůči chemickým rozpouštědlům. Polychloropren je velice odolný vůči klimatickým podmínkám a vykazuje se malou hořlavostí. Provozní teploty se pohybují od $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ především díky vulkanizaci. [1]

3.1.2 EPM a EPDM elastomery

Souhrnně se často tyto elastomery označují jako EPR, přičemž jsou tím porušena mezinárodní pravidla. Písmeno R označuje totiž nenasycený hlavní makromolekulární řetězec. [1]

EPR (ethylen-propylenový kopolymer) a EPDM (ethylen-propylen-dienový terpolymer) jsou amorfní kopolymery, které obsahují až z 50 % propylen. Jejich výroba spočívá v Zieglerových-Nattových katalyzátorech. Používají se pro výrobu dveřních a okenních profilů automobilů, izolační a střešní fólie ve stavebnictví, jako těsnění [3] a také nachází využití pro izolace vysoce a středně napěťových elektrických kabelů. [15] Ethylen-propylenový kaučuk má rozsah pracovních teplot od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$. [24]

EPM je nasycený kopolymer, tudíž jej není možné síťovat pomocí síry. Vulkanizace EPM se dělá radiací nebo peroxidy, [14] což je dosti obtížné. Jeho nasycený charakter způsobuje jeho lepší vlastnosti vůči stárnutí, ozonu a kyslíku. [3] Nejvíce se v praxi využívá dikumyl peroxid. [1]

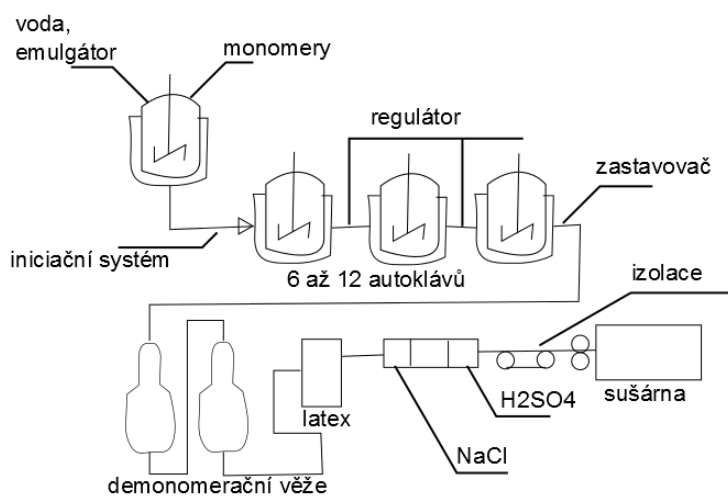
EPDM neboli terpolymery ethylenu a propylenu s nekonjugovaným dienem [1] jsou terpolymery, které mají malé množství nekonjugovaných dienů (3 až 5 %). Dieny podporují a umožňují klasickou vulkanizaci sírou díky tomu, že vnášejí do řetězců dvojnou vazbu. Kaučuky, které obsahují tyto dieny, mají vynikající odolnost vůči stárnutí, vůči chemikáliím, alkoholům a kyselinám. Naopak jsou velmi málo odolné vůči pohonným látkám a olejům. Nepřítomnost polárních skupin v těchto materiálech způsobuje malou konfekční lepivost (adheze ke kordům). [3] Nejvíce se v praxi využívá cyklopentadien a 1,4-hexadien. [1]



Obr. 3.1 a) Vícežilový kabel typu FG7OR, b) Jednožilový kabel typu FM9, c) Vícežilový kabel typu H07RN-F (převzato z: [18])

3.1.3 Butadien-styrenové kaučuky a Butadien-styrenové termoplastické kaučuky

Řadí se mezi syntetické kaučuky, které se vyrábí emulzní kopolymerací butadienu a styrenu. Tento kaučuk byl vyvinut v Německu na sklonku 30. let a označení SBR dostal v USA. Základem tohoto prvku je emulzní polymerace, která obsahuje ze 70 % butadien a z maximálně 30 % styren. [3] Dnes se nejčastěji vyrábí tzv. studenou polymerací, což znamená radikálovou emulzní kopolymerací při 5 °C [1] a probíhá v 6 až 12 autoklávech z nerezové oceli o obsahu 10 až 30 m³ [3]. V Česku tento kaučuk vyrábí závod Kaučuk v Kralupech nad Vltavou. SBR kaučuky se nemusí vyrábět pouze emulzní kopolymerací, ale mohou se také vyrábět roztokovou kopolymerací. Touto cestou získáváme vysoko-styrenové SBR, které můžeme rozdělit na dva typy. Prvním typem jsou tzv. samoztužené elastomery a druhým typem jsou tzv. butadien-styrenové pryskyřice. Samoztužené elastomery obsahují styren maximálně z 55 % na rozdíl butadien-styrenové pryskyřice ho obsahují až ze 79 %. V praxi lze také použít termoplastický butadien-styrenový kaučuk označovaný jako YSBR, který má vlastnosti termoplastů a za zvýšených teplot přechází stejně jako termoplasty do plastického stavu a tak ho nelze použít k výrobě teplovzdušných materiálů. [1] Také lze využít kaučuk označovaný jako E-SBR, který má větší odolnost proti oděru. [3]



Obr. 3.2 Schéma výroby butadien-styrenového kaučuku [3]

3.1.4 SILIKONY (Silikonové kaučuky)

Mezi tyto kaučuky se řadí MQ, MVQ, MPVQ, MPQ, které se vyrábějí hydrolyzou dichlorsilanů jejich samovolnou polykondenzací nebo polymerací cyklosiloxanů. Řadí se mezi lineární polysiloxany a mají velmi malou teplotní závislost. Mohou se používat v rozmezí od $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Silikonové pryže se uplatňují spíše pro vyšší teploty nad $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. V pracovním rozsahu vykazují vysokou odolnost a dobré vlastnosti. [1]

Kostra řetězce silikonového kaučuku je tvořena intramolekulární siloxanovou vazbou, neboli SI-O. Tato vazba je podstatně silnější ($452\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) než nosná vazba u konvenčních elastomerů (C-C $363\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). [9]

Silikonové kaučuky můžeme rozdělit na 3 hlavní typy. Prvním typem jsou kaučuky vulkanizovatelné za tepla a druhým typem jsou kaučuky vulkanizovatelné za teploty místnosti. [11]

Pro vulkanizaci za běžné teploty se používají silikonové kaučuky schopné lití a natírání. Mají molekulovou hmotnost v rozmezí $1\cdot 10^4$ až $1\cdot 10^5$. Pro vytvrzovací reakci musí být přítomna voda, protože absolutně suché kaučuky ztrácí schopnost vulkanizace. Třetím typem je kaučuk vulkanizovatelný za chladu, který se používá například pro snímání otisků zubů. [11]

Vulkanizace je za normální teploty velmi pomalý proces, který je ale možné urychlit dibutylcindilaurátem. Jako síťovací činidlo lze použít buď ethylsilikát 40 (dekaethoxytetrasiloxan) nebo také H-olej (polymethylhydrosiloxan), přičemž ethylsilikát 40 je stabilní a levný prvek. Rychlost vytvrzování roste s teplotou a koncentrací vody, síťovadla a katalyzátoru. [3]

Nejznámějšími silikonovými kaučuky jsou například polydimethoxysilan (MQ), který se již v dnešních dobách téměř nepoužívá. Dříve se používal do licích, nátěrových a tmelových směsí, ale byl nahrazen methylvinylpolysiloxanem (MVQ). Tento kaučuk obsahuje přibližně 0,2 mol % vinylových skupin. [1] Tyto vinylové skupiny se do řetězců vnášejí kopolymerací s tetramethyltetravinylcyklotetrasiloxanem nebo vinylheptamethylcyklotetrasiloxanem. Tyto prvky vznikají hydrolyzou

methylvinylchlorsilanů. [3] MVQ umožňují výrobu silikonové pryže, která odolává teplotám až 200 °C. [1]

Další skupinou jsou MPVQ neboli methylfenylvinylpolysiloxany, které jsou určeny k používání za velmi nízkých teplot. Pracovní teploty se pohybují až k -90 °C. [1]

Silikonové kaučuky se obecně používají v lékařství jako implantáty a oční čočky, ale také ve stavebnictví jako tmely, v elektrotechnice a elektronice, v chemickém a potravinářském průmyslu, hlavně také v kabelovém průmyslu k izolaci vodičů. Tyto vodiče jsou vysoce tepelně namáhány. [1] V posledních dobách se pro vulkanizaci silikonových izolací vodičů používá radiační technika s urychlovači elektronů. Tímto se zabývá závod Kablo Kladno a.s. ve Vrchlabí. [3]

Tyto prvky jsou velice odolné nejen vůči teplotám, také ale i vůči olejům, alifatickým uhlovodíkům, [18] UV záření, [9] ozónu a silným oxidačním kyselinám. [18] Právě díky působení a odolnosti za vysokých teplot 200 až 250 °C, ale krátkodobě i 300 °C až 350 °C jsou tyto kaučuky při teplotách v rozmezí 100 °C až 150 °C lepší a odolnější než dienové elastomery. [3]

Nevýhodou jsou ale siloxanové vazby, které způsobují vyšší měkkost, ohebnost, menší odolnost vůči otěru a přetržení oproti ostatním elastomerům běžně používaným v kabelovém průmyslu. Jako dodatečná ochrana kabelů se proto používá další ochranná vrstva. Touto ochranou může být opředení kabelů skelnou vrstvou nebo také platinou tvrzený silikonový kaučuk, který je velmi odolný vůči přetržení a vzniku mikrotrhlin, ale také cenově výrazně náročnější. [18]

3.2 Termoplastické izolační látky

Mezi tyto materiály se především řadí tyto: PVC, SANTOPRENE®, EVA, PP, PE, PET, PA, fluoropolymery ETFE, FEP, MFA, PFA, PTFE. [18]

Termoplasty jsou charakteristické tím, že mají provozní teploty mezi 60 °C nebo 70 °C až do 260 °C (PTFE). [18] Obecně jsou to polymery, které jsou za zvýšené teploty ve tvárném a plastickém stavu a po jejich ochlazení zpět ztvrdnou do stavu tuhého. Ve stavu plastickém se tyto látky dají tvarovat lisováním nebo vytlačováním do požadovaného tvaru.

Díky těmto změnám struktury termoplastických látek se termoplasty řadí mezi lépe recyklovatelné materiály. [1]

Zvláštní skupinou termoplastů je skupina termoplastických elastomerů, které jsou ohebností podobné jako vulkanizované kaučuky. Fyzikální vlastnosti se ale odvíjejí od základního polymeru, ze kterého jsou vyrobeny. [18]

3.2.1 Polyvinylchlorid (PVC)

PVC je jeden z nejdůležitějších termoplastů v oblasti výroby izolace kabelů. Tento prvek má relativně nízkou cenu a spoustu užitečných vlastností v této oblasti. [3] Je nejvýznamnějším zástupcem vinylových polymerů a také jedním z nejmasivněji vyráběných termoplastů. [1] Od toho se také odvíjí jeho cena. Mezi již zmiňované užitečné vlastnosti PVC patří například snadná zpracovatelnost (válcováním, vstřikováním, vyfukováním a vakuovým tvarováním), schopnost želatínace za pomoci různých změkčovadel a chemická stálost a odolnost [1]. Změkčovaný polyvinylchlorid se užívá pro izolace kabelů. [9]

PVC se zpracovává dvěma způsoby. Prvním způsobem zpracování je způsob za použití změkčovadel pouze se stabilizátory a modifikátory na tvrdé výrobky. Druhý způsob je za pomoci změkčovadel na fólie, ochranné rukavice a hlavně také kabely. [1]

Se vzrůstajícím stupněm změkčení a zvyšující se teplotou klesá chemická odolnost PVC. Bez změkčení je velmi odolný vůči neoxidujícím kyselinám i zásadám. Za normální teploty pohltí neměkčený PVC přibližně 1 % vlhkosti. [1]

Stupeň změkčení si znázorníme tabulkou.

Tab. 3.1 Změna určitých vlastností PVC v závislosti na koncentraci dioktylfthalátu [9]

Poměr změkčovadlo/PVC	Izolační odpor R při T= 50 ° C	Elektrická pevnost E	Pevnost v tahu	Prodloužení ϵ	Mrazuvzdornost
	[$\Omega \cdot \text{cm}$] $\times 10^{14}$	[kV. mm^{-1}]	[Mpa]	[%]	[°C]
25/70	51.012	27	24.5	270	-18
30/70	81.011	26	22	230	-26
35/65	31.011	25	19.5	340	-33
40/60	11.011	25	16.5	350	-40

Nevýhody PVC jsou riziko způsobení rakoviny jater nebo ledvin. Z tohoto důvodu je při jeho zpracování a výroby povolena pouze maximální koncentrace v pracovním prostředí pro nové provozy 2 ppm a pro staré provozy 5 ppm [3] (parts per milion) neboli jedna miliontina celkové hodnoty.

Kabely izolované pomocí PVC byly až do nedávné minulosti nejčastěji vyráběné a nejrozšířenější kabely na trhu. PVC má ovšem ale neblahý vliv na životní prostředí a lidské zdraví kvůli přítomnosti změkčovadel ftalátů a také kvůli přítomnosti chlóru. V některých evropských státech je také zákaz používání olova, které zhoršovalo termické vlastnosti materiálu a snižovalo životnost při vysokých teplotách. [18]

3.2.2 Santoprene ®

Santoprene ® je jedním z nejlepších příkladů kaučuku, který je dnes na trhu. Je to termoplastická sloučenina, která se zpracovává obdobným způsobem jako ostatní plasty, ale výhodou Santoprene ® je ta, že má stejné úrovně pružnosti a trvanlivosti jako běžně se vyskytující přírodní gumárenské směsi. Tato látka se používá pro řadu aplikací také proto, že má delší životnost jak v horkých, tak ve studených prostředích. Tento materiál je také více používán oproti gumě. [16]

Santopren ® může být zpracováván různými způsoby, je velmi snadné a finančně nenáročné tento materiál vyrábět a také může být recyklován. Jedním z druhů Santoprene ® je také brusně odolný materiál, který lze snadno vyrábět vstřikováním. Díky snadné recyklovatelnosti materiálu, je možné přepracovat materiál do nového výrobku. Vzhledem k recyklovatelnosti je tento produkt velmi šetrný k životnímu prostředí. [16]

3.2.3 EVA (Kopolymer ethylenu s vinylacetátem)

Kopolymery EVA jsou průsvitné až průhledné, mohou mít vysokou pevnost. Rozpouští se v ketonech a aromatických a chlorovaných uhlovodících. [3] Používá se jako modifikátor vlastností rozvětveného polyethylenu, polypropylenu, polyvinylchloridu a dalších křehkých termoplastů. [1] EVA s obsahem 40 % až 70 % vinylacetátu se používají jako oxidačně sesíťované kaučuky, které mají nadprůměrnou tepelnou odolnost. Především se tak používají pro opláštění kabelů a výrobu fólií. [3]

3.2.4 Polypropylen (PP)

PP se řadí do skupiny polyolefinů a je jedním z mladších termoplastů. Typ polypropylenu, který se používá na izolaci kabelů, se označuje obchodním názvem Mosten. Mosten má dobrou stálost, tvrdost, nízkou hustotu a vysokou odolnost vůči otěru. [9] PP má nepolární strukturu, je neprůhledný díky stupni krystalinity. Teplota tání čistého polypropylenu je kolem 176 °C [1] a pracovní teplota se pohybuje od -160 °C do 125 °C. [9] Na rozdíl od lineárního polyethylenu se liší nižší hustotou, menší odolností vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti. [9]

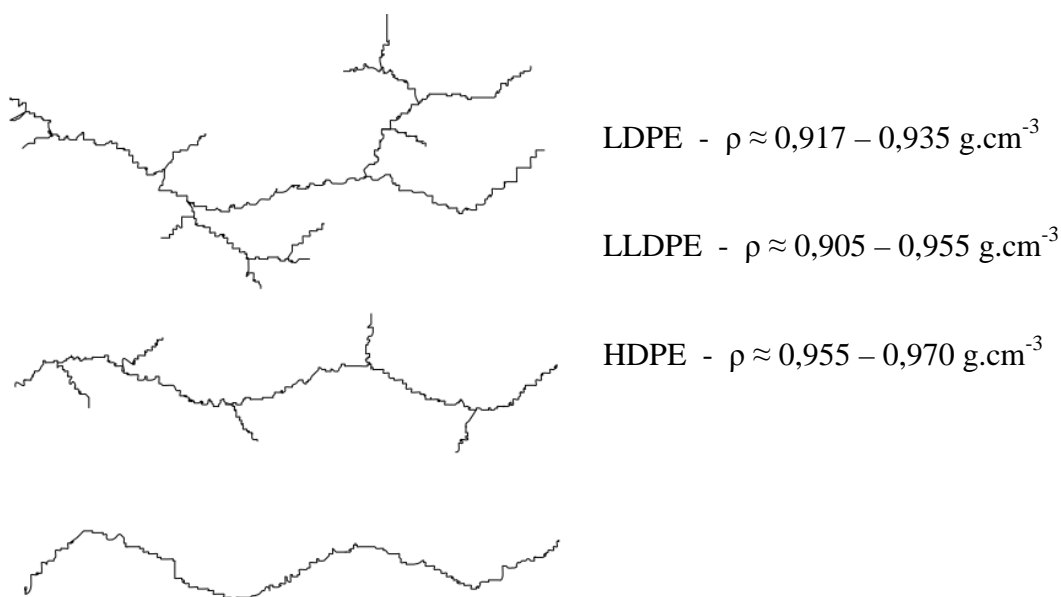
Na druhou stranu má PP oproti PE větší pevnost, tvrdost a odolnost vůči oděru. [1] Určitým druhem polypropylenu, který se používá jako kabelová izolace je také S-PP (syndiotaktický polypropylen), který se liší tím, že má lepší parametry, zejména tak velikost průrazného napětí, závislost na teplotě než kabely se síťovanou izolací XLPE, přičemž XLPE je v dnešní době velmi populární materiál používaný pro kabelovou izolaci. V dnešní době není PP příliš používaný materiál vzhledem k jeho nízké odolnosti vůči mrazu a vysoké tuhosti, a tak se používá výhradně pro kabely malého průměru. [9]

3.2.5 Polyethylen (PE)

PE je jedním z nejjednodušších termoplastů. Vyrábí se polymerací plynného ethylenu za pomoci katalyzátorů a reakčních činidel. [9] Základní strukturu polyethylenu tvoří uhlíkový řetězec, který nenesé žádné substituenty. Vzhledem k tomu, že je PE vyráběn mnoha způsoby, má tedy širokou škálu použití s různými zpracovatelskými a užitnými vlastnostmi. [3]

PE můžeme rozdělit na dvě hlavní skupiny. První skupinou jsou polyethyleny s lineární strukturou a druhou skupinou jsou polymery s rozvětvenou strukturou. Lineární PE jsou charakteristické vysokou hustotou a označují se jako HDPE (HD - high density, neboli vysoká hustota). Rozvětvené PE se označují jako LDPE (LD – low density, neboli nízká hustota). [1] Mezistupeň mezi těmito dvěma strukturami je také významný lineární PE s nízkou hustotou neboli LLDPE (LLD – linear low density, neboli lineární nízká hustota). [3] [12]

Další rozdělení PE do 3 hlavních základních skupin, kterými jsou LDPE, LLDPE a HDPE, si zobrazíme na následujícím obrázku.



Obr. 3.3 Struktura řetězců LDPE,LLDPE a HDPE a jejich hustota [9]

LDPE (neboli nízkohustotní polyetylen) je termoplast, který je vyrobený z monomeru etylenu a je nejvíce používaným typem. Začal se vyrábět v roce 1939 pomocí vysokotlakého procesu přes radikálovou polymerizaci. Je velmi flexibilní, pružný a odolný vůči kyselinám, proto se hojně využívá. Nevýhodou tohoto materiálu je ovšem jeho poměrně malá tloušťka. LDPE je charakteristické největším větvením, což má za následek menší mezimolekulární síly a nižší pevnost v tahu, ale vyšší odolnost. [29] [30] Pro výrobu se používá buď míchaná nádoba (autokláv) nebo trubkový reaktor. [31]

LLDPE (lineární nízkohustotní polyetylen) je nejmladším typem PE. Strukturou se podobá HDPE, ale má menší hustotu vzhledem k velkému počtu krátkých řetězců. Obecně je LDPE velmi pevný materiál, který si zachovává tvar. Možnost výroby tohoto typu PE je výroba v roztoku, nebo výroba v plynné fázi. [31]

HDPE (vysokohustotní polyetylen) je nejvíce tvrdý a také nejméně ohebný z těchto typů ethylenů. Je charakteristický nejmenším počtem postranních řetězců, proto má také vyšší hustotu. Tento typ polyetylenů se vyrábí suspenzí, nebo plynnou fází stejně jako LLDPE. [31]

PE nemusí být rozděleno pouze na tyto 3 skupiny, ale může být vzhledem k odlišné hustotě rozděleno na více dalších skupin (MDPE, ULDPE, HMW-HDPE a UHME-HDPE). Závislost PE na hustotě je zobrazena v následující tabulce. [9] [13]

PE má velmi jednoduchý a levný proces výroby a proto je také druhým nejrozšířenějším materiálem používaným pro kabelový průmysl, hned po PVC. Jednotlivé modifikace PE se mezi sebou značně liší například pravidelností, větvením, úrovní krystality a také délkou molekulárního řetězce. PE materiály jsou velmi schopné slučování se s jinými anorganickými i nanokompozitními materiály. [9]

Tab. 3.2 Rozdělení PE dle hustoty[3]

Typ	Zkratka	Hustota (g/cm ³)
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (ULD - ultra low density)	0.888-0.915
PE s nízkou hustotou	LDPE (LD - low density)	0.915-0.935
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (LLD - linear low density)	0.910-0.925
PE se střední hustotou	MDPE (MD - medium density)	0.925-0.940
PE s vysokou hustotou	HDPE (HD - high density)	0.941-0.967
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (HMW - high molecular weight)	0.944-0.954; MH=200 000-500 000
PE s ultra vysokou molekulovou hmotností	UMHW-HDPE (UMWH - ultra high molecular weight)	0.955-0.967; MH=3 000 000-6 000 000

3.2.6 Nesesítěné PE

Izolace pro kabely z nesesítěného polyethylenu jsou málo používané kvůli nízkým provozním teplotám, které se pohybují od 70 °C do 90 °C. Existují však různé modifikace těchto nesesítěvaných PE (například s vyššími provozními teplotami, s ohniodolnými vlastnostmi a se sníženými emisemi kouřů. Tyto PE se hojně využívají pro ohniodolné kabely v kombinaci s dalšími surovinami (například silikon). [10] Mezi ohniodolné kabely se řadí například POLY-FIRE RESISTANT a FIRE RESISTANT CABLE BS 6387, který vyrábí CET ELETRIC. Vlastnosti těchto kabelů jsou v souladu s normami a standardy. [10]



Obr. 3.4 Ohniodolné kabely vyrobené firmou CET ELETRIC (převzato z: [10])

3.2.7 Polyethyltereftalát (PET)

PET je nejvýznamnější termoplastický polyester a v současné době také polykondenzát kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Výroba probíhá dvoufázově. Ve velkém rozsahu se tento materiál používá na oplétání vodičů elektrického proudu. Vlákno z tohoto materiálu méně navlhá a rychleji schne, také je stálejší vůči světlu než polyamidové vlákno. PET je také odolný vůči klimatickým podmínkám i zahřívání. Provozní teplota je od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. [3]

3.3 Sesítené izolační materiály

Mezi tyto materiály se především řadí tyto: XLPE, VARPEN, RADOX. [18]

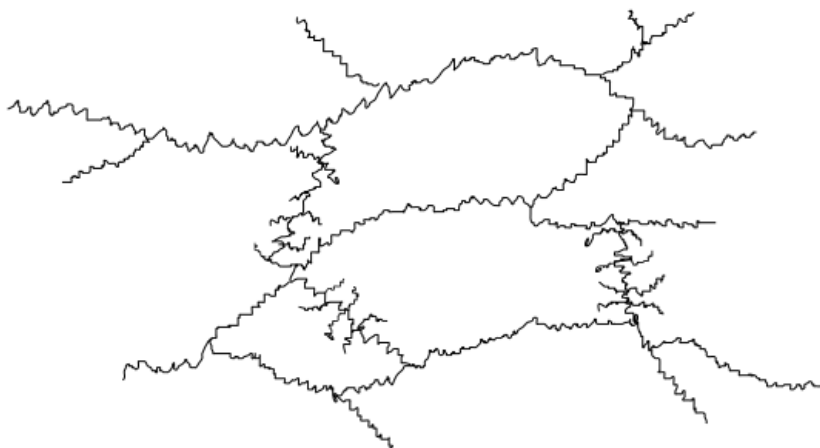
Obecně platí, že sesítené polymery jsou charakteristické lepšími mechanickými a elektrickými vlastnostmi, než nesesítené termoplastické polymery a kaučuky. Sesítené materiály jsou za vysoké teploty lisovány, takže se oproti termoplastům při vysokých teplotách netaví. Také oproti termoplastům nastává u sesítených materiálů po lisování změna ve vnitřní struktuře daného polymeru. Vytváří se nevratné příčné vazby mezi řetězci a vytváří tak uspořádání podobné síti. Síťovanou strukturu můžeme vidět v obrázku 1.4 v kapitole 1.1. Odolnost vůči vysokým teplotám dovoluje těmto polymerům dosáhnout krátkodobě i velmi vysoké vrcholové teploty oproti provozní teplotě materiálu. Pakliže jsou i sesítené materiály trvale vystaveny vysokým teplotám, ztrácí mechanické a elektrické vlastnosti. Do skupiny sesítených izolačních materiálů patří všechny kabely s izolací na polyfenolové bázi. Polyfenolová báze vzniká odvozením z řetězce polyethylenu. [10] Síťované polymery jsou také odolné vůči organickým rozpouštědlům. [3]

3.3.1 XLPE

Polyethylen a jeho vlastnosti lze zlepšovat pomocí všech typů katalytických reakcí. Mnohé tyto aplikace bohužel vyžadují vyšší nároky na výrobu a provozní parametry. Náklady můžeme snížit vhodným výběrem PE, nebo také modifikací určitých parametrů například snížením objemu materiálu po extruzi na žílu. [9]

Lepších vlastností PE lze dosáhnout metodou síťování, která zlepšuje vlastnosti materiálu vzhledem ke klimatickým podmínkám a k odolnosti za vysokých teplot. [9] Kabely, které jsou izolované v XL-PE umožňují vyšší provozní teploty pohybující se kolem $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tyto kabely mohou mít i krátkodobé teplotní zatížení kolem $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sesítené PE kabely

umožňují oproti termoplastům vyšší průtok proudu a zaručují rozměrovou stálost i při vysokých teplotách. [10] Při nižším stupni síťování si síťovaný PE zachovává tepelnou tvarovatelnost. Při narůstajícím zvyšování příčných vazeb neboli zvětšování sítě PE tato tepelná tvarovatelnost prudce klesá. [3]



Obr. 3.5 Příčné vazby mezi dvěma řetězci PE [10]

Nyní si zobrazíme tabulku, ze které jsou patrné změny po síťování daného materiálu.

Tab. 3.3 Změna vlastností v závislosti na síťování PE [10]

Vlastnosti PE	Změna vlastností vlivem síťování
Index toku taveniny	Snížení
Hustota	Beze změn / snížení
Molekulární hmotnost	Výrazný nárůst
Pevnost v tahu	Beze změn / mírný nárůst
Prodloužení při přetržení	Snížení
Rázová houževnatost	Výrazné zlepšení
Odolnost proti otěru	Značné zlepšení

Jelikož je pomocí síťování zlepšena odolnost vůči vysokým teplotám, splňuje tak XLPE požárně bezpečnostní charakter. To, že jsou tyto materiály i jiné síťované termoplasty požárně bezpečné, je velmi ceněná vlastnost v praxi. [1] Oproti klasickým izolacím z PE jsou tyto materiály odolné i při vysokých teplotách [9], ale klasické PE po určitém vysokém zahřátí rychle ztrácí mechanické a elektrické vlastnosti a struktura PE se tzv. rozpadá na jednotlivá zrna a dochází k následnému hoření a tečení materiálu. [10]

Zkouškou tečení se zabývá norma ČSN EN 50399, kde se měří výskyt hořících kapek. Kabely s izolací XLPE mají provozní teploty od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do $+145\text{ }^{\circ}\text{C}$. [10]

I izolace z XLPE, které se začaly vyrábět v roce 1970, vykazovaly při vystavení větší vlhkosti špatné vlastnosti a tak v severní Americe v roce 1980 vyvinuli tzv. aditivní TR-XLPE, který vykazuje vynikající terénní služby i výkon. [19]



Obr. 3.6 Ukázka XLPE (převzato z: [18])

Mezi sesítěné XLPE kabely patří například kabel SOLAR XL, který využívá dvojitě izolace z XLPE a používá se pro fotovoltaické články [17] a solární panely. Tyto kabely mají výjimečně odolné vlastnosti vůči atmosférickým činitelům a měli by tak vydržet po celou dobu životnosti fotovoltaických zařízení. Mezi další zástupce XLPE patří také FE4/2, TS3 FLEX, FE4/G11 atd., které jsou vyráběné firmou CET. [10]

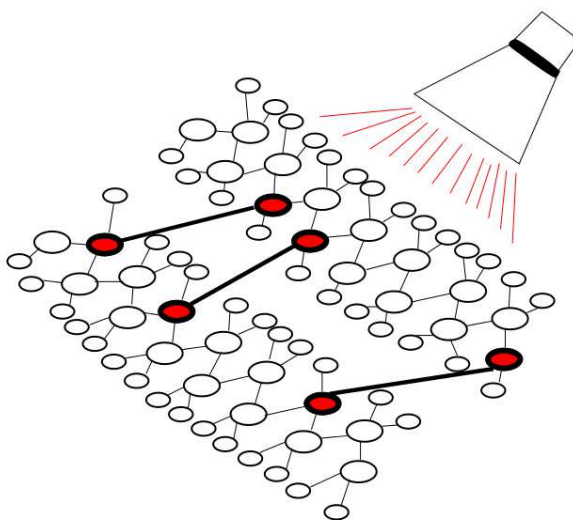
3.3.2 VARPEN®

VARPEN® je jedním ze sesíťovaných kabelů, který je vyroben sesíťováním z modifikovaného polyolefinu a řadí se mezi bezhalogenové kabely. Tento kabel se vykazuje velmi vysokými provozními teplotami od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ a maximálním teplotním zatížením až $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. VARPEN má jmenovité napětí 600/1000 V a vyrábí se v tloušťce od 0,75 mm do 10 mm s pocínovaným měděným jádrem. [20] Také splňuje normu ISO 34-1, což je vysoká odolnost k trhání. [21]

3.3.3 RADOX ®

RADOX ® je registrovaná ochranná známka společnosti Huber + Suhner. RADOX se vyznačuje nízkofrekvenčními produkty, které jsou odolné vůči teplotám, chemikáliím, elektrickému a mechanickému zatížení. Díky snížení tloušťky stěny také šetří hmotnost, prostor a také cenu vlivem úbytku materiálu. Také jsou velmi odolné vůči trhlinám v důsledku pnutí a splňují požadavky normy IEC 60332-3-24 C. [22]

Kabely RADOX jsou významné tím, že jsou síťované elektronovým svazkem, tudíž mají elektrony velkou energii a mění tak chemickou strukturu polymerů. Používají se pro různé aplikace ať průmyslové nebo dopravní a také pro robotiku. Jako kabely VARPEN se řadí mezi kabely s nízkou toxicitou a velkou odolností vůči klimatickým podmínkám (ozon, UV záření, apod.). Velkou výhodou těchto kabelů je, že mají vlastnost samozhašení. Používají se i pro solární kabely a také pro větrné energetické systémy, pro železniční průmysl, tramvaje atd. [22]

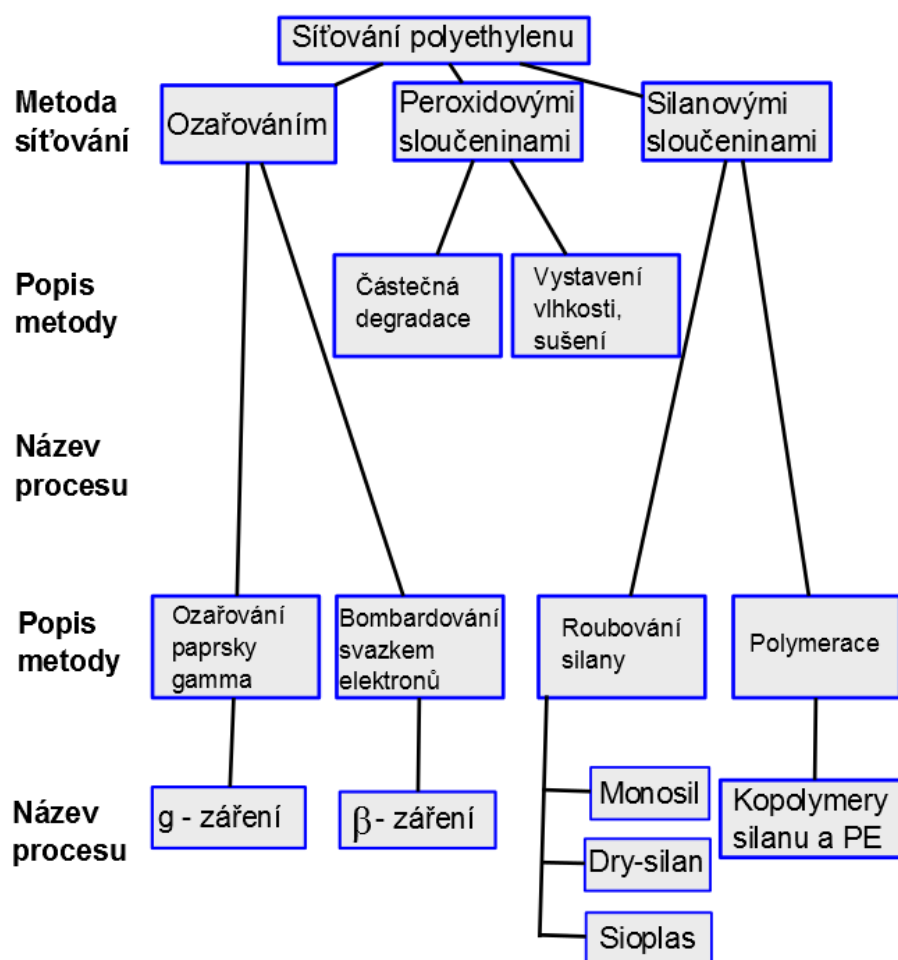


Obr. 3.7 Znárodnění kabelu s vysokou energií elektronů jak mění chemickou strukturu polymerů [22]

4 Proces síťování

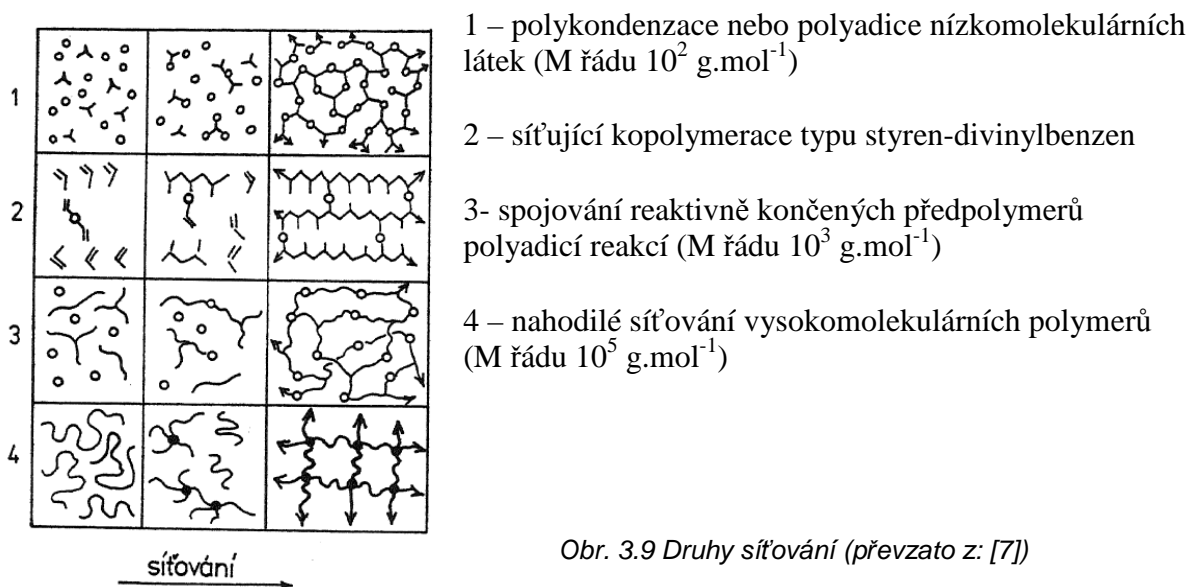
Síťování patří mezi velmi rozšířenou metodu pro modifikaci vlastností polymerů a jejich směsí. Především se tato metoda využívá v kabelovém průmyslu. [10] Síťováním se rozumí vzájemné spojování polymerních řetězců, při kterém vzniká prostorová síť. Vzhledem k tomu, že mají polymery velkou délku makromolekulárních řetězců, stačí přídavek malého množství síťovacího činidla a molekulová hmotnost polymeru vzroste nekonečně. [1] Síťují se především kaučuky, termoplasty a polyolefiny. [10] Vlivem síťování vznikají mnohem

odolnější polymery, které již nejsou rozpustné v organických rozpouštědlech, pouze v nich zvětšují svůj objem. Tyto polymery také nejsou tavitelné ani tvárné. Síťováním získávají tvarovou stálost. S narůstající hustotou sítě narůstá také odolnost a stálost daného polymeru. [1] Síťování může probíhat různými metodami, z nichž většina je založena na vzniku polyalkylových makroradikálů v různých etapách výrobního procesu daného polymeru. [10] Mezi významné metody síťování patří ozařování, síťování peroxidovými sloučeninami, roubování silanovými skupinami, vysokofrekvenční ohřev, ozařování UV zářením, redoxní iniciace a iniciace pomocí volných radikálů. [10]



Obr. 3.8 Metody síťování PE s použitím pro kabely [10]

Způsoby, při kterých vzniká prostorová síť, jsou například polykondenzace a polyadice tří nebo více funkčních monomerů, kopolymerace monomerů, vzájemná reakce makromolekulárních řetězců s vhodně zvolenými reaktivními skupinami, nebo také vulkanizace kaučuků a zabudování příčných vazeb do makromolekul lineárních řetězců. [1]



Obr. 3.9 Druhy síťování (převzato z: [7])

U všech způsobů tvorby sítě probíhají při síťování děje v určitých fázích:

- a) v první fázi narůstá délka molekul a zavádí se do systému příčné vazby [23]
- b) v druhé fázi při určitém stupni reakce dospěje systém do bodu gelace – při této fázi vzrůstá systém do nekonečné struktury, gelu [23]
- c) ve třetí fázi je překročen bod gelace a systém se náhle skládá ze dvou částí [23]
 - nekonečné struktury, gelu [23]
 - z molekul konečné velikosti, solu [23]
- d) ve čtvrtém kroku klesá obsah solu a jeho molární hmotnost se zmenšuje [23]

4.1 Příčné vazby

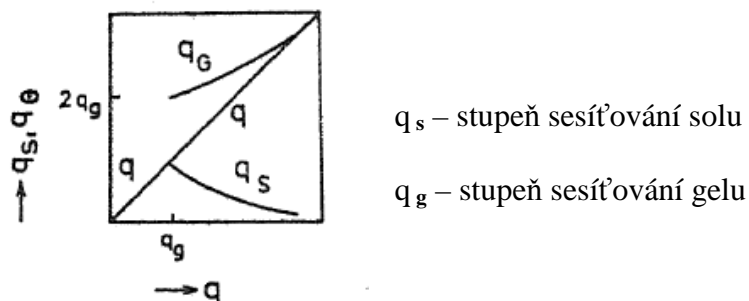
Příčné vazby vznikají tak, že lineární polymer, který obsahuje v řetězci reaktivní místa, reaguje se síťovacím činidlem. Pod pojmem příčná vazba rozumíme spojení dvou strukturních jednotek, které může vzniknout bez ohledu na chemickou povahu vzniklého uzlu. V některých případech se molekuly síťovacího činidla stávají součástí příčné vazby, v jiných případech naopak síťovací činidlo pouze přinutí reaktivní místa k vzájemnému spojení. Toto nastává například při síťování peroxidy nebo při síťování zářením. [7]

4.2 Bod gelace (gel a sol)

V první fázi, při zavádění příčných vazeb do lineárního polymeru o konečné relativní molekulové hmotnosti, vrostne nejprve molekulová hmotnost a poté až vznikne trojrozměrná síť. Když dochází k nasycení daného polymeru, začíná vznikat trojrozměrná struktura -gel- a systém se tak nachází v tzv. bodě gelace. Při každé vyšší koncentraci příčných vazeb, než jsou v bodě gelace, se polymer skládá ze dvou složek (gelu a solu). Gel je nerozpustný v rozpouštědlech, pouze v nich bobtná. Sol je rozpustný v rozpouštědlech a dá se extrahovat. Dosažením bodu gelace se mění vlastnosti daného materiálu v netavitelný a vytvrzený materiál. Pouze při malém sesíťování si polymery zachovávají tvárnost a tavitelnost. [7]

4.2.1 Rozdělení vazeb mezi gel a sol

Jak jsem již zmínil, po překročení bodu gelace dochází k rozdělení systému na gel a sol. Hmotnostní zlomky (obsažení) gelu a solu musí být rovny jedné, čili $S + G = 1$. Jelikož je hmotnostní zlomek solu (stupeň sesíťování) q_s obecně menší než hmotnostní zlomek q , dostáváme z hmotnostní bilance vztah $Sq_s + Qq_g = q$. Z tohoto vztahu můžeme následně vypočítat hmotnostní zlomek sesíťovaných jednotek gelu $q_g = q(1+S)$. [23]



Obr. 4.1 Zlomek sesíťovaných jednotek gelu a solu (q_g a q_s) v systému q při nahodilém síťování polymeru (převzato z: [23])

Po překročení bodu gelace je koncentrace gelu dvakrát větší než obsah solu, čímž je dáno přednostní tvoření vazeb v gelu oproti solu. [23]

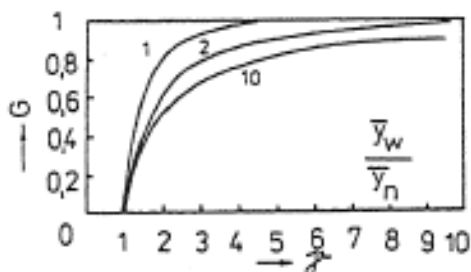
4.2.2 Závislost obsahu solu na sesíťování

Stupeň sesíťování v závislosti na obsahu solu můžeme vyjádřit rovnicí při použití polymeru s primární distribucí w_y pro dvoufunkční příčnou vazbu: [23]

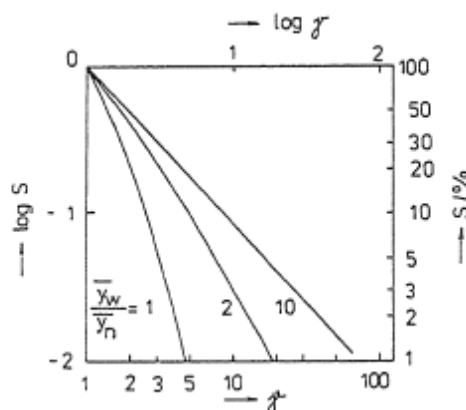
$$S = \sum_{y=1}^{\infty} w_y [1 - q(1 - S)]^y \quad (4.1)$$

Tato rovnice lze u vysokomolekulárního polymeru nahradit integrací a mocninu v rovnici nahradit exponenciální funkcí. [23]

$$(1 - G) \equiv S = \int_0^{\infty} w(y)e^{-q(1-S)y} dy \quad (4.2)$$



Obr. 4.2 Závislost gelu na síťovacím indexu q a y_n jsou průměry daného polymeru (převzato z: [23])



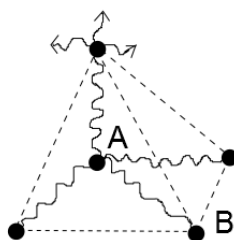
Obr. 4.3 Závislost solu v logaritickém tvaru na síťovacím indexu dle průměru (převzato z: [23])

Z grafů je patrná velká závislost obsahu gelu a solu při stupni síťování, protože se při jejich změně i razantně mění délka primárních řetězců. [23]

5 Ideální a reálná síť

5.1 Ideální síť

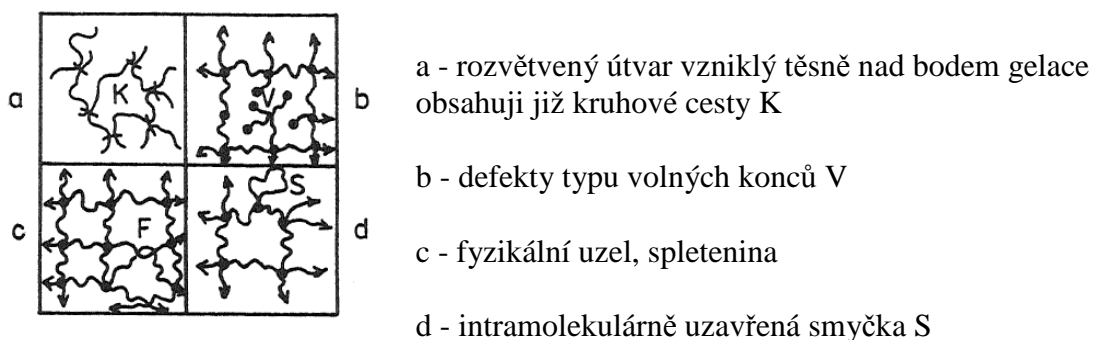
Ideální síť je pouze hypotetická struktura, která obsahuje uzly sítě a řetězce sítě. Ideální síť je charakteristická tím, že je každý řetězec sítě stejně dlouhý a na obou koncích každého řetězce je uzel. Funkčnost této sítě se dá vyjádřit jako počet řetězců vycházejících z jednoho uzlu. [23]



Obr. 5.1 Schéma části ideální sítě (převzato z: [23])

5.2 Reálná síť

Reálná síť je oproti ideální charakteristická tím, že jsou mezi makromolekuly zavedeny příčné vazby konečné délky, tím vzniká neideální neboli reálná síť. V reálné síti vznikají tzv. defekty, jejichž vznik může mít mnoho příčin. Jednou z příčin vzniku defektů je ten, že příčné vazby vznikají v řetězci nahodile a krajní příčná vazba je tak v průměru stejně vzdálena od konce řetězce jako od sousední příčné vazby. Druhým typem defektu může být tzv. fyzikální uzel, což znamená, že je vyšší koncentrace uzlů, které nepřenášejí vnější napětí. [23]



Obr. 5.2 Reálná síť a její defekty (převzato z: [23])

6 Síťovací prostředky

Do této skupiny se řadí veškeré látky, které se podílejí na procesu síťování, neboli při každém procesu, ve kterém dochází spojováním řetězců k vytváření trojrozměrné sítě. [7]

6.1 Síťovací činidla

Jsou nejdůležitějším prvkem síťovacích prostředků. Bez síťovacích činidel nemůže k samotnému síťování dojít, protože síťovací prostředky napomáhají ke vzniku příčných

vazeb. [1] Mezi síťovací činidla se řadí například vulkanizační činidla, jestliže se orientujeme na síťování (vulkanizaci) kaučuku. Pakliže se zaměříme na síťování reaktoplastů, organických peroxidů, ale i termoplastů, síťovacím činidlem jsou tzv. vytvrzovadla nebo tvrdidla. [25] Termoplasty ale nemají obecně určité označení, protože se začaly síťovat až v posledních desetiletích, přičemž se síťují peroxidy stejně jako při vulkanizaci kaučuku. Na síťování termoplastů lze použít i záření o vysoké energii γ , což jsou svazky urychlených elektronů nebo také ultrafialové světlo. U těchto prvků se síťují především polyolefiny a polyvinylchlorid hlavně právě na izolaci kabelů, protože získávají vyšší tvarovou stálost i za působení vysokých teplot. [1]

6.2 Aktivátory síťování

Aktivátory síťování jsou přísady, které aktivují síťovací reakci tím, že zmenšují její aktivační energii a zároveň roste počet příčných vazeb v makromolekulách. To má za následek, že vzniká mnohem hustější prostorová síť. Aktivátory se běžně dávkuje v jednotkách dsp. (dispenser – pro přesné dávkování kapalin). Dávkování se liší vzhledem k použité metodě síťování. Tyto metody můžeme vzhledem k dávkování rozdělit na vulkanizace sírou a donory síry, síťování peroxidy a na radiační síťování. U každých z těchto metod se aktivátory projevují jiným způsobem (mají odlišnou síťovací účinnost). [1]

6.3 Urychlovače síťování

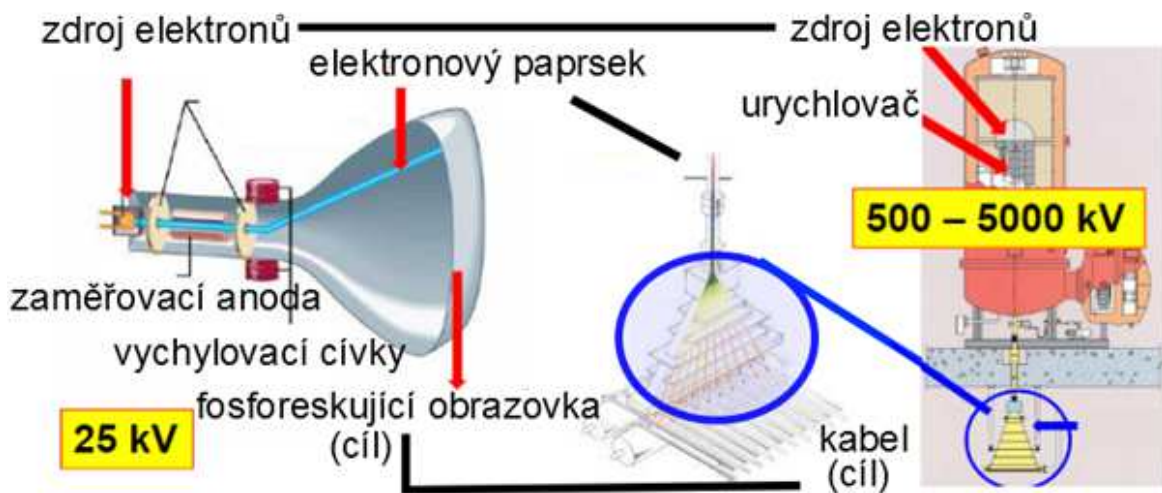
Vzhledem k tomu, že reakce síťovacího činidla s polymerem probíhá někdy velmi pomalu, musí se použít tzv. urychlovač síťování. Mezi urychlovače patří látky například urychlovače sirné vulkanizace kaučuků a také urychlovače vytvrzování reaktoplastů. [1]

7 Metody síťování

7.1 Síťování radiačním zářením (E-beam síťování)

Pod pojmem radiační síťování se rozumí pohyb vysoce energetických elektronů, které kolidují s polymerními molekulami, což vede k tvorbě vazeb uhlíku (-C-C-) mezi sousedními molekulami. [32] Při síťování radiačním zářením nebo peroxidy může probíhat současně také nahodilá degradace polymerů. [23] Uvažujeme, že v tomto případě při působení záření převážně probíhá síťování a daný polymer nedegraduje. [17] Tato metoda se používá již na hotovém výrobku (kabelu) za normální pokojové teploty a tlaku. [4] Při tomto procesu

již většinou není třeba dalších chemických přísad, ale pouze za předpokladu, že daný materiál obsahuje tři a více funkčních monomerů. [17] Radiační síťování je založené na jednoduchém principu. Tuto metodu lze rozdělit na dva druhy. Prvním druhem je záření beta a druhým záření gama. Při způsobu beta záření urychlené elektrony vyvolávají v ozařovaném materiálu chemickou reakci. [26] Absorbací záření do materiálu vznikají volné radikály (rozpad vazeb C-H), které spolu reagují a při následné reakci dochází ke vzniku trojrozměrné struktury, prostorové sítě, gelu díky spojení volných radikálů mezi sousedními řetězci za vzniku vazby C-C. [4] [26] Touto metodou vzniká trvalá síť, která dává materiálu stálé a lepší vlastnosti. [26] Radiační záření pracuje na jednoduchém principu obdobném jako stará televize. [32]



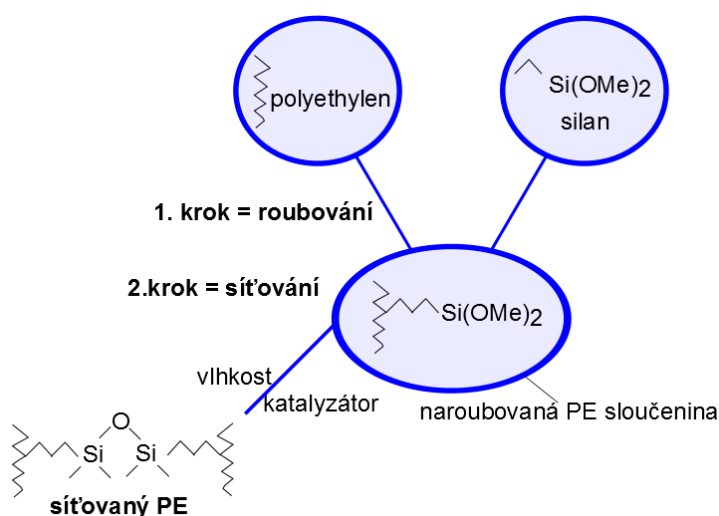
Obr. 7.1 Princip radiačního záření (převzato z: [32])

Při výrobě závisí na průřezu vodiče a tloušťce stěny, na rychlosti výroby, na požadované homogenitě, na síle paprsku a na potřebném stupni sesíťení. Dále jsou důležité 3 hlavní parametry stroje, který kabel vyrábí. Prvním parametrem je napětí stroje, který nám dále určuje tloušťku stěny, druhým parametrem je proud stroje, který nám definuje propustnost nebo rychlost a třetím parametrem je dávkování. Čím vyšší dávkování je použito, tím dosahujeme většího stupně síťování. [32] Radiačně síťované výrobky jsou v provozu již od roku 1950, mají vyšší provozní teploty, zvýšenou tvarovou stálost za vysokých teplot, nižší creep (deformace), vyšší pevnost, vyšší spolehlivost, vyšší odolnost vůči trhlinám způsobených pnutí materiálu, vyšší energetickou účinnost, malé nebezpečí vedlejších produktů a dlouhodobou teplotní odolnost. [26] [32] Takto vyrobené kabely jsou cenově výhodnou alternativou vůči vysoce odolným výkonnostním plastům, [26] ale nevýhodou je velmi vysoká pořizovací cena. [17] Vysoká cena za pořízení nejen celého speciálního stroje

(betonové bunkry, kvůli vysoce rentgenovému záření), ale také pořízení urychlovače je ale otázkou, protože námi vložená investice by měla pokrýt minimálně 20 a maximálně až 40 let, což vede k otázce, zda se jedná o opravdu vysokou investici. K dalším nevýhodám ale patří potřeba spíše vysoce kvalifikované obsluhy tohoto zařízení a také možné externí radiační centrum ozařování, které by se následně negativně odrazilo v ceně výroby kabelů. [32] Největšími výhodami je snadná úprava stupně síťování, snížení plynných vedlejších produktů, které by mohly vést k pórovitosti a také to, že takto vyrobené kabely jsou velice šetrné k životnímu prostředí. [32] Touto metodou se síťují také termoplasty, které mají vlastnosti obdobné jako high-tech technologie. [26] Radiačním síťováním lze vyrobit mnoho druhů kabelů, například i solární kabely. [17] Všechny tyto kabely ačkoli jsou vyráběny radiačním síťováním nejsou radioaktivní. [32]

7.2 Síťování silany

Metodou síťování pomocí silany dosáhneme stejných nebo lepší tepelných, mechanických a elektrických vlastností a také dosahuje stejné nebo lepší odolnosti vůči tepelné degradaci než u síťování pomocí peroxidů. [27] Pro normální rychlost reakce síťování se používá vyšší teplota a přítomnost katalyzátoru. Výhodou této metody je ten, že proces výroby síťovaného materiálu se provádí na běžných extruzních strojích. [17] Nevýhodou této reakce může být důvod, že polymery obsahující alkoxy-silanové skupiny vystavené vlhkosti se mohou předčasně sesítovat. To má za následek nižší bod tání a špatnou zpracovatelnost daného polymeru. [27] Tato metoda patří mezi nejběžněji používané a finančně nenáročné. [9] Obecná výroba síťovaného PE pomocí silanů je znázorněna na obrázku 7.2.



Obr. 7.2 Výroba PE pomocí silanů [32]

Síťování pomocí silanů probíhá za pomoci vazby C-Si-O-Si-C. Tato vazba je mnohem pružnější než vazba C-C u síťování radiačním zářením a u síťování pomocí peroxidů. [32]

Výhodami tohoto síťování je především nízká počáteční investice, lehká technologie, efektivní výrobu (Sioplas ® technologie) a netřeba speciálního zařízení (Sioplas ® i Monosil ®). Nevýhodami tohoto procesu je velké omezení na malý počet polymerů, omezená skladovatelnost sloučenin a také velké riziko předčasného sesíťování a také složitost výroby směsí pro tyto metody. Také síťování pomocí silanů probíhá poměrně dlouhou dobu, nelze upravovat stupeň síťování a také stárnutí vlivem tepla. [32]

Hlavními metodami, jak je možné připravit polymer obsahující silanové skupiny schopné síťovací reakce jsou procesy Sioplas ®, Monisil ®, a Dry-silan.

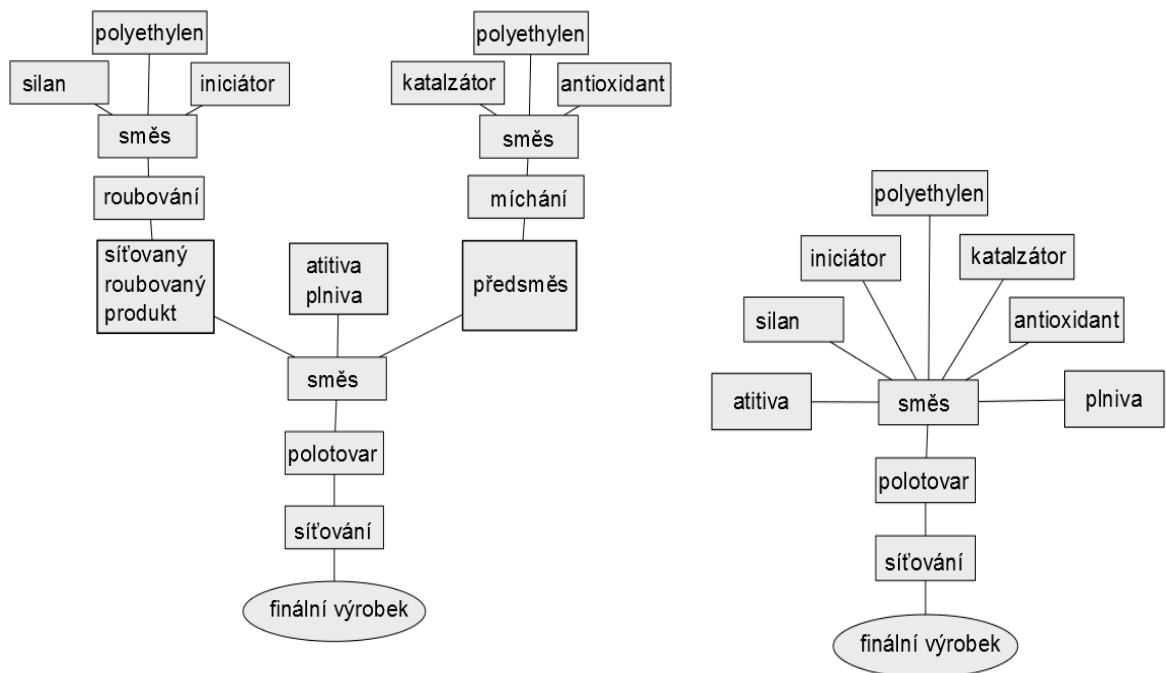
7.2.1 Sioplas ® proces

Tento proces (technologie) byl vynalezen Midland Silicones Co. v roce 1968. Při tomto procesu dochází k silan roubovací reakci, což znamená, že je do směsi silanu a peroxidu přidáván roztavený polyetylen. K roubovacímu procesu dochází pomocí SID extruderu při 140 °C – 240 °C. Přidávání silanu a peroxidu do polyethylenu probíhá několika způsoby přes míchací extrudery, dvou-šnekové vytlačovací stroje nebo hnětače, přičemž dávkování se provádí spojitě nebo přerušovaně. Tzv. předsměs se skládá z polyethylenu, katalyzátoru, antioxidantu, vlastního stabilizátoru, maziva a smíchá se výše uvedeným silanem, peroxidem a polyetylenem. Poté je tato směs vytlačována do zařízení. Ke vzniku příčných vazeb dochází při vystavení výrobku do vody nebo páry. Tato technologie je charakteristická vysokým výkonem a nízkou cenou. [28]

7.2.2 Monosil ® proces

Tento proces byl vynalezen BICC Limited and Establishments Maillefer SA v roce 1974. Je to tzv. jednokrokový proces, při kterém je využíván speciálně navržený extruder, kdy k sesíťování dochází opět za přítomnosti vlhkosti. Proces Monosil ® je známý také jako Nokia - MAILLEFER proces. Monosil ® proces se liší tím, že se všechny přiváděné složky přivádí přímo do extruderu s rizikem, že může dojít k předčasnému sesíťování. Nevýhody oproti Sioplas ® procesu jsou vysoké počáteční investice a potřeba odborného školení a vysoké specializace pro tuto výrobu. [28]

Tento proces využívá také speciální šnekové stroje, přičemž Monosil ® využívá dvoušnekové a Nokia - MAILLEFER pouze jednošnekové vytlačovací stroje. [28]



Obr. 7.3 a) Sioplas ® proces, b) Monosil ® proces [28]

7.2.3 Alternativní variace pro Sioplas ® a Monosil ® procesy

Jedná se o tzv. balíček metod vytváření silan sesíťovaných polyetylenů. Tato alternativa byla představena v roce 1986. Nabídkou těchto kopolymerů se ujaly firmy Union Carbide (USA), Borelais (Švédsko) a Mitsubishi (Japonsko). Sloučeniny, které vznikaly těmito procesy, byly schopny absorpce velkého množství plniva. Sesíťování probíhá stejně jako procesy Sioplas ® a Monosil ®. Výhodou tohoto procesu je nepřítomnost těkavých vedlejších produktů a také žádná tvorba volných radikálů (menší omezení ve výběru antioxidantů). Sioplas ® a Monosil ® zahrnuje pro výrobu LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, EVA, EPDM i EPR, alternativní proces pouze LDPE kopolymerů. Hotové produkty se používají především jako izolace nízkého a středního napětí kabelů, pro podzemní, pro nadzemní i průmyslové kabely a pro kabely na podlahové vytápění. [28]

7.2.4 Dry-silan proces

Jedná se o poměrně nový proces, který je velmi podobný Monosil ® procesu s tím rozdílem, že se již nepoužívají tekuté přísady, ale roubovací směs je absorbována do porézní pryskyřice (například do propylenu, etylenu, vinyl acetátu). V dalších krocích je tento koncentrát používán ve formě prášku nebo granulí. Nevýhodou této metody je velká citlivost na vlhkost vzduchu. Dry-silan proces lze použít na LDPE i LLDPE kopolymery.[28]

7.2.5 Porovnání procesů

Tab. 7.1 Porovnání procesů [28]

Proces	Výhody	Nevýhody
Sioplas	+ rychlé vytvrzení	- dvoustupňová technologie
	+ pro všechny základní pryskyřice (LDPE, EVA, EPR, DPE, atd.)	- omezená životnost
	+ nízká investice	- vyšší náklady na materiály
	+ není potřeba speciálního zařízení	- nebezpečí vzniku síťování během skladování
Monosil	+ pro všechny základní pryskyřice (LDPE, EVA, EPR, DPE, atd.)	- omezené použití některých přidaných látek
	+ rychlé vytvrzení	- nakládání s nebezpečnými chemikáliemi
		- vysoká zmetkovitost
	+ dlouhá doba použitelnosti	- vysoké počáteční náklady
Alternativa	+ dlouhá skladovatelnost	- nutnost speciálního zařízení
		- pomalé vytvrzování
	+ nízké počáteční investice	- vyšší náklady na materiály
Dry-silane	+ nízké materiálové náklady	- nízká hustota výrobku
	+ snadné skladování	- omezené použití některých přidaných látek
	+ zvýšená bezpečnost a manipulace	- průměrné kapitálové investice
	+ pro všechny základní pryskyřice (LDPE, EVA, EPR, DPE, atd.)	
	+ rychlé vytvrzení	- omezená životnost

7.3 Síťování peroxidy

Při síťování peroxidovými činidly se v prvním kroku pomocí tepla rozloží peroxid na volné radikály. Tyto radikály dále reagují s polymerním řetězcem. Obecně se pro tento typ síťování využívají vyšší teploty. Nevýhodou je vedlejší reakce peroxidů a volných radikálů, což vede k nízké účinnosti síťování. Při tomto procesu je třeba také využít řadu drahých peroxidů a tak je tento proces poměrně finančně náročný. [17] Technologicky tento

postup probíhá rychlým nárůstem teploty překračující teplotu tání polymeru. [9] To znamená, že je daný polymer měkčen a extrudován jako izolace nebo plášť. [32] Při této teplotě se kontroluje sesíťování struktury. [9] Poté je kabel vložen do dlouhé kovové trubky, která je pod tlakem vodní parou nebo dusíkem tak, aby byla zvýšena rychlost síťování. [32]

Na obrázku můžeme vidět část vytlačovacího stroje, kde jsou zobrazené kovové trubky dlouhé 100 m a více, ve kterých se síťují kabely pod tlakem. [32]



Obr. 7.4 Chladicí a síťovací koryta vytlačovacího stroje (převzato z: [32])

Síťování pomocí peroxidů se provádí již od roku 1960. Výhodami tohoto síťování jsou snadno pochopitelné technologie, není třeba odborných školení. Síťování probíhá pro velký rozsah polymerů (síťování radiačním zářením má větší rozsah, ale Sioplas[®] technologie má rozsah menší). [32]

Na trhu jsou díky W & C bezpečnější kabely. Tyto kabely jsou zaměřené především na ochranu životního prostředí a ochranu lidí. W & C mají zlepšené bezpečnostní účinky, mezi které patří to, že nedochází k tání PE, ale vzniklý PE, který má bod tání kolem 100 °C, vydrží po správném síťování teplotu až 250 °C. Dále je sníženo riziko zkratu v důsledku mechanického tlaku a je zde větší odolnost proti olejům a bobtnání, které vlastnosti materiálu

výrazně zhoršuje. Síťování by mělo udržet mechanické vlastnosti i po ponoření do kapaliny díky své trojrozměrné struktuře. Také je zúžena tloušťka izolace kabelu, což je vhodné pro lodní, leteckou a automobilovou dopravu. Výrazně se tím sníží hmotnost prostředků a tím se i sníží množství spotřebovaného paliva a výroby CO₂. Celkově se jedná o velmi spolehlivý proces. [32]

Nevýhodami síťování peroxidy je vysoká počáteční investice (přibližně 52 mil. Kč), velká plocha pro výrobu, vysoká spotřeba energie. Dále je tento proces velmi pomalý [32] a může dojít k předčasnému síťování s jinými radikály nebo sloučeninami, které by stabilizovaly reaktanty bez vzniku příčných vazeb. Další nevýhodou je také unikání methanu do struktury látky a vznikají tak na povrchu látky mikroskopické póry. [9]

Závěr

V této práci jsme si zavedli především pojem síťování polymerních směsí pro kabelový průmysl. Proč se síťovací proces provádí? Je to proto, že materiály, které se používají na izolace kabelů, nejsou stálé, jsou náchylné na klimatické podmínky a hlavně síťováním dosáhneme lepších vlastností materiálů. Tímto pojmem můžeme rozumět zlepšení vlastností izolací kabelů za vzniku příčných vazeb v síťovaných materiálech. Ke vzniku příčných vazeb dochází za pomoci síťovacích činidel a k dalšímu jejich nárůstu za pomoci síťovacích aktivátorů. Celá tato reakce se dá zrychlit pomocí urychlovačů síťování. Úroveň sesíťování materiálu závisí na obsahu gelu a solu v síťovaném materiálu. Celým síťovacím procesem dosáhneme lepších tepelných, mechanických a elektrických vlastností daných izolací. Sesíťené kabely mají také větší stálost, pevnost, odolnost vůči povětrnostním a klimatickým podmínkám a také mohou být vystaveny vyšším teplotám než kabelové izolace, které neprošly síťovacím procesem. Mezi nejběžnější a nejlevnější metodu pro síťování je síťování silany. Z ní mezi nejběžnější metodu patří Sioplas[®] technologie. Dry-silan technologie je citlivá na vlhkost a je tedy náchylná na předčasné sesíťování. U alternativy metody Sioplas[®] a Monosil[®] je nevýhoda pomalé vytvrzování a vysoké náklady na materiály a u technologie Monosil[®] je třeba speciálního zařízení pro síťování. Potřeba speciálního zařízení je i u metody síťování radiačním zářením, kde samotná výroba (síťování) je finančně nenáročná, ale pořizovací cena zařízení je dosti vysoká. Poslední metodou pro zhodnocení je síťování peroxidy. Tato metoda má nevýhodu v tom, že dochází k vedlejší reakci peroxidů a volných radikálů a následně tak k nízké účinnosti síťování.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] DUCHÁČEK VRATISLAV: *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 2006
- [2] Zpracované přednášky procesní inženýrství; [online] 2. 4. 2013, dostupné z: http://procesniinzenyrstvi.wz.cz/2_rocnik/polymery_II/zpracovane_prednasky_1-11.pdf
- [3] MLEZIVA JOSEF A JAROMÍR ŠNUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání, Praha: Sobotáles, 2000
- [4] Bc. JAROSLAV HRBÁČ, *diplomová práce*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně 2010, dostupné z: http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/18367/hrbáč_2011_dp.pdf
- [5] Organická chemie - Makromolekulární látky, [online] 23. 4. 2013, dostupné z: http://www.mojechemie.cz/Organická_Chemie:Makromolekulární_látky
- [6] Technická univerzita Liberec, Fakulta strojní, Katedra strojírenské technologie, oddělení tváření kovů a plastů, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm#012
- [7] ŠTĚPEK J.: *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Státní nakladatelství technické literatury. Praha 1989
- [8] MARTIN FELD, *Technologie silových kabelů – výroba*, ČVUT, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: http://martin.feld.cvut.cz/~hajekj1/soubory_TRZ/TRZ_09CV.ppt
- [9] ČERMÁK MICHAL, *Analýza úrovně síťování kabelové izolace*. Plzeň, 2012. diplomová práce (Ing.). ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. Fakulta elektrotechnická
- [10] ELEKTRICKÉ KABELY. In: EN CABLES, s.r.o. [online] 12. 4. 2013, dostupné z: <http://www.encables.cz/data/elektricke-kabely-obecne.pdf>
- [11] Doc. Ing. JAROMÍR LEDERER, *Silikonové polymery*, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/SILIKONY_.pdf
- [12] Registr chemických látek, Eurochem – Professional Chemistry Guide, 2012-2013, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: <http://www.eurochem.cz/>
- [13] ČERVINKA O., DĚDEK V., FERLES M.: *Organická chemie*, druhé přepracované vydání, SNTL, Praha 1991
- [14] JIŘÍ MALÁČ, *Gumárenská technologie – Kaučuky*, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: http://web.ft.utb.cz/cs/docs/GT2-Kau_uky.pdf

- [15] G. MILANI, F. MILANI, Journal of Applied Polymer Science, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: http://www.researchgate.net/publication/229483907_Optimization_of_power_cable_production_lines_for_EPMEPDM_elastomers_by_genetic_algorithm_with_different_peroxides
- [16] Wise GEEK, internetová databáze, [online] 21. 4. 2013, dostupná z: <http://www.wisegeek.org/what-is-santoprene.htm>
- [17] Kabelovna Kabex, a. s., Zušlechťování izolačních materiálů solárních kabelů, [online] 21. 4. 2013, dostupné z http://data.kabex.quonia.cz/Onas/fotovoltaika_ES-4-09.pdf
- [18] Focus Technology Co., Ltd., Middle Voltage XLPE Insulated Power Cable, 2013, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: <http://morncable.en.made-in-china.com/product/PoOEtjAJRmHx/China-Middle-Voltage-XLPE-Insulated-Power-Cable.html>
- [19] P. J. CARONIA, A. MENDELSON, L. H. GROSS, J. B. KJELLQVIST, *Global Trends and Motivation Toward the Adoption of TR-XLPE Cable*, [online] 21. 4. 2013, dostupné z : <http://storage.baselocation.com/olex.co.nz/Media/Docs/TR-XLPE-Paper-8e29fd4e-1b20-4de7-af9f-a73e51414ed6.pdf>
- [20] MONTRONICS PTY LTD., Varpren, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: http://www.montronics.com.au/PDF/Varpren_Wire_List_Rev1.pdf
- [21] DACPOL, Varprenn, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: <http://www.dacpol.eu/en/single-core-wires-temp-60c-to-450c-473/product/varpren-max-30c-to-125c>
- [22] InTELCOM SERVICES LTD, RADOX Wire & Cable, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: <http://www.intelcomservices.com/products/Radox/radox-wire-and-cable.htm>
- [23] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, přednášky - Fyzika polymeru, [online] 21. 4. 2013, dostupné z: <http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/05%20KAPITOLA%203.pdf>
- [24] ERIKS know-how makes the difference, Ethylene, propylene / EPM, EPDM, [online] 23. 4. 2013, dostupné z: <http://rubbertechnology.info/en/products/overview-rubberqualities/different-compounds/ethylene-propylene-epm-epdm/>
- [25] ŠVORČÍK V., *Polymery „stručně“*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, [online] 30. 4. 2013, dostupné z: <http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>
- [26] PlasticPortal.eu, [online] 30. 4. 2013, dostupné z: <http://www.plasticportal.cz/cs/firmy-abecedne/ka/1/1/bgs-beta-gamma-service-gmbh-amp-co-kg/f/369>
- [27] Bc. KRČMÁŘ PETR, *Polyetylen roubovaný vinil silanem*, diplomová práce 2011, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická

- [28] JALIL MORSHEDIAN, PEGAH MOHAMMAD HOSEINPOUR, *Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review*, Iranian Polymer Journal 2009, [online] 30. 4. 2013, dostupné z: http://www.sid.ir/en/VEWSSID/J_pdf/81320090201.pdf
- [29] Global PLASTIC SHEETENG, [online] 14. 5. 2013, dostupné z: <http://www.globalplasticsheeting.com>
- [30] Ceresana, Market Intelligence, Consulting, [online] 14. 5. 2013, dostupné z: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyethylene-ldpe/>
- [31] Petroleum.cz, Vysoká škola chemicko-technologická, ústav technologie ropy a alternativních paliv, [online] 14. 5. 2013, dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/>
- [32] RON GOETHALS, Crosslinking and the safety effects of crossllinked wire & cables, Nizozemí, 8. 3. 2012