

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Analýza úrovně síťování kabelové izolace**

**vedoucí práce: Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.  
autor: Bc. Michal Čermák**

**2012**

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal ČERMÁK**  
Osobní číslo: **E10N0011P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Název tématu: **Analýza úrovně síťování kabelové izolace**  
Zadávající 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. Proveďte stručné rozdělení materiálů používaných na výrobu kabelových izolací a popište jejich základní vlastnosti.
2. Podrobně popište nejčastěji používané metody síťování.
3. Proveďte rešerši a popište metody, které je možné aplikovat pro analýzu úrovně síťování kabelové izolace.
4. Na dodaných vzorcích prakticky ověřte získané poznatky.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího  
Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran  
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:


1. Elektronické informační zdroje (databáze SCIENCE DIRECT, Interscience-Wiley apod.)

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

Datum zadání diplomové práce: 17. října 2011  
Termín odevzdání diplomové práce: 11. května 2012

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



  
Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 17. října 2011

## Anotace

Tato diplomová práce předkládá ucelený přehled o izolačních materiálech polymerního a kompozitního charakteru, které se používají jako primární izolace kabelů či jako materiál pro jejich opláštění. Dále poskytuje fyzikálně chemické principy během vzniku vazeb u síťovaných termoplastů zvláště se zaměřením na nízkohustotní XLPE síťovaného pomocí vinyltrimethoxysilanu.

Druhá část této práce podává přehled o nejpoužívanějších technologických postupech pro síťování LDPE, které je užíváno v kabelovém průmyslu.

Třetí část je zaměřena na hledání nových způsobů stanovení úrovně síťování, které jsou porovnávány s konvenčními metodami, jako je extrakční metoda dle ASTM D2675 - 11 a ČSN EN 579.

Ve čtvrté části - experimentální jsou teoretické předpoklady dále rozvíjeny se zaměřením na metody fenomenologického charakteru jako hot set test, mechanická zkouška tahem v různých teplotách (23, 50, 55 °C) a také zaměřením na strukturální metody jako: chemická extrakce XLPE v roztoku xylenu a stanovení  $\alpha$ ,  $\beta$  přechodů pomocí DMA. Metody byly testovány a optimalizovány pro dvě rozdílné skupiny materiálů užívané jako izolace jader o  $\phi = 1,75$  mm používané pro nízkonapěťové aplikace, které byly dále rozděleny do pěti podskupin v závislosti na době expozice iniciující síťovací proces. První skupina je polymerní směs založená na LDPE (3% katalyzátoru), která je schopna síťovat při vystavení vlhkosti a teplotám mezi 60 - 70 °C. Druhá skupina je silanem zesíťovaná polymerní směs založená na LDPE (3 - 5% katalyzátoru) pro velmi pružné izolace.

Z výsledku je patrná korelace výsledků mezi stupněm zesíťování dle extrakční metody a změnou mechanických parametrů, zvláště  $\alpha$  přechodů měřených pomocí dynamické mechanické analýzy.

## Klíčová slova

Polymerní kabelová izolace, stanovení úrovně síťování, vinyltrimethoxysilan, LDPE, XLPE, hot set test, zkouška mechanického namáhání, chemická extrakce, DMA, FTIR.

## Abstract

This thesis provides an overview of insulation materials, which are used as cable insulation or sheath. The work provides an introduction to physical-chemical principles of the creation of secondary bonds on the polymer structure focusing on low density XLPE cross-linked by the vinyltrimethoxysilane.

The second part of this work gives an overview of the techniques often used for rapid cross-linking, which are utilised in the cable industry.

The third and last part of the thesis is aimed at looking for new methods to identify the degree of cross-linked LDPE. These are compared with conventional methods for the determination of degree of cross-linking, such as the extraction method according to ASTM D2675 - 11 and ČSN EN 579.

The fourth part of this thesis is based on theoretical assumptions developed by experiments with focus on methods of phenomenological character, such as hot set test and mechanical stress test in different temperatures (23°, 50°, 55° C). It also focuses on the structural methods of chemical extraction of cross-linked polymers by solution of xylene and determination of  $\alpha$ ,  $\beta$  transition temperature using by the DMA.

Methods have been tested and optimised for two different groups of materials used as insulation of the core ( $\phi = 1,75$  mm) These were used for the low-voltage applications, which were further divided into five subgroups, depending on the time of exposure to the cross-linking process. The first group of materials is a polymeric mixture based on LDPE (3 % catalyst), which is able to cross-link by exposure to a humid medium and temperature between 60 – 70 °C. The second group is a silane cross-linked polymeric mixture based on LDPE (3 - 5% catalyst) for very flexible insulations.

The results show the significant correlations between the results of the degree of cross-linking, measured by the extraction method and change of mechanical properties especially  $\alpha$ -relaxation temperature measured by the DMA.

## Key words

Polymer cable insulation, degree of cross-linking, vinyltrimethoxysilane, LDPE, XLPE, hot set test, mechanical stress test, chemical extraction, DMA, FTIR.

## Prohlášení

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

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

Dále prohlašuji, že veškerý software, který byl použit při řešení této diplomové práce je v licenčním držení autora či v držení Fakulty Elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Ve Vigu dne 9.5.2012

Michal Čermák

*Michal Čermák*

.....

## Poděkování

Mé poděkování patří zejména specialistům v oboru Ing. Kristýně Pluháčkové z Lehrstuhl für Biotechnik, Friedrich-Alexander - Universität Erlangen-Nürnberg, Ing. Martině Pinkerové z Fakulty Elektrotechnické ZČU v Plzni, Ing. Miroslavu Pastorkovi z Ústavu inženýrství polymerů Fakulty technologické UTB ve Zlíně. Také velké poděkování patří vedoucímu práce doc. Ing. Radkovi Polanskému, Ph.D. za užitečné rady a náměty v průběhu celého měření experimentální práce a odbornou pomoc v závěru vyhotovení práce samotné.

### Motto:

*“I believe in intuition and inspiration. Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited, whereas imagination embraces the entire world, stimulating progress, giving birth to evolution. It is, strictly speaking, a real factor in scientific research.”*

**Albert Einstein,**

*Cosmic Religion : With Other Opinions and Aphorisms (1931)*

# Obsah

<b>OBSAH</b> .....	<b>8</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>12</b>
<b>1 CHARAKTERISTIKA KABELOVÝCH IZOLACÍ</b> .....	<b>15</b>
1.1 KABELOVÝ PAPÍR .....	16
1.2 POLYPROPYLEN PAPIROVÉ LAMINÁTY .....	17
1.3 IMPREGNAČNÍ KAPALINY A OLEJE .....	18
1.4 ELASTOMERICKÉ REAKTOPLASTICKÉ IZOLAČNÍ LÁTKY .....	19
1.4.1 Neopren .....	19
1.4.2 Hypalon .....	20
1.4.3 Etylenpropylenové a etylenpropylen-dienové kaučuky .....	20
1.4.4 Styren-butadienové kaučuky .....	21
1.4.5 Silikonové kaučuky .....	21
1.5 TERMOPLASTICKÉ IZOLAČNÍ LÁTKY .....	22
1.5.1 Polyvinylchlorid .....	22
1.5.2 Polypropyleny .....	23
1.5.3 Polyamidy .....	24
1.5.4 Fluoropolymery .....	24
1.5.5 Etylvinylacetát .....	25
1.6 POLYETYLENY .....	27
1.6.1 Nízkohustotní polyetylen .....	30
1.6.2 Lineární nízkohustotní polyetylen .....	30
1.6.3 Vysokohustotní polyetylen .....	31
1.6.4 Zesíťovaný polyetylen .....	32
1.7 KOMPOZITNÍ A JINÉ MATERIÁLY .....	34
<b>2 METODY SÍŤOVÁNÍ POLYMERNÍCH SLOUČENIN</b> .....	<b>35</b>
2.1 SÍŤOVÁNÍ RADIČNÍM ZÁŘENÍM .....	36
2.2 SÍŤOVÁNÍ PEROXIDY .....	38
2.3 SÍŤOVÁNÍ AZO SLOUČENINAMI .....	40
2.4 SÍŤOVÁNÍ SILANY .....	40
2.4.1 Sioplas® technologie .....	45
2.4.2 Monosil® technologie .....	47
2.4.3 Dry-sil technologie .....	48
<b>3 METODY A POSTUPY PRO STANOVENÍ ÚROVNĚ SÍŤOVÁNÍ</b> .....	<b>49</b>
3.1 NORMOVANÉ METODY DLE ASTM D2765 - 11 .....	50
3.2 NORMOVANÁ METODA ČSN EN 579 .....	53
3.3 GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRFIE .....	54
3.4 STANOVENÍ HUSTOTY ZESÍTĚNÍ POMOCÍ HOT SET TESTU .....	56
3.5 POTENCIÁLNÍ MOŽNÉ METODY PRO STANOVENÍ ÚROVNĚ SÍŤOVÁNÍ .....	58
3.5.1 Využití FTIR spektroskopie pro stanovení úrovně síťování .....	59
3.5.2 DSC jako prostředek pro určení úrovně síťování .....	62
3.5.3 DMA jako prostředek určení stupně síťování .....	63
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>65</b>
4.1 CHARAKTERISTIKA ZKOUMANÉHO MATERIÁLU .....	65
4.2 STANOVENÍ ÚROVNĚ ZESÍTĚNÍ EXTRAČNÍ METODOU .....	67
4.2.1 Příprava vzorků .....	67
4.2.2 Příprava a průběh zkoušky .....	69



4.2.3	<i>Vyšetření pojivové složky</i> .....	70
4.2.4	<i>Výsledky měření</i> .....	71
4.3	VYŠETŘENÍ MECHANICKÝCH PARAMETRŮ POMOCÍ ZKOUŠKY TAHEM .....	72
4.3.1	<i>Výsledky měření</i> .....	74
4.4	STANOVENÍ HUSTOTY ZESÍTĚNÍ POMOCÍ HOT SET TESTU .....	75
4.4.1	<i>Výsledky měření</i> .....	76
4.5	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA .....	77
4.5.1	<i>Postup při vyhodnocování výsledků</i> .....	77
4.5.2	<i>Výsledky měření</i> .....	78
<b>5</b>	<b>ANALÝZA A SHRNU TÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ</b> .....	<b>79</b>
5.1	STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ DAT .....	79
5.2	VYHODNOCENÍ PRŮBĚHŮ TAHOVÝCH CHARAKTERISTIK .....	81
5.3	VYHODNOCENÍ HUSTOTY ZESÍTĚNÍ POMOCÍ METODY HOT SET TEST .....	84
5.4	VYHODNOCENÍ TERMOGRAMŮ APARATURY TMA .....	85
5.5	ZHODNOCENÍ ZKOUMANÝCH MATERIÁLŮ NA ZÁKLADĚ VÝSLEDKŮ .....	88
	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>89</b>
	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>90</b>
	<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>1</b>

## Úvod

Kvalitní procesní řízení je neodmyslitelnou součástí výrobních provozů a závodů. Pro dosažení stanovené výrobní jakosti ve všech produkčních sériích daného produktu je zapotřebí mít ucelenou a sjednocenou metriku výrobních procesů, která by zajišťovala stejnou výstupní kvalitu všech produktů. Taková metrika pak dává celkový pohled na stav a výstupní kvalitu mezivýroby, čímž se do značné míry eliminuje riziko potenciálního zanesení vadných či nekvalitních komponent do dalších etap výroby. Právě produkce kabelových svazků je charakteristická postupnou výrobou jednotlivých komponent, které se v určitých fázích výroby začleňují do finálního výrobku. To, jaké výstupní parametry bude mít finální výrobek, zcela závisí na výstupních parametrech jednotlivých komponent. Jednou z nejhlavnějších a na jakost nejcitlivějších komponent je samotná izolace jádra kabelu a jeho opláštění. Současné trendy výroby těchto komponent jsou směřovány v užívání síťovaných polymerních směsí. Pro optimalizaci výrobních procesů je proto zapotřebí znát materiálové charakteristiky síťovaných polymerů tak, aby výsledný materiál po extruzi na žílu vyhovoval všem předepsaným normovaným požadavkům. Kritickým parametrem u síťovaných polymerních směsí je nejen jejich složení, ale také stupeň zesíťení, který ovlivňuje řadu vlastností jak elektrického, mechanického, tak i degradačního charakteru. Proto je zapotřebí u těchto komponent analyzovat úroveň síťování předtím, než jsou dále užity ve výrobě. Jedna z možných metod pro stanovení stupně síťování spočívá v chemické extrakci, která může být široce použita na materiály se sol - gel fází. Avšak i tato metoda má svá úskalí, zvláště pak její časová náročnost, která ji omezuje v širším užití jako kvalitářského nástroje.

Z těchto důvodů je cílem práce ověření extrakčních metod jakožto nástroje pro stanovení úrovně síťování na kabelové izolaci určené pro nízké napětí dodané společností zabývající se výrobou kabelových soustav. Dále na základě teoretických poznatků navázat na práce Geddy, Palmlofa a Sirisiny, jejichž ústředním vědeckým tématem bylo studium síťovaných polyetylenových směsí, jejich reologie, chemická dynamika a analýza.

Právě analýza pomocí strukturálních metod by měla jak v teoretické, tak i experimentální rovině této práce ukázat možné směry pro stanovení těchto parametrů se zaměřením na síťované polyetylenové směsi. Proto hlavním cílem experimentální části je nalézt spojitosti mezi úrovní síťování zjištěné pomocí extrakční metody a  $\alpha$ ,  $\beta$  přechody měřené pomocí dynamické mechanické analýzy, které by mohly vést v budoucím bádání k vytvoření nové metodiky stanovení úrovně síťování pomocí strukturálních metod s důrazem na nižší časovou

náročnost a praktickou aplikovatelnost v průmyslu.

Samotnému výzkumu však předchází teoretická část zabývající se nejen základní charakteristikou obecně užívaných materiálů v kabelovém průmyslu, ale také charakteristikou jednotlivých technologických postupů, užívaných pro síťování polymerních směsí.

Znalosti, jež autor využívá v průběhu celé práce jako prostředek k tvorbě vlastních závěrů, považuje za elementární a nutné znát pro problematiku daného tématu. Zejména se jedná o znalosti z oblasti makromolekulární chemie, které nabyl na gymnáziu chemicko-technologického zaměření a dále rozvinul o technologicko-diagnostické aspekty dielektrik v průběhu studia na Fakultě Elektrotechnické ZČU v Plzni. Hloubka problematiky svým rozsahem znemožňuje odkazování na veškerou literaturu, zvláště pak obecného charakteru.

## Seznam symbolů a zkratk

$E$ [MPa]	Youngův modul pružnosti v tahu
$E'$ [MPa]	Storage Modulus, Elastický modul
$E''$ [MPa]	Loss Modulus, Ztrátový modul
$f$ [Hz]	Frekvence
$F, F_{MAX}$ [N]	Síla, Síla maximální
$G$ [MPa]	Modul pružnosti ve smyku
$G_i$ [%]	Stupeň síťování
$H$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	Molární entalpie
$m$ [g]	Hmotnost
$m_z$ [kg]	Váha závaží
$n$ [-]	Četnost
$R$ [J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	Plynová konstanta
$T$ [°C, K]	Teplota
$t$ [s, min, h]	Čas
$\tan \delta$ [-]	Ztrátový činitel
$U$ [V]	Elektrické napětí
$\nu$ [-]	Poissonův koeficient
$\alpha (E'')$ [°C]	$\alpha$ přechod měřený ze ztrátového modulu
$\alpha (\tan \delta)$ [°C]	$\alpha$ přechod měřený ze ztrátového činitele
$\varepsilon$ [mm]	Prodloužení
$\varepsilon$ [-]	Poměrné prodloužení
$\varepsilon$ před [mm]	Velikost prodloužení před přetržením daného vzorku
$\varepsilon$ po [mm]	Velikost smrštění po přetržení daného vzorku
$\nu$ [mol/l]	Hustota zesíťení
$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	Hustota
$\rho_{x,y}$ [-]	Pearsonův korelační koeficient
$\sigma$ [MPa]	Mechanické napětí
$\Phi$ [mm]	Průměr
$\chi_c$ [-]	Stupeň krystalinity

ATH	Trihydrát hliníku
CSPE	Polychlorsulfonový polyetylen
DBTA	Kyselina dibenzoyl-vinná
DBTDL	Di-n-butylcín dilaurát
DBTDO	Dibutylcín diacetát
DBTL	Dibutylcín dilaurát
DMA	Dynamická mechanická analýza
Dod.	Vzorek v dodaném stavu
Dos.	Vzorek laboratorně dosít'ovaný
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DTMA	Dynamic - Mechanical Thermal Analysis, Dynamicko – mechanická termická analýza
ED(X)	Střední hodnota
EPDM	Etylenpropylen-dienový kaučuk
EPR	Etylenpropylenový kaučuk
ETFE	Etylentetrafluoretylen
EVA	Etylenvinylacetát
FEP	Fluoroetylenpropylen
FP	Fluoropolymery
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
HFFR	Halogen-free flame retardant, Bezhalogenové kabely se zvýšenou odolností šíření plamene
IR	Infračervené záření
L/D	Poměr mezi délkou a průměrem extruzního šroubu
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen
LOCA	Loss of Coolant Accident, Havárie se ztrátou chladiva
MDH	Modifikovaný hydroxid hořečnatý
MDPE	Polyetylen střední hustoty
PA	Polyamid
PE	Polyetylen
PE B	Skupina zkušebních vzorků 1

PE M	Skupina zkušebních vzorků 2
PFA	Perfluoroalkoxy-vinyl éter
pH	Vodíkový exponent
PP	Polypropylen
PPL, PPLP	Polypropylen papírový laminát
PTFE	Polytetrafluoretylen
PVC	Polyvinylchlorid
R, R'	Obecná chemická skupina
·R	Obecný Radikál
$\sigma_x$	Směrodatná odchylka
SI	Silikonový kaučuk
S-PP	Syndiotaktický polypropylen
TEOS	Tetreahtoxysilan
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_m$	Teplota tání
$u_A$	Nejistota typu A
UHF	Ultra vysoká frekvence
UHMWPE	Polyetylen s vysokou molekulovou hmotností
UV	Ultrafialové záření
VA	Vinylacetát
VMQ	Metylvinyl silikon
vn	Vysoké napětí
VTMOS	Vinyltrimethoxysilan
vvn	Velmi vysoké napětí
X	Hydrolyzovatelná skupina
XLPE, XPE	Síťovaný polyetylen
Y	Funkční organická skupina
ZHS	Vismirnovit, $ZnSn^{4+}(OH)_6$

# 1 Charakteristika kabelových izolací

Kabelová technika a s ní spojené technologické postupy výroby jsou poměrně komplikovanými procesy, kdy dochází k postupnému nanášení jednotlivých vrstev na sebe tak, aby bylo docíleno co možná největší homogenity a soudržnosti celé soustavy.

Každá vrstva mající funkci izolování vodiče v kabelové soustavě má svoji nezastupitelnou funkci. Základní konstrukční prvek kabelu je žíla, což je vodivé jádro, na kterém je nanesena primární izolace. Vodivé jádro může být izolováno elektrotechnickým papírem, tlakovaným inertním plynem, opředěním vláknem z organických i anorganických sloučenin, nanesením polymerních směsí. Ty jsou tvořeny nejčastěji kombinací materiálů z polyetylenů, polyvinylchloridů, etylenvinylacetátů, polyamidů, polytetrafluoretylenů či syntetických kaučuků. Již ve fázi žíly se rozhoduje, zda výsledný kabel bude odolný vůči nízkým či vysokým teplotám, ohnivzdorný, či jak bude flexibilní. [1] Žíly se posléze skládají do svazků (maximálně 20 žil), které se nazývají duše kabelu. Ta je chráněna pláštěm, který zajišťuje její mechanickou a chemickou ochranu. Plášť bývá vyráběn jak z kovových materiálů, zejména olova a hliníku, tak i z plastických hmot. Dle požadavků zákazníka či nově zpřísněných předpisů pro prostory nebezpečné dle mezinárodní normy IEC 60502<sup>1</sup> [2] je pro tyto účely nutno plášť ještě chránit dalšími vrstvami, tzv. ochrannými obaly, které se skládají z pancíře, jenž má funkci mechanické ochrany. Pod pancířem se nalézá polštář a nad pancířem je obal, který zamezuje korozi všech částí soustavy.

Nejen výroba samotná a s ní spojené řízení kvality předurčuje výsledné parametry produktu, ale především kombinace užitých materiálů pro výrobu jednotlivých komponent a jejich technologické zpracování bezprostředně ovlivňuje výsledné elektrické, mechanické, chemické a degradační vlastnosti kabelu jako celku a zároveň rozhoduje o provozních podmínkách, ve kterých může být kabel použit. [3] To s sebou přináší značné nároky na návrh kabelu, zejména pak střet mezi finanční náročností, stabilitou a degradabilitou jednotlivých prvků hraje klíčovou roli při vývoji, respektive při výrobě daného produktu. Současný vývoj kabelových izolací se zaměřil zejména na plastické směsi, pojiva a aditiva, u kterých změnou výrobních postupů či úpravou jich samotných, je možné dosáhnout vlastností, které vyhovují požadavkům zákazníka. Proto se v následujících podkapitolách podrobněji zaměříme na charakteristiky nejčastěji užívaných materiálů sloužících pro výrobu kabelových izolací.

---

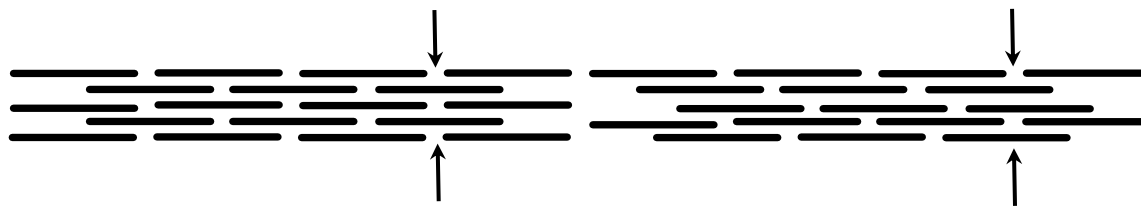
<sup>1</sup> *Power cables with extruded insulation and their accessories for rated voltages from 1 kV ( $U_m = 1,2$  kV) up to 30 kV ( $U_m = 36$  kV) – Part 2: Cables for rated voltages from 6 kV ( $U_m = 7,2$  kV) up to 30 kV ( $U_m = 36$  kV).*

## 1.1 Kabelový papír

Kabelový papír je vyráběn z technicky čistých, zplstnatělých a dloužených vláken celulózy, které jsou získány mechanicko – chemickým zpracováním dřevní buničiny. Celulóza je látka polárního charakteru, s relativní permitivitou výrazně vyšší než jedna a má relativně dobré elektrické vlastnosti., v porovnání s konvenčně užívanými materiály pro výrobu kabelových izolací. [4] Základní surovinou pro výrobu kabelových papírů bývá smrkové, jedlové či topolové dřevo, které se mechanicky rozmělní a použitím síranu sodného a hydroxidu sodného za zvýšené teploty a tlaku se odstraní nečistoty jako lignin a pryskyřice. [5] Pro kabelový průmysl se používá většinou dvouvrstvý, pro vysokonapěťové aplikace třívrstvý kabelový papír. Tloušťka kabelové papíru bývá v rozmezí 65 až 190  $\mu\text{m}$ . [5] Kritickým parametrem při výrobě papíru je doba mletí celulózy, jelikož ovlivňuje výslednou hustotu, propustnost a pórovitost daného papíru. Tyto tři parametry spolu s vhodným výběrem vstupních surovin a jejich následným chemickým a technologickým zpracováním, zejména užití chemicky čisté vody při výrobních procesech [5] a následné vysušení, významně ovlivňuje konečné mechanické a elektrické vlastnosti kabelového papíru. Z hlediska mechanických parametrů jsou nejdůležitějšími pevnost v tahu  $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ , tažnost % a odolnost v přehybání. [6] Podélná pevnost v tahu dosahuje díky dloužení a uspořádání vláken celulózy vyšších hodnot než ve směru příčném. [7] Na základě experimentálního měření je mezi pevností v tahu v podélném směru a příčném směru poměr 2:1. [5] Tažnost papíru je poměrná hodnota trvalého prodloužení měřené délky při přetržení. Oproti pevnosti v tahu je u měření tažnosti dosahováno vyšších hodnot ve směru příčném. Odolnost v přehybání je dalším neméně důležitým faktorem, který je definován počtem dvojohybů do okamžiku destrukce materiálu v místě namáhání. Tato zkouška je velmi dobrým ukazatelem strukturních změn při degradaci papíru. [7]

Z elektrických vlastností se zejména sleduje ztrátový činitel, kapacita a izolační odpor kabelu. Jak mechanické, tak i elektrické vlastnosti jsou negativně ovlivněny vlhkostí, teplotou a u elektrických vlastností ještě kmitočtem a technologií ovinu. Velikost izolačního odporu kabelových papírů je relativně velká, dosahuje hodnot  $3\cdot 10^{15} \Omega\cdot\text{m}$  při teplotě 20 °C. Na obrázku 1.1 je možné vidět, dopad překryvu izolace na tvorbu „hluchých“ míst. Tyto dutinky mají rozdílnou relativní permitivitu a tím ovlivňují maximální hodnoty průrazného napětí. Při 50% překryvu je dosahováno nižších hodnot průrazného napětí než u překryvu 65%. [9]





Obr. 1.1 Lokalizace dutinek v závislosti na velikosti překryvu izolační pásky: a) 50% překryv způsobuje výskyt dutinek pod sebou ob jednu vrstvu; b) 65% překryv posunuje výskyt dutinek pod sebou na 3 vrstvy, což znatelně zlepšuje elektrické vlastnosti. [8]

Velikost ztrátového činitele a kapacity se odvíjí od typu použitého kabelového papíru. Ty můžeme následně rozdělit do 4 skupin: papír pro silové kabely, papír pro sdělovací kabely, opřádací papír a papír pro vvn. V současné době se samotný kabelový papír v nových rozvodech již příliš neužívá. Výjimkou je posílení stávajících rozvodů, kde je zapotřebí užít stejných standardů v celé síti. Příkladem může být, jak uvádí zahraniční literatura [8], posílení rozvodů o jmenovitém napětí nad 66 kV. Kabelový papír se často používá v kombinaci s minerálními oleji nebo jako složka laminátů. [3]

## 1.2 Polypropylen papírové lamináty

Lamináty na bázi polypropylenu a papíru, též označované PPL, PPLP jsou materiály vyznačující se nízkými dielektrickými ztrátami a jsou užívány zejména v silových kabelech vn a vvn (převážně nad 200 kV). Tato skupina materiálů se vyrábí většinou ve formě pásky, která se nanáší stejnou technologií jako klasický kabelový papír. Výroba PPL spočívá v nanesení vrstvy polypropylenu mezi dvě tenké vrstvy impregnačního papíru [9], kdy podíl polypropylenu je 50 % a zbylých 50 % je izolační papír. [8]

Složka polypropylenu dává laminátu zejména:

- a) malý ztrátový činitel,
- b) nízkou permitivitu,
- c) vysokou pracovní teplotu,
- d) vyšší mechanickou pevnost.

Naopak složka papíru dává kompozitu:

- a) nižší elasticitu a vysokou pevnost v tahu,
- b) struktura vláken celulózy umožňuje průchod kabelové kapaliny skrz materiál,
- c) snížení výbojové činnosti u PPL plněných minerálním olejem. [9]

Pokud bychom chtěli porovnávat elektrické vlastnosti PPL a papíru, tak ztrátový činitel u PPL je podstatně menší. Přibližuje se hodnotě 0,0021 v porovnání se ztrátovým činitelem papíru, který se pohybuje kolem 0,0078 při pracovní teplotě 90 °C. [8] Výsledná relativní

permitivita PPL je závislá na tloušťce pásky a velikosti překryvu pásky. Zdroj [9] uvádí, že při 50% překryvu je relativní permitivita na úrovni 2,6, kdežto u kabelového papíru o stejné tloušťce se pohybovala v rozmezí 3,1 - 3,4. Snížení permitivity také snižuje namáhání oblastí nevyplněných olejem. Podobné výsledky elektrické permitivity jsou uvedeny i v publikaci R. Watsona [10], která podrobně porovnává mechanické a elektrické vlastnosti PPL s kabelovým papírem. Z výsledků této práce je patrné, že polypropylen papírové lamináty dosahují přibližně o třetinu nižších elektrických ztrát v závislosti jak na napětí, teplotě, tak i při urychleném stárnutí. Průrazné napětí na měřených vzorcích PPL bylo o 10 - 20 % vyšší v porovnání s kabelovým papírem o stejných rozměrech i při delaminovaném stavu.

### 1.3 Impregnační kapaliny a oleje

Kabelový papír má dobré elektrické vlastnosti jen za předpokladu, že je zcela vysušený. Proto se velmi často vysušený papír dále impregnuje směsí minerálního oleje, či silikonového oleje a pryskyřice. [11] Impregnační kapaliny pro pevné silové kabely se vyrábějí z derivátů ropy hydratováním, extrakčním rozpouštěním nebo přímou destilací ropy. Podle složení směsi můžeme tyto kapaliny rozdělit na dvě skupiny:

**Naftenové**, složené z uhlovodíků s počtem uhlíkových atomů v rozmezí  $C_{20}$  až  $C_{50}$ . Pro tyto oleje je charakteristická vyšší hodnota viskozity, která se pohybuje nad hodnotou  $19 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  [12], dále mají nízký bod vzplanutí, tuhnutí a menší odolnost vůči oxidaci.

**Parafinové**, které obsahují uhlovodíky s počtem atomů převážně v rozmezí  $C_{15}$  až  $C_{30}$ . Oproti naftenovým olejům, mají tyto oleje nižší hodnotu viskozity, která se pohybuje pod hodnotou  $19 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  při  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . [12] Tyto oleje se vyznačují vyšší odolností vůči oxidaci, vysokým bodem vzplanutí a tuhnutí, mají menší permitivitu a nižší ztráty. [7]

Po finální destilaci jsou oleje dále pročištěny pomocí Fullerovy hlínky a odplyněny, což má pozitivní dopad na jejich elektrické vlastnosti. [14] Izolační odpor takto připravených olejů se pohybuje v rozmezí  $10^{10}$  až  $10^{13} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$  při teplotě  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tento parametr s rostoucí teplotou výrazně klesá. Relativní permitivita se pohybuje v rozmezí 2,0 až 2,5 a není příliš závislá na teplotě či stárnutí. Samotný proces impregnace probíhá po vysušení papíru při zvýšené teplotě  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  a za sníženého tlaku o velikosti 10 – 20 Pa. Tyto podmínky podstatně snižují zbytkovou vlhkost v materiálu a to na 0,01 – 0,5 %. Jen pro porovnání, normálním technologickým procesem bez užití vakuové dekomprese se vlhkost ve vysušeném papíru může pohybovat v rozmezí 2 - 7 %. [5] Dalším pozitivem této technologie je odplynění materiálu a následné nasycení matrice impregnační látkou. [4]

U kabelů, které mají pracovní napětí vyšší než 6,6 kV, dochází k tvorbě výbojové činnosti a vlivem většího gradientu a vyšší hodnoty intenzity elektrického pole může dojít ke štěpení molekuly oleje buď v oblasti nejnižší elektronové hustoty, nebo může docházet k postupnému odtrhávání atomárních vodíků a tvorbě dvojných vazeb na základním řetězci. Obě tyto reakce mají za následek vznik radikálů plynného charakteru, které jsou schopny se velmi lehce ionizovat a následně interagovat se svým okolím. Zejména atomární vodík je velmi agresivní a odštěpuje hydroxylovou skupinu z celulózy a tím vytváří vodu. [15] Veškeré strukturní změny a především jejich reakční kinetika je ústředním tématem diagnostiky dielektrických materiálů, protože jakákoli malá změna v materiálu podstatně urychluje stávající degradační procesy. [8]

#### 1.4 Elastomerické reaktoplastické izolační látky

Elastomery se skládají z relativně dlouhých polymerních řetězců, které se vyznačují svojí vysokou flexibilitou a mobilitou. Tyto vlastnosti jsou zapříčiněny stavbou makromolekul, které obsahují měkké i tvrdé domény, které mají rozdílné teploty tání  $T_m$  či teplotu skelného přechodu  $T_g$ . Množství jednotlivých domén a jejich poměr ovlivňuje výsledné fyzikální vlastnosti elastomeru. [16] Řetězce bývají velmi často vzájemně propojeny ve všech třech dimenzích. Tato prostorová struktura vzniká až po vulkanizování daného elastomeru, kdy dochází ke vzniku sulfidových můstků v oblastech, kde zůstaly dvojně vazby. Proto i za působení malého napětí lze dosáhnout až desetinásobného prodloužení ve všech směrech bez zjevných deformací materiálu při provozní teplotě. [17] V kabelovém průmyslu se více využívají syntetické kaučuky, které ve srovnání s pryží dosahují stejných vlastností, aniž by musely být vulkanizovány. Dalšími výhodami těchto materiálů jsou: stejná zpracovatelnost jako u termoplastů, snadná modifikace vlastností a možnost recyklace. Nevýhodou může být, že u většiny těchto materiálů dochází k rychlé chemické degradaci oxidačními činidly, či ropnými deriváty a jejich pracovní teploty také nejsou příliš vysoké. [18] V moderních kabelových izolacích se nejčastěji využívají elastomery na bázi *neoprenů*, *hypalonů*, *etylenpropylenových kaučuků*, *etylenpropylen-dienových kaučuků*, *styren-butadienových kaučuků*, či *kaučuků silikonových*. Proto se v následujících odstavcích zaměříme právě na tyto materiály.

##### 1.4.1 Neopren

Neopren neboli polychloropren je jedním z nejvíce využívaných elastomerů, který se úspěšně využívá více jak 60 let na opláštění kabelů v provozech s více abrazivními podmínkami, jako jsou doly, chemické závody a je užíván i v leteckém průmyslu. [11]

V současnosti se polychloropren vyrábí emulzní polymerací, kdy je molekulová hmotnost regulována buď sírou a tetramethylthiuramdisulfidem nebo thioley. Svými vlastnostmi převyšuje přírodní kaučuk. Pro tento materiál je charakteristická zejména vysoká odolnost vůči látkám polárního charakteru, jako jsou ropné deriváty a organická rozpouštědla, dále pak malá hořlavost a velmi dobrá odolnost vůči povětrnostním vlivům a dlouhá životnost. [19] Jeho provozní teploty se pohybují v rozmezí - 55 °C až + 90 °C. [20] Těchto vlastností je však dosahováno až po procesu vulkanizace za vysokých teplot a tlaku. Hodnota relativní permitivity se pohybuje v rozmezí 6,5 – 8, ztrátový činitel 0,025 a parametry elektrické pevnosti se pohybují v závislosti na úrovni krystalizace domén mezi hodnotami 16 – 24 kV·mm<sup>-1</sup>. [21] [22]

#### 1.4.2 Hypalon

Jedná se o polychlorsulfonový polyetylen (CSPE), který se vyznačuje většinou vlastností jako neopren. Avšak hypalon vykazuje podstatně lepší tepelnou stabilitu a vyšší odolnost vůči oxidačním činidlům, zejména ozónu, UV záření a vyšší schopnosti samozhášivosti. Výroba CSPE spočívá v současném chlorování a chlorosulfonování polyetyleny, který se následně upravuje zesíťováním základní struktury za pomoci síry, peroxidů či maleimidů. [23] Úroveň zesíťování a použitý typ činidla přímo ovlivňuje výsledné elektrické i mechanické vlastnosti. Tento materiál má výborné pevnostní charakteristiky, hodnota pevnosti v tahu se pohybuje v rozmezí 18 – 20 MPa, relativní prodloužení se pohybuje mezi 200 – 500 %. Pracovní teplota pro tento materiál je v rozmezí - 30 až + 120 °C. V porovnání s neoprenem má hypalon horší ztrátový činitel, který dosahuje hodnot až 0,03. [24] Hypalon je poměrně drahý materiál, avšak využívá se v kabelech pro jadernou energetiku s velikostí nominálního napětí 600 V. [23]

#### 1.4.3 Etylenpropylenové a etylenpropylen-dienové kaučuky

Etylenpropylenové kaučuky (EPR) jsou kopolymery etylenu a propylenu. Samotnou kopolymerací je omezena krystalizace polymerních řetězců, kdy s rostoucím obsahem etylenu se zvyšuje krystalinita EPR. Jelikož se jedná o nasycený polymer, tak není možné tento materiál síťovat pomocí síry. Vulkanizace EPR se provádí buď peroxidy, nebo radiací. [25] Využití nachází jako plášťový materiál pro silové kabely do 35 kV [11] a v poslední době se také začíná využívat jako izolační materiál pro sdělovací kabely. [26] Na rozdíl od neoprenu, EPR vykazuje podstatně lepší elektroizolační vlastnosti a vykazuje vyšší odolnost vůči vodě, avšak je více náchylný na polární rozpouštědla a nemá samozhášecí vlastnosti. [11] Provozní teplota pro tento materiál může být až 90 °C a špičková teplota až 130 °C. [26] Pokud jsou při

reakci etylenu a propylenu přítomny nekonjugované dieny, vzniká etylenpropylen-dienový kaučuk (EPDM), který obsahuje dvojné vazby v postranních skupinách a je ho možné síťovat jak peroxidy, tak i sírou. [25] EPDM má oproti EPR širší teplotní rozsah a to - 55 až 150 °C, kdy špičková teplota může dosahovat až 250 °C. [27] Chování vůči olejům, ropným derivátům a polárním rozpouštědlům je srovnatelné s přírodním kaučukem. Relativní permitivita EPR i EPDM se pohybuje kolem 2 - 3,2, vnitřní resistivita  $10^{12} \Omega \cdot m$  a ztrátový činitel 0,002 – 0,006. [26]

#### 1.4.4 Styren-butadienové kaučuky

Jedná se o všeobecně využívaný syntetický kaučuk, který z celkové světové produkce syntetických kaučuků představuje přibližně 45 %. Vyrábí se společnou kopolymerací butadienu a styrenu, kdy přibližně 18 – 25 % tvoří styren. Tento kaučuk je charakteristický nižší elasticitou než přírodní kaučuk a nižší odolností vůči oxidačním činidlům. [27] Aby bylo možné tento materiál použít pro izolace v kabelových systémech, je zapotřebí jej dále upravit přidáním směsi retortových sazí nebo sazí kanálových [11], které zlepšují zpracovatelnost. Výsledné vlastnosti jsou srovnatelné jako u přírodního kaučuku. [19] Takto upravený materiál má výbornou odolnost proti otěru a relativně dobré elektrické vlastnosti. Hodnota relativní permitivity se pohybuje kolem 3 a elektrická pevnost dosahuje až hodnot  $25 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Avšak poměrně rychle se rozkládá v prostředí s vyšší koncentrací oxidačních činidel, zejména v prostředí s vyšší koncentrací ozónu, dále pak podléhá vyšší vlhkosti a olejům. Tento materiál je také vysoce hořlavý, proto je zapotřebí jej dále dopovat retardéry hoření. Pracovní teplota pro tento typ materiálu je v rozmezí - 55 až + 90 °C. [11]

#### 1.4.5 Silikonové kaučuky

Na rozdíl od předešlých kaučuků je kostra řetězce silikonového kaučuku (SI) tvořena intramolekulární siloxanovou vazbou, tedy vazbou Si-O, která je podstatně silnější  $452 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  než nosná vazba C-C  $363 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  u konvenčních elastomerů. [21] Tato strukturní změna dodává silikonovým kaučukům značnou odolnost vůči tepelné i chemické degradaci a umožňuje tak aplikovat tento typ materiálu do prostředí velice agresivních, jako například prostředí vystavené UV záření, ozónu, chemickým činidlům, horkému oleji, roztokům solí a roztokům slabých kyselin. [18] [21] V nepolárních rozpouštědlech aromatického charakteru dochází k vratnému bobtnání SI, které však může způsobit výluh aditiv a dalších látek, které se užívají pro zušlechťení tohoto materiálu. Navíc silikonové kaučuky nepodléhají příliš biologické deterioraci a nemají teratogenní účinky, proto jsou využívány jakožto svrchní izolace pro kabelové systémy v prostředích s tropickými

podmínkami. Pracovní teploty pro tento materiál jsou podstatně širší, než u ostatních elastomerů, a to v rozsahu - 55 až 180 °C. Některé modifikace jsou schopny pracovat i při teplotách blízcích se 250 °C. Siloxanová vazba však způsobuje vyšší měkkost a ohebnost SI, což způsobuje podstatně horší odolnost vůči otěru a vůči přetržení v porovnání s ostatními elastomery používanými v kabelovém průmyslu. Proto se na plášť kabelů obsahující složku SI nanáší dodatečná vrstva kompozitního charakteru, nejčastěji se jedná o opředení skelným, polyesterovým či aramidovým vláknem napuštěným pryskyřicí. Tato vrstva podstatně zlepšuje výsledné mechanické vlastnosti kabelu. Pro zlepšení těchto vlastností byl vyvinut platinou tvrzený silikonový kaučuk, který má krom vlastností SI také výjimečnou odolnost vůči přetržení a vzniku mikrotrhlin. [18] Další funkčně zajímavou modifikací organosiloxanů je metylvinyl silikon (VMQ), který se vyznačuje velkým rozsahem provozních teplot a to od -100 až do 300 °C a velmi dobrými elektroizolačními vlastnostmi.

## 1.5 Termoplastické izolační látky

Jedná se o organické makromolekulární látky specifické tím, že se dají opakovaně uvést do plastického stavu, aniž by došlo ke zdatelné degradaci materiálu. Během ohřátí těchto materiálů dochází ke změně stavu struktury, která je definována skelným přechodem  $T_g$ . Dochází k postupnému měknutí až do fáze, kdy je polymer ve viskózním stavu. V tomto stavu mohou být zpracovány lisováním nebo vytlačováním do požadovaného tvaru. Při ochlazení dochází k opětovnému ukotvení mřížky a tím materiál tuhne. Z tohoto důvodu jsou termoplastické izolační materiály lépe recyklovatelné, než je tomu u jiných polymerních materiálů. [19] Mezi nejčastějšími materiály pro izolování nebo opláštění kabelů jsou následující polymery.

### 1.5.1 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (PVC) je jedním z nejvíce užívaných termoplastických polymerů vůbec. Nejen proto je zastoupen také jako izolační materiál v oblasti kabelového průmyslu, zvláště pak jeho měkčená modifikace užívaná pro opláštění kabelů a tvorbu speciálních mezivrstev kabelů. [11] PVC je poměrně stálý, vodě odolný materiál, který lehce vytváří směsi s různými jinými materiály. Tyto směsi podstatně vylepšují původní mechanické i elektrické vlastnosti PVC. Obecně je tento materiál velmi odolný vůči kyselinám, hydroxidům a olejům. Pracovní teploty PVC mohou být od - 55 °C až do 90 °C. [19] [21] Typ změkčovadla a jeho koncentrace významně ovlivňuje jak elektrické, tak i mechanické vlastnosti PVC, což názorně ukazuje následující tabulka 1.1. V závislosti na provozních požadavcích a cenové relaci se vybírá vhodný typ a poměr změkčovadla k základnímu materiálu. [21]

Tab. 1.1 Změna vybraných elektrických a mechanických parametrů měkčeného PVC v závislosti na koncentraci dioktylfthalátu. [29]

Poměr změkčovadlo/ PVC	Izolační odpor při 50°C	Elektrická pevnost	Pevnost v tahu	Prodloužení	Mrazuvzdornost
	$[\Omega \cdot \text{cm}] \times 10^{14}$	$[\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}]$	[MPa]	[%]	[°C]
<b>25/70</b>	51,012	27	24,5	270	-18
<b>30/70</b>	81,011	26	22,0	230	-26
<b>35/65</b>	31,011	25	19,5	340	-33
<b>40/60</b>	11,011	25	16,5	350	-40

Nevýhodou tohoto materiálu může být jeho potenciální riziko vůči životnímu prostředí a lidskému zdraví, kdy během nedokonalého spalování dochází k tvorbě jak samotného chlorovodíku, tak i polychlorovaných dibenzofuranů a dibenzodioxinů, které mají teratogenní a karcinogenní účinky. [28]

### 1.5.2 Polypropyleny

Polypropylen a jeho modifikace (PP) jsou polymery ze skupiny polyolefinů a řadí se mezi mladší termoplasty. PP respektive jeho nejčastěji užívaný typ s obchodním názvem Mosten se vyznačuje v porovnání s ostatními termoplasty nízkou hustotou, dobrou stálostí, tvrdostí, pevností, vyšší odolností vůči otěru a hydrolyze. [19] Jeho struktura má téměř nepolární charakter, a proto tento typ materiálu dosahuje poměrně nízké relativní permitivity a to kolem 2,3. [21] Pokud se zaměříme na elektrickou pevnost, tak v závislosti na technologickém zpracování a užití modifikaci polypropylenu může tento termoplast dosahovat hodnot v rozmezí 57 až 93  $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ . [30] I pracovní teplota se pohybuje výše, než je tomu u ostatních obecně užívaných termoplastů a to v rozmezí -160 až 125 °C. Teplota tání materiálu bývá mezi 160 – 170 °C. [31] [19] Jako zajímavá modifikace se jeví syndiotaktický polypropylen (S-PP), který se odlišuje od ostatních tím, že dochází k pravidelnému prostorovému střídání metylové skupiny napříč celým řetězcem. Dle Yoshinových výsledků publikovaných v [30] mají experimentální vzorky kabelů s izolací ze S-PP stejné a v některých případech i lepší parametry, zejména velikost průrazného napětí i v závislosti na teplotě, než experimentální kabelové vzorky s izolací z XLPE, která je v současné době velmi „populárním“ kabelovým materiálem. [8]

I přes veškeré zmíněné výhody není tento materiál zatím příliš používaný. Nevýhodami PP jsou zejména jeho nízká odolnost proti mrazu a vysoká tuhost. Proto se používá pro izolování vodičů malého průměru, nebo jako náhrada PVC izolace v kabelech určených pro málo větrané prostory, především v tunelech a důlních prostorách, kdy je PP ještě dotován retardéry hoření, jako je například Megolon D93 (modifikovaný hydroxid hořečnatý). [31] Tato záměna má zejména bezpečnostní charakter, protože při hoření PP neprodukuje tolik

kouře, a také nedochází k tvorbě tak toxických látek, jako je tomu u PVC. [29] [32]

### 1.5.3 Polyamidy

Polyamidy (PA) jsou polykondenzáty diaminů a dikarbonových kyselin, které jsou v odborné anglosaské literatuře souhrnně označovány názvem Nylon. Tato skupina materiálů se vyznačuje výbornými mechanickými vlastnostmi, zejména odolností proti otěru, velmi dobrou resistencí vůči olejům, mazadlům, ropným derivátům a dosahuje relativně dobrých elektroizolačních parametrů v suchém stavu. Avšak PA obecně hůře odolávají oxidačním kyselinám. [11] Typický pracovní rozsah pro tento typ materiálů je - 40 °C až 100 °C krátkodobě až 140 °C. [31] PA jsou tvořeny z dlouhých lineárních řetězců spíše polárního charakteru. Proto je relativní permitivita této skupiny materiálů vyšší než u ostatních termoplastů a pohybuje se v závislosti na použitých vstupních sloučeninách a samotném technologickém zpracování v rozmezí mezi 4 až 25. [21] S vysokými hodnotami permitivity je spojena další vlastnost a to vysoká nasákavost vody. Z těchto zmíněných důvodů a relativně vyšší ceny v porovnání s PVC, kdy výroba PA vychází přibližně 2,6 krát draž, se polyamidy používají jako primární izolace velmi zřídka, většinou jako náhrada za PVC ve speciálních aplikacích. [31] Častěji se tato skupina materiálů využívá v sekundárních izolačních vrstvách, či jako ochranný plášť na izolace z PVC nebo PE a to buď ve formě stříkaného pláště, nebo opletení PA vláknem. [11] Takto ošetřené vodiče je možné použít v aplikacích, kde se předpokládá vysoké mechanické namáhání svrchní vrstvy kabelu. [28]

### 1.5.4 Fluoropolymery

Jedná se o významnou skupinu plastů vyvinutou počátkem 60. let minulého století. Díky svým vlastnostem našla nejprve uplatnění v kosmickém průmyslu a poté se materiály na bázi fluoropolymerů začaly uplatňovat i v dalších oborech lidské činnosti. [33] Hlavním představitelem této skupiny je polytetrafluoretylen (PTFE), označován též jako Teflon. Obecně se fluoropolymery (FP) připravují polymerací fluorovaných derivátů polyetylenů za přítomnosti katalyzátorů. [19] Mladšími materiály odvozenými od PTFE jsou fluoroetylenpropylen (FEP), etylenetrafluoretylen (ETFE), Perfluoroalkoxy-vinyl éter (PFA). Díky silným elektronegativním vazbám, ze kterých jsou tyto polymery tvořeny, mají fluoropolymery vynikající charakteristiky v oblasti odolnosti vůči vnějším degradačním činitelům mechanického, tepelného, klimatického a do značné míry i radiačního namáhání. [30] Dále jsou FP velmi odolné vůči silným oxidačním i minerálním kyselinám, zásadám, organickým rozpouštědlům, olejům a jsou nehořlavé. [33] [34] Celkově převládá u FP krystalická fáze nad amorfni a charakter molekulového řetězce je nepolární. Proto se relativní



permitivita pohybuje u této skupiny materiálů kolem hodnot 2 – 2,2 a ztrátový činitel v rozmezí 0,0001 – 0,007 (tab. 1.2). Veškeré elektrické parametry jsou velmi málo závislé na teplotě či frekvenci. Strukturálním uspořádáním a vazebnou silou mezi atomy se také pojí schopnost absorpce vody, která se u těchto materiálů pohybuje mezi 0,01 - 0,03 % (měřená dle standardu ASTM D570). [34]

Tab. 1.2 Vybrané parametry fluoropolymerů v porovnání s PVC. [30] [32] [33]

Materiál	Pracovní teplota	Izolační odpor	Elektrická pevnost	Ztrátový činitel	Pevnost v tahu	Prodloužení
	[°C]	[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	[ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ ]	[-]	[MPa]	[%]
<b>PVC</b>	-30 až +90	$10^{14} - 10^{16}$	25 - 27	0,05 – 0,15	10 – 25	150 – 300
<b>PTFE</b>	-190 až +260	$>10^{18}$	18	0,0001	14 – 40	240 – 400
<b>FEP</b>	-100 až +200	$>10^{18}$	53	0,0006	20 – 25	250 – 350
<b>ETFE</b>	-100 až +150	$>10^{17}$	79	0,0070	40 – 50	100 – 300
<b>PFA</b>	-190 až +260	$>10^{18}$	80	0,0001	30	300

Nevýhoda FP ve smyslu výrobních požadavků, která je nejvíce patrná u PTFE, je poměrně vysoká teplota tavení. Při zpracovávání teflonu dochází k zahřátí taveniny na teplotu, která se již přibližuje k teplotám, které ovlivňují mechanické vlastnosti konstrukčních prvků a to zejména křehkost lisovacích či extruzních prvků. Proto byly vyvinuty již zmíněné modifikace FEP, ETFE a PFA, které mohou být vytlačovány za tepla zařízeními, které nejsou tak nákladné jako zařízení určené pro PTFE. [21] [29] I tak se jedná o technologicky náročné materiály, což se projevuje na jejich cenách. V porovnání s technologiemi užívanými k výrobě a zpracování PVC vycházejí tyto materiály několikanásobně draž, přesněji PTFE 5,9, ETFE 4,1, FEP 4,1 a PFA 8,4 krát. [31] Uplatnění však nacházejí převážně v oblasti sdělovací techniky [29] a jako primární kabelový izolační materiál silových vodičů se užívají zejména v letectví a kosmonautice. [35]

### 1.5.5 Etylvinylacetát

Etylvinylacetát (EVA) je kopolymer vznikající kopolymerací etylenu a vinylacetátu. Svými mechanickými vlastnostmi se EVA blíží elastomerům, avšak zpracovává se jako termoplast. EVA se vyznačuje zejména nízkou hustotou, vysokou pevností v tahu, pružností, odolností vůči UV, povětrnostním vlivům a výbornými elektroizolačními vlastnostmi. [21] Mechanické i elektrické parametry EVA jsou závislé na koncentraci vinylacetátu (VA) ve výrobní směsi. Při nízkém obsahu vinylacetátu kolem 7 - 20 % vzniká polymer, který se vyznačuje vyšším stupněm krystalinity, což způsobuje lepší elektrické parametry v porovnání s polymerem, který obsahuje 22 – 30 % vinylacetátu. Tento druhý typ se vyznačuje lepšími mechanickými parametry, jako je pevnost v tahu a pružnost. [36] Další elektrické

a mechanické parametry v závislosti na koncentraci VA jsou k nahlédnutí v tabulce 1.3. Pro zlepšení mechanických vlastností, zejména zvýšení tepelné odolnosti, se může dále EVA síťovat. Pro sekundární síťování etylenvinylacetátu existují dvě cesty, buď radiálním zářením, nebo chemickou cestou, která je méně nákladná, a proto i častěji užívaná. [31]

Tab. 1.3 Závislost koncentrace vinylacetátu (VA) v etylenvinylacetátu na vybraných elektrických a mechanických parametrech. [36]

Koncentrace VA	Izolační odpor	Elektrická pevnost	Ztrátový činitel	Relativní permitivita	Modul pružnosti
	[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	[ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ ]	[-]	[-]	[MPa]
<b>7,5%</b>	$2,0 \cdot 10^{16}$	20	0,0016	2,45	160
<b>18,0%</b>	$2,5 \cdot 10^{15}$	20	0,0012	2,70	60
<b>28,0%</b>	$3,0 \cdot 10^{13}$	20	0,0080	2,95	20

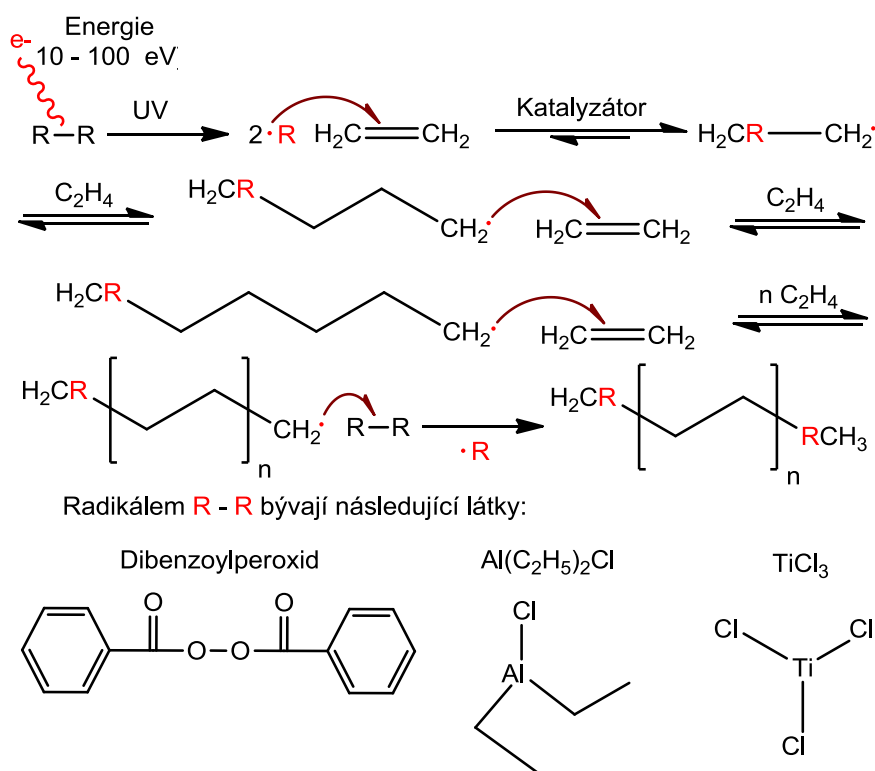
Díky relativně snadnému zpracování a dobré kompatibilitě etylenvinylacetátu s minerálními retardéry hoření, jako je ATH (trihydrát hliníku), MDH (hydroxid hořečnatý), či ZHS (Vismirnovit;  $\text{ZnSn}^{4+}(\text{OH})_6$ ) [37] a jinými plnivými kompozitního charakteru [38], je tento polymer běžně užíván v kabelové technice, zejména jako materiál pro opláštění kabelů. [31] Tato plniva zvyšují tuhost, zlepšují bariérové schopnosti<sup>2</sup>, zvyšují tepelnou stabilitu, ohnivzdornost a odolnost vůči chemikáliím. [38] V současnosti je EVA nejběžnějším materiálem v HFFR kabelech (*halogen-free flame retardant*) [37], které mají zvýšené požadavky na bezpečnost a naplňují tak rozhodnutí evropské komise č. 200/147/EC. Zejména se jedná o kabely bezhalogenové – samozhášivé a oheň retardující splňující normu ČSN EN 50266-2-4 [40], kabely s izolační integritou a kabely s funkčností splňující normy a IEC 60331-11, -21, -23 a -25. [41 - 43]

Potenciální nevýhodou tohoto materiálu může být relativně vysoká teplota skelného přechodu  $T_g$ , která se pohybuje v závislosti na koncentraci vinylacetátu a přidaných aditiv mezi - 15 až - 25 °C. [37] [46] [47] Teplota skelného přechodu určuje rozhraní mezi sklovitým a kaučkovitým stavem materiálu, které se projevuje ve změně jak mechanických (např. modul pružnosti, tažnost), tak i elektrických parametrů (rezistivita, elektrická pevnost, dielektrické ztráty). [17] Cyklickými přechody přes  $T_g$  a mechanickým namáháním může dojít ke vzniku mikrotrhlin v kabelu a celkově tak snížit jeho životnost, což potvrzují i tyto publikace [46] [47].

<sup>2</sup> Jedná se o vlastnost, která je způsobena komplexem chemických procesů, které zvyšují hydrofobnost povrchu a zvyšují neprostupnost matrice většími molekulami.

## 1.6 Polyetyleny

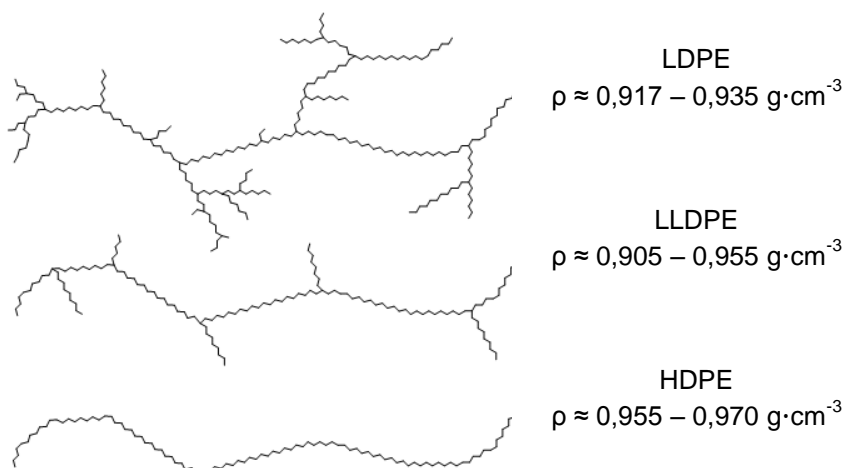
Čistý polyetylen (PE) je jedním z nejjednodušších termoplastů, který se vyrábí polymerací plynného etylenu pomocí katalyzátorů a reakčních činidel. [19] Jak znázorňuje obrázek 1.2, jedná se o relativně jednoduchou radikální substituci. Radikálem bývají sloučeniny na bázi peroxidů, jako je dibenzoylperoxid, či chlorovaných sloučenin, jako  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  a  $\text{TiCl}_3$ . [21] Rozpad těchto sloučenin je způsoben buď ultrafialovým zářením, dodáním energie ve formě tepla, zvýšením tlaku v tubulárním či autoklávním reaktoru, ve kterém je polyetylen syntetizován, nebo kombinací těchto tří zmíněných. [19] [21]



Obr. 1.2 Modelové schéma výroby polyetyleny za pomoci radikálové substituce s obecným iniciátorem. [19] [21]

Již během syntézy můžeme ovlivňovat délku, hustotu a rozvětvení řetězců. Délka polymerních řetězců je funkčně závislá na koncentraci volných radikálů, hustota a s ní související rozvětvení řetězců jsou funkčně závislé na tlaku. [21] Při syntéze za vysokého tlaku dochází k tvorbě většího rozvětvení na základním řetězci (viz obrázek 1.3). Tento jev je způsoben tím, že zvýšení tlaku snižuje schopnost krystalizace. V tomto případě amorfní fáze převládá v celé struktuře látky, což se vyznačuje u PE rozdílnými parametry, zejména nízkou hustotou a vysokým stupněm větvení PE. Proto je tato modifikace označována jako *nízkohustotní polyetylen* (LDPE). [31] Pokud syntéza polyetyleny probíhá naopak při velmi nízkém tlaku, dochází k tvorbě nevětvených řetězců, které rychle krystalizují a vzniká tak *vysokohustotní polyetylen* (HDPE). Mezistupněm mezi těmito dvěma materiály je *lineární*

nízkohustotní polyetylen (LLDPE), který se vyrábí podobně jako HDPE v autoklávu, avšak dochází zde k mezi procesu - sloučení ranně syntetizovaného PE s  $\alpha$ -olefiny. Tyto sloučeniny v PE způsobují zhoršení krystalického uspořádání ve struktuře látky, kdy se vytvářejí boční reakční místa na řetězci, na které se napojují jak další  $\alpha$ -olefiny, tak i syntetizovaný polyetylen. [48] Dále lze vyrábět LLDPE pomocí tubulárního reaktoru, kde není zapotřebí  $\alpha$ -olefinů, ale katalyzátorů (Zieglerův nebo Philipsův). [49]



Obr. 1.3 Modelové znázornění struktury řetězců LDPE, LLDPE, HDPE a jejich hustoty. [48] [49] [50]

Další možností jak modifikovat strukturu polyetylenu je jeho sekundární zesíťování<sup>3</sup>, které vytváří prostorové propojení mezi jednotlivými řetězci. Zesíťovaný polyetylen (XLPE, XPE) se vyznačuje podstatně lepšími mechanickými parametry a schopností pracovat i ve vyšších teplotách v porovnání s ostatními PE.

LDPE, LLDPE a HDPE se mohou dále upravovat nejen síťováním, ale i jinými metodami jak in-situ, tak ex-situ. Vzniká tak škála modifikací, které se v závislosti na stupni hustoty dají seřadit na (řazeno od nejmenší po největší  $\rho$ ): LDPE, LLDPE, XLPE, MDPE, HDPE, UHMWPE. [38]

Relativně levná a jednoduchá výroba posadila PE a jeho modifikace na pomyslný trůn světové produkce plastů. V kabelovém průmyslu je druhým nejčastěji používaným materiálem po PVC s celkovým ročním produkčním podílem přibližujícím se 40 % (PVC 50 %). [31] Jednotlivé modifikace se mezi sebou poměrně dost liší, jako například rozdílnou délkou molekulárního řetězce, pravidelností, větvením, úrovní krystalinity. [50] [51] Současně jsou tyto modifikace PE velmi dobře schopné dále se slučovat s jinými materiály jak anorganického, tak i nanokompozitního charakteru. Díky dobré adhezi struktury

<sup>3</sup> Myšleno procesně nikoli typem chemické vazby.

PE jsou nanokompozity a jiné částice schopné snadno přilnout k PE matici. K přímé interakci může dojít buď samovolně po dostatečném přiblížení nanokompozitu k PE řetězci, nebo při samotné syntéze PE, kdy je zapotřebí určité modifikace výrobních postupů. Nebo může projít in-situ interkalační polymerací, polykondenzací, obecněji polymerací různého druhu [38], v tavenině nebo po extruzi, po dodání dostatečného množství energie ve formě tepelného záření. [52] Modifikované polyetyleny spolu s nanokompozity tvoří významnou skupinu materiálů, u kterých je možné upravovat nepřehledné množství parametrů, jako například: posun deformační teploty, zvýšení ohnivzdornosti, modulu pružnosti, snížení propustnosti a nasákavosti, snížení koeficientu tepelné roztažnosti a dalších [38] S pokrokem vývoje nanokompozitních materiálů, zvláště v oblastech jejich morfologie, chemické dynamiky a reakční kinetiky, je spatřován v této skupině materiálů velký potenciál. [38] [49]

Obecně se PE vyznačují nízkou hustotou, snadnou svařovatelností za nižších teplot, vysokou odolností vůči vodě a chemikáliím, jako jsou roztoky solí, kyselin a zásad. Polyetyleny jsou velmi málo rozpustné v organických rozpouštědlech, jako je xylen nebo toluen. Dále jsou PE charakterizovány velkou ohebností a také perfektními dielektrickými vlastnostmi. [21] [31] Nevýhodou je však nižší pracovní teplota základního PE bez přísad v porovnání s amidy či fluorovanými nebo chlorovanými sloučeninami, které však mají svá omezení i rizika. [34] Též ultrafialová složka záření způsobuje vznik mezimolekulárního pnutí na hranici jednotlivých zrn, která svou velikostí a uspořádáním definují stupeň krystalinity. Přesněji, při expozici extrudovaného PE UV zářením dochází k postupným chemickým procesům, kdy foton o energetické bilanci 10 – 100 eV dodá takové kvantum energie, aby došlo buď k rozštěpení řetězce, nebo vytvoření dvojné vazby. K rozštěpení řetězce dochází spíše v příčných větvích, které mají obecně nižší elektronovou hustotu než základní řetězec, zejména v oblastech s lokální nejnižší elektronovou hustotou. Oba zmíněné případy mění rozložení elektronové hustoty a s tím související nutností nepatrné změny prostorového uspořádání reakční oblasti k dosažení nového rovnovážného stavu. Pokud však v dané lokalitě není možný přesun, dochází k mezimolekulárnímu pnutí, které je nejvíce patrné právě na hranici zrn. Makroskopickým jevem těchto událostí je podélné povrchové praskání, loupání tenkých vrstev a s tím související zhoršení mechanických vlastností. Ale i tuto nežádoucí vlastnost je možné potlačit za pomoci přísad eliminujících chemický rozpad, způsobený právě ultrafialovým zářením, což dokládají následující zdroje [52] [38].

V následujících odstavcích je zaměřena pozornost na parametry jednotlivých modifikací polyetyleny a to zejména na LDPE, LLDPE, HDPE a XLPE, kterému bude věnována největší pozornost, jelikož se jedná o zkoumaný materiál v experimentální části práce.

### 1.6.1 Nízkohustotní polyetylen

Je nejdůležitějším ze všech a nejdéle známým typem polyetylenů. [49] LDPE je vyráběn jak v autoklávních reaktorech, tak i v tubulárních vysokotlakých reaktorech. Extrudovaný materiál užívaný pro kabely má nízkou hustotu, což zvyšuje vyšší prostupnost plynů (především  $\text{CO}_2$ ) [50] a vody. Tento parametr by se mohl zdát z prvního pohledu jako negativum, ale v současné době se LDPE využívá jako primární surovina pro chemicky síťované XLPE, kde je právě prostupnost  $\text{H}_2\text{O}$  do základní mřížky materiálu, vzhledem k homogennímu zesíťování, klíčová. [52] LDPE je charakteristický vysokou rázovou houževnatostí při nízkých teplotách, dobrou chemickou odolností, odolností proti korozi [31], vynikajícími dielektrickými parametry a hlavně nejlevnější výrobou a zpracováním v porovnání s ostatními PE. Cenová nenáročnost je také způsobena tím, že LDPE je možné zpracovávat všemi běžnými metodami. Nevýhody jsou spatřovány zejména v poměrně nízké pracovní teplotě, měkkosti povrchu, nízké pevnosti v tahu, nízké odolnosti vůči UV a hořlavosti. Pokud je LDPE vystaven klimatickým podmínkám a zatížen elektrickým napětím, je méně stabilní. [50]

LDPE nachází uplatnění tam, kde není zapotřebí vysokých provozních teplot a nadměrného mechanického namáhání. [52] Pro nízkonapěťové kabely se LDPE používá zejména jako náhrada za PVC [31], protože výrobní cena LDPE dopovaného retardérem hoření se pohybuje na stejné úrovni jako výrobní cena PVC o shodném objemu. [31] Sdělovací vedení vyráběné a izolované pomocí LDPE má velmi nízký útlum signálu. [11] Proto je LDPE především využíváno v komunikačních (UHF) kabelech jako primární izolace, či jako materiál pro opláštění. [31] Další uplatnění nalézá LDPE v polyetylen papírových kompozitech (obdobná skupina materiálů jako PPL), které se využívají ve vysokonapěťových aplikacích. [49]

Pro zlepšení parametrů zpracovatelnosti a výsledné ceny, s přihlédnutím na výsledné vlastnosti, se LDPE často míchá s LLDPE. [49] Se snižující se cenovou relací LLDPE ztrácí LDPE svůj podíl na trhu a je dost pravděpodobné, že v příštích letech bude zcela nahrazen lineárními modifikacemi tohoto typu polymeru. [31]

### 1.6.2 Lineární nízkohustotní polyetylen

LLDPE se skládá z dlouhých lineárních molekul s kratšími bočními skupinami, tvořenými kopolymery etylenu a butenu až nonenu. Tyto boční skupiny vznikají během syntézy PE za přístupu  $\alpha$ -olefinů nebo katalyzátorů a dodaných uhlovodíků. Typem a množstvím uhlovodíku, dodávaným do reakce, je určována jak délka, tak i četnost bočních skupin, z čeho vyplývá výsledná hustota polymeru a schopnost krystalinity. Určitou

nevýhodou je nemožnost ovlivnění vzniku reakčních míst jak  $\alpha$ -olefiny, tak i katalyzátory. Výsledkem je vznik heterogenního rozložení molekuly s různým počtem a polohou reakčních míst. Nejlepších fyzikálních vlastností je dosahováno dopováním hexeny až okteny. Delší uhlovodíky mají tendenci se stáčet a reagovat s původním řetězcem na jiném místě. Z toho důvodu je výhodnější regulovat reakci tak, aby nedocházelo k tvorbě příliš dlouhých ani příliš krátkých bočních kopolymerů. Obecně jsou boční skupiny u LLDPE kratší, než je tomu u LDPE i HDPE.

Reologie LLDPE je odlišná v porovnání s LDPE či HDPE. Z materiálových vlastností se nejvíce odlišuje svojí měkkostí vzhledem k HDPE, avšak už není tak měkký a ohebný jako LDPE. Dále má vyšší pevnost v tahu, větší odolnost proti perforaci, rozšířený teplotní rozsah, ve kterém může být LLDPE aplikován [53], a vyšší stabilitu v klimatickém prostředí a to i pod napětím v porovnání s LDPE. [50] Nízký stupeň roztažnosti v záporných teplotách předurčuje tento materiál pro aplikace v arktických klimatických podmínkách a to i v teplotách blížících se  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , s nimiž pláště z LDPE měly problém. [53] Posun bodu tavení ze  $110$  na  $119\text{ }^{\circ}\text{C}$  způsobuje snížení ztrát při provozování kabelového systému s LLDPE izolací v porovnání s LDPE izolací. S vyšší teplotou u LDPE dochází k termické aktivaci molekulových vazeb - zvětšení amplitudy kmitu atomu. Pod napětím tyto vazby vytvářejí lokální dipólový moment, zejména v oblastech rozvětvených příčných větví řetězce. Takto aktivované segmenty způsobují nárůst komplexní část relativní permitivity, která se projevuje nárůstem složky jalového proudu, tedy fázovým posunem mezi napětím a proudem u dlouhých kabelových vedení. Dle reálných výsledků, které jsou k nalezení v Harmerově publikaci *Communtions Cabling: EC '97* [53], je snížení ztrát způsobené užitím LLDPE izolace v kabelové soustavě v prostředích s vyšší teplotou poměrně znatelné. Ostatní parametry a využitelnost je prakticky totožná s nízkohustotním polyetylenem. Jediná oblast, kde se LLDPE využívá častěji, než je tomu u ostatních aplikací, jsou telekomunikační vedení. [32] Nevýhodou tohoto materiálu je pouze horší zpracovatelnost než je LDPE, která je způsobena vyšší viskozitou během extruze materiálu. [31]

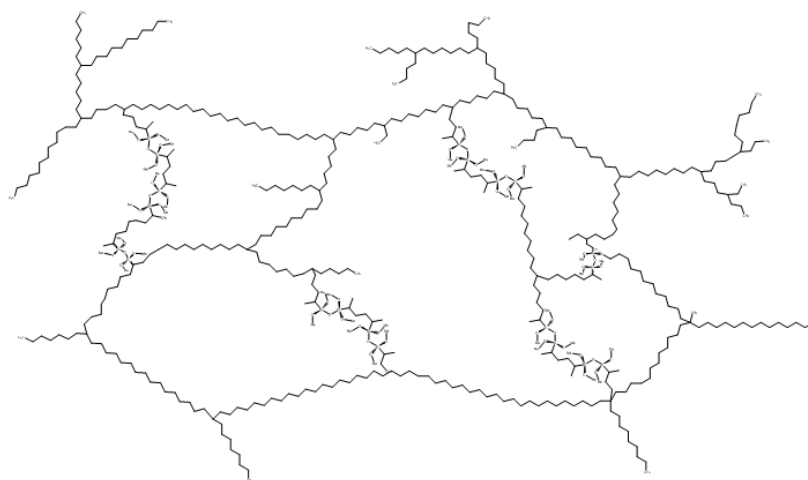
### 1.6.3 Vysokohustotní polyetylen

Jak již bylo naznačeno výše, tento typ polyetyleny se skládá z dlouhých řetězců s minimem bočních skupin. K tvorbě bočních řetězců dochází jen výjimečně, dle [54] na jeden boční řetězec připadá přibližně 200 atomů uhlíku. Pokud k takovému přesmyku dojde, vznikají podstatně delší boční řetězce než u LDPE. [49] I tak vznikají velmi dlouhé lineární řetězce, které po syntéze rychle krystalizují. Úroveň krystalinity se pohybuje nad 90 %. [54]

Toto uspořádání zapříčiňuje změnu mnoha parametrů, zejména mechanického chování v porovnání s LDPE. Příkladem může být tvrdost, která je 4x větší, vyšší pevnost v tahu, nižší flexibilita, oteřuvzdornost, malý koeficient tření, vysoká nárazu vzdornost [44] i při nízkých teplotách. [50] Materiál si zachovává stejné vlastnosti v průběhu změny teplot. [31] Dále pak vysoká odolnost vůči vodě a chemická odolnost [54], s výjimkou silných oxidačních kyselin, kterým HDPE podléhá. [51] Nevýhodou může být špatná odolnost proti UV, nižší odolnost vůči olejům, vyšší náchylnost na praskání při dynamickém namáhání a vyšší stupeň smrštění při rychlé změně teploty. [50] [54] Využití nalézá jako izolace či plášťový a materiál pro aplikace do 120 °C. [50]

#### 1.6.4 Zesíťovaný polyetylen

Všechny typy katalytických reakcí umožňují zlepšení vlastností základního PE, nebo při vhodném výběru PE, či modifikaci určitých parametrů redukovat náklady (snížení objemu použitého materiálu pro extruzi na žílu). Mnohé aplikace vyžadují vyšší nároky na provozní parametry a vlastnosti, kterými základní PE s plnivý zcela nedisponuje. Síťování je jedna z možných metod zušlechtnění, která umožňuje dosáhnout lepších mechanických parametrů, zvláště pak zvýšení ohniodolnosti a odolnosti proti popraskání, oděru, povětrnostním vlivům. Také dochází ke vzniku tzv. paměťového efektu [55] [56], který je v přímé spojitosti s vyšším modulem pružnosti, a také se změnou pevnosti v tahu i při vyšších teplotách. Do určitého velmi malého stupně síťování si síťovaný polyetylen (XLPE) zachovává tepelnou tvarovatelnost, která však prudce klesá při zvýšení úrovně síťování, tedy zvýšení počtu příčných vazeb. [19] Základním vstupním materiálem pro síťovaný polyetylen je nízkohustotní polyetylen. [31] Přibližná struktura XLPE a tvorba vazeb je naznačena na obrázku 1.4.



Obr. 1.4 Vznik příčných vazeb mezi dvěma řetězci PE síťovaných pomocí silanových sloučenin.



XLPE je stále relativně dobře hořlavý materiál, ale díky síťováním je silně eliminována schopnost tečení, v cizojazyčné literatuře též označováno pod pojmem „*creep*“<sup>4</sup>, v porovnání s HDPE. [50] Tento parametr má zejména požárně bezpečnostní charakter a v praxi jsou právě tímto parametrem síťované polymery termoplastického charakteru nejvíce ceněny. [52] Pokud by nastala situace nadkritického ohřevu izolace z normálního PE neobsahujícího retardéry hoření ani jiná plniva, došlo by k velmi rychlému snížení mechanických vlastností až na takovou mez, kdy je do struktury materiálu dodána taková energie, že by došlo k uvolnění jednotlivých zrn a k vzájemnému prokluzu na jejich hranicích při současném oxidačním rozpadu PE, což by se projevilo stékáním a odkapáváním hořícího PE. [52] Zkouška tečení je předmětem normy ČSN EN ISO 899-2 [57] v doprovodu se zkouškou šíření plamene dle ČSN EN 50399 [58], kde je jedním z měřených parametrů výskyt hořících kapek. Obecné změny vlastností před a po síťování jsou k nahlédnutí v následující tabulce 1.4

Pro potřeby experimentální části práce je tato tabulka v příloze P.1 a je dále rozšířena a zaměřena již na jednotlivé parametry nejen XLPE, ale i LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE a UHMWPE.

Tab. 1.4 Změny vlastností polyetylenů po zesíťování. [49 - 51] [55]

Vlastnosti PE	Změna vlastností po 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
Odolnost proti vzniku trhlin	Značné zlepšení
Elastické vlastnosti	Značné zlepšení
Životnost	Nárůst
Tepelná odolnost	Značné zlepšení
Chemická odolnost	Výrazný nárůst

Obrovskou výhodou síťovaných polyetylenů je jejich vysoká povrchová absorpce, která usnadňuje přilnutí plniv různého charakteru na matici XLPE, v porovnání s LDPE je tato přilnavost lepší. [38] Tato skutečnost otevírá další možnosti aplikace XLPE v kabelovém průmyslu, zvláště pak pro nízkonapěťové i vysokonapěťové aplikace u speciálně

<sup>4</sup> „*Creep*“ v české odborné literatuře též pojmenován jako kríp označuje míru deformovatelnosti materiálu pod vlivem i malého avšak trvalého mechanického napětí.

modifikovaných XLPE. Pro opláštění se používá jak síťovaný LDPE, tak i HDPE. Pro izolování žil a svazků spíše LDPE a to i ve formě pěny. [32] [52] Příkladem primární izolace silových kabelů mohou být kabely užívané pro fotovoltaické elektrárny, oheň retardující/hasící XLPE v HFFR kabelových systémech [52], aplikace pro jadernou energetiku a to jak v aktivní zóně, tak mimo ni. Na tento druh kabelů označovaných zkratkou LOCA (*Loss of Coolant Accident*) jsou kladeny velmi vysoké nároky jak na životnost, kdy u nově budovaných jaderných energetických celků je projektovaná životnost 60 let, tak i na odolnost vůči vnějším činitelům, jako je odolnost vůči záření do  $5 \text{ Mrad}\cdot\text{s}^{-1}$ , otěruvzdornost a flexibilita například u kabelů pro robotické účely v aktivní zóně. Tato skupina kabelů musí splňovat řadu norem - IEC 60331-11 [41], IEC 60332-3 [59], IEC 60754-1 [60] a -2 [61] i IEC 61034. [62]

Jak je vidět užití XLPE pro kabelové systémy je velmi rozsáhlé, jak do množství možných aplikací, tak do výkonového rozsahu, ve kterém se XLPE v určitých modifikacích vyskytuje. Výroba a způsoby zesíťování nejsou v této publikaci opomenuty a jsou hlavním předmětem kapitoly druhé.

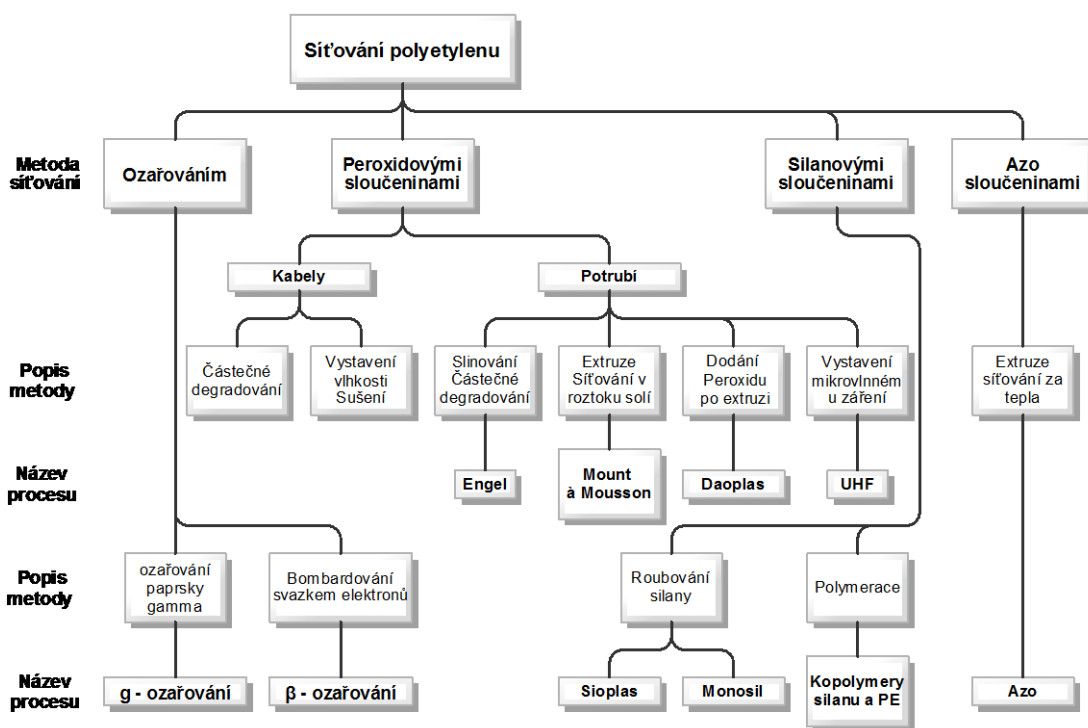
## 1.7 Kompozitní a jiné materiály

Pro zlepšení výsledných vlastností, či vytvoření vhodného poměru ceny ke kvalitě výstupních parametrů se dají všechny nejen zmíněné, ale i obrovské množství dalších materiálů, dále určitým způsobem upravovat. Například: technologickým zpracováním, vhodnou kombinací jak aditiv anorganického či organického charakteru, tak vhodným mísením jednotlivých materiálů mezi sebou. Jak bylo v této kapitole naznačeno, relativně novou oblastí materiálů jsou nanokompozity, které využívají tradiční materiály jako matrici a jsou tak schopny upravit celou škálu parametrů. S sebou přináší nové možnosti využití běžně používaných materiálů a to nejen v kabelovém průmyslu. Avšak tento pokrok vyžaduje i zvýšené nároky na dosavadní znalosti a jejich aplikování. Příkladem může být predikce vlastností kompozitních materiálů na základě matematického modelování. Tato problematika je ústředním tématem nejen společností zabývajících se výrobou izolačních materiálů, ale i tématem vědeckých kruhů. Možnost využití takového nástroje by do značné míry urychlila vývoj v materiálovém inženýrství a mohla tak vytvořit náskok před konkurencí.

Uvedené údaje jsou opravdu výčtem těch nejdůležitějších vlastností vybraných kabelových izolací, protože jen popisem samotné charakteristiky reakční kinetiky, reologie, popisu chemické interakce a s tím souvisejících výsledných vlastností, byť jen jednoho materiálu, by bylo zapotřebí většího rozsahu, než je vymezen pro rozsah celé této práce.

## 2 Metody síťování polymerních sloučenin

Síťování je velmi běžnou a široce používanou metodou pro modifikování vlastností polymerních materiálů a směsí. Mezi nejčastěji síťované materiály v kabelovém průmyslu, jak už bylo naznačeno v kapitole 1, jsou kaučuky a termoplastické polymerní materiály. Na síťování polymerních směsí, zejména pak polyolefinů jako PE, se mohou používat různé metody síťování. Většina komerčně užívaných postupů je založena na vzniku polyalkylových makroradikálů v různých etapách výrobního procesu daného materiálu. Mezi běžné postupy, kterými lze iniciovat síťování jsou: tepelný rozklad peroxidů, vysokoenergetické záření (gamma nebo elektronové záření), roubování silanovými skupinami a také tepelným rozkladem azo esterů a éterů [55]. Schéma procesů těchto metod je naznačeno v obrázku 2.1.



Obr. 2.1 Rozdělení metod a užitých procesů pro síťování PE. [52] [55]

Další postupy už jsou v praxi užívané méně. Spíše se jedná o ověření možnosti přípravy síťovaných polymerů v laboratorních podmínkách. Mezi tyto metody patří: vysokofrekvenční ohřev, ozařování struktury tvrdým UV, redoxní iniciace a iniciace pomocí volných radikálů. [19] [21] [56]

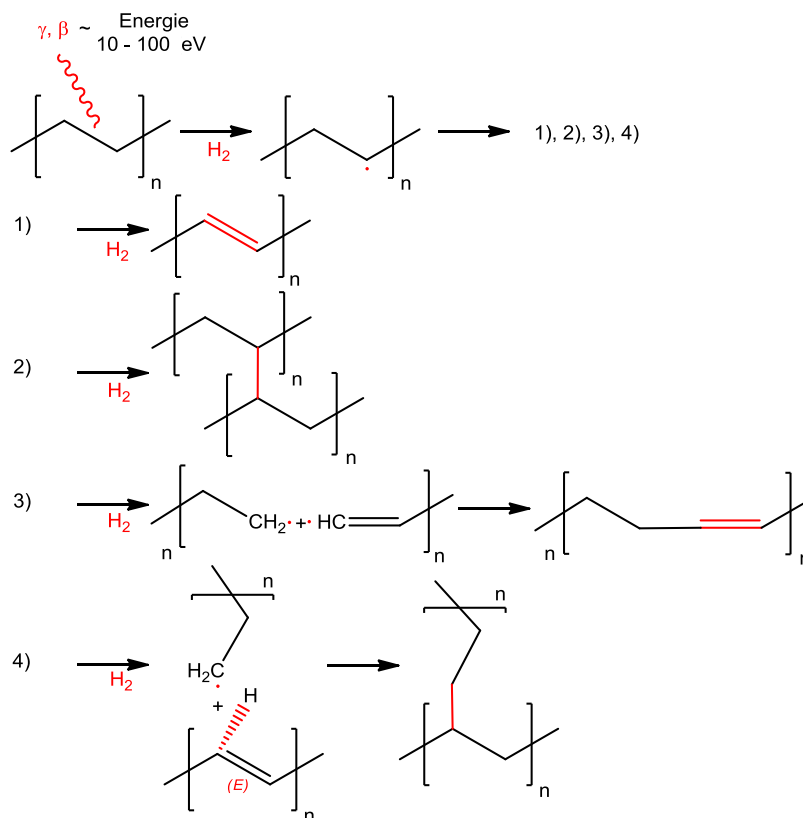
Jelikož se experimentální část zabývá studiem vzorků síťovaného nízkohustotního polyetyleny, je tato kapitola zaměřena právě na metody zesíťování PE. Je také nutno dodat, že polyetylen a jeho modifikace jsou ideálním představitelem pro popis jednotlivých metod síťování, protože svojí jednoduchou strukturou ulehčuje elementární popisy chemických

procesů daných metod, které jsou v základě stejné pro polymerní materiály bez reaktivních skupin.

Polyetylen, jak již bylo naznačeno výše, neobsahuje v čistém stavu žádné reaktivní skupiny, které by byly schopné síťování. Proto je zapotřebí pro existenci síťovacího procesu jiné složky, která by byla schopná tento proces iniciovat. [21] [55]

## 2.1 Síťování radičním zářením

Ozařování polyolefinů elektromagnetickým zářením nebo svazkem elektronů pro dosažení zesítené struktury je známé již několik desetiletí. [64] Prvními zmínkami o změnách vlastností vzniklých ozařováním PE se v odborné literatuře začaly objevovat po Doleově pokusu s PE, který publikoval v roce 1948. [65] Výhodou této metody je tvorba reaktantů přímo ve struktuře látky, bez potřeby materiál adovat, či měnit teplotu materiálu v průběhu síťování. [55] Průmyslově je využívána metoda, kdy se krátkodobě již vyrobený materiál exponuje vysokoenergetickým zářením beta elektronového charakteru v krátkých časových intervalech [64], vždy v inertní atmosféře kvůli zabránění případné oxidaci. [55] Kvantum elektronů dopadající na řetězec molekuly v oblastech vazeb mezi vodíkem a uhlíkem způsobí změnu elektronové hustoty kolem vodíku, který posléze přechází do excitovaného stavu a stává se volným radikálem, který se rychle rekombinuje za vzniku plynného vodíku. Díky své velikosti  $H_2$  lehce opouští strukturu látky. Oblast, ze které vodík takto unikl, se stává velmi reaktivní, a tím je spuštěna řada chemických procesů, zvláště pak při ozařování méně čistého materiálu. Nejčastější a pro zesíťování nejdůležitější reakce jsou naznačeny na obrázku 2.2, a budou v následujících řádcích popsány. Po vytržení vodíku z řetězce nastává změna gradientu elektronové hustoty v oblasti uvolnění a změny lokálního dipólového momentu. Zejména  $\pi$  vazba se stává velmi nestabilní a dopomáhá tak ke snížení disociační energie na vazbách sousedního uhlíku. Pokud je vytržen vodík i ze sousedního uhlíku, dochází k rychlému vytvoření stabilní dvojné vazby mezi těmito uhlíky (viz reakce 1) obr. 2.2). Další možností je stabilizace reakcí dvou  $\pi$  vazeb u odlišných řetězců. V závislosti na množství přijaté energie a lokalizaci reaktivní oblasti existují další 3 typy reakcí (2 - 4) obr. 2.2). [56]



Obr. 2.2 Reakční schéma síťování PE pomocí krátkovlnného záření  $\gamma$  a elektronovým zářením  $\beta$ . [56]

Pro správný průběh síťování je zapotřebí během ozařování kontrolovat následující faktory: čistotu ozařovaného materiálu a přidaných aditiv a jejich koncentraci, přítomnost vzduchových bublinek a jiných plynů vně materiálu, teplotu povrchu při ozařování, velikost dávky záření. [64] [55] Míra odezvy materiálu na ozařování také závisí na zvolené modifikaci polyetylenu a jeho tloušťce [66] a zejména na podílu amorfní fáze v ozařovaném polymeru. [55] Metoda ozařování se často využívá v kombinaci s dalšími metodami. [56] Podle typu záření můžeme tuto metodu dále rozdělit na (seřazeno dle velikosti energie nosné částice):

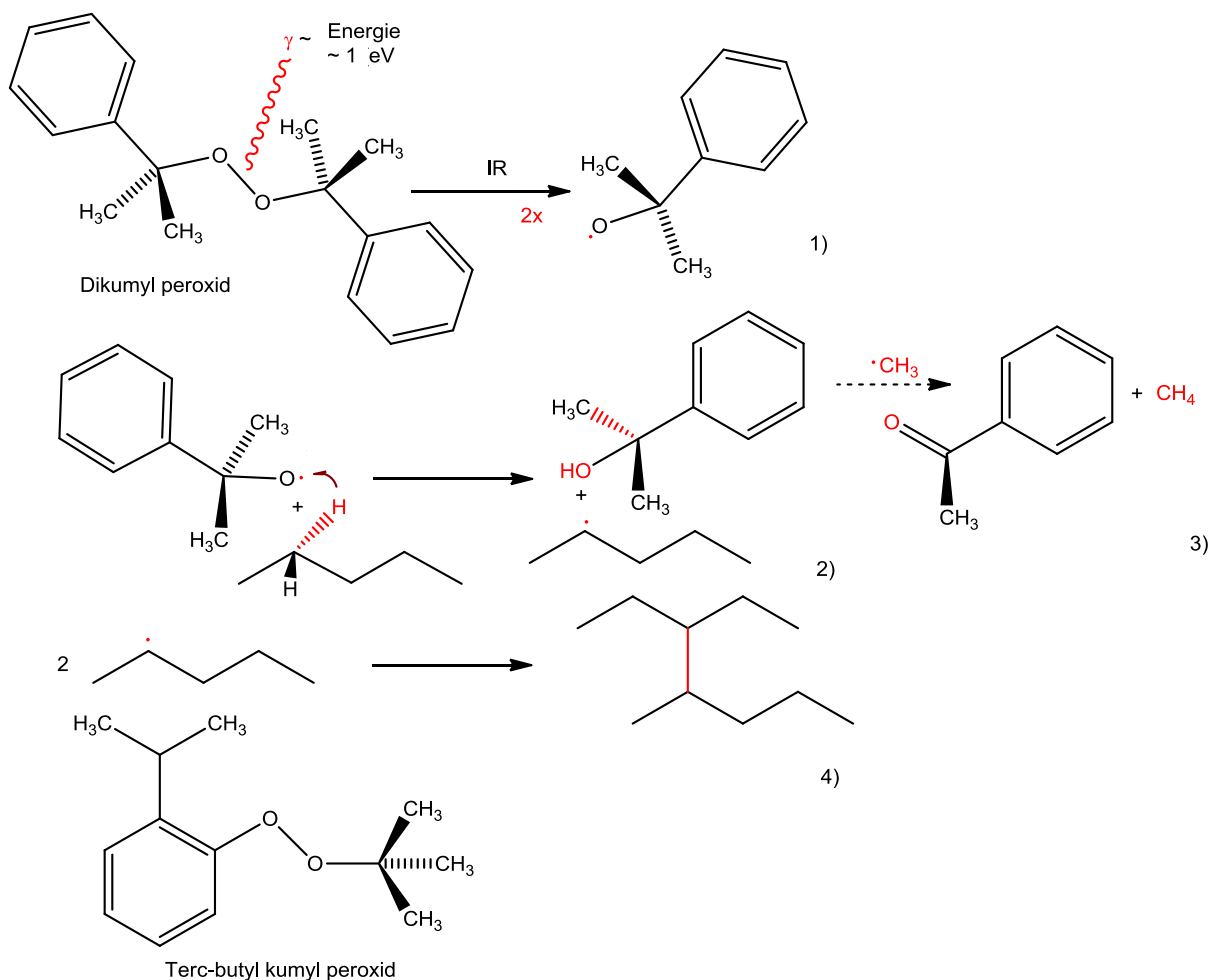
- 1) Síťování pomocí UV, kdy je užíváno velmi tvrdého UV, které se používá pro radikálovou iniciaci difenyl ketonu. Tento typ se používá na PE vlákna, která mají po ozařování velmi vysokou pevnost v tahu.
- 2) Síťování pomocí vysokoenergetického záření. Toto záření pohlcují polarizované látky, jako například peroxidy. Peroxidy tak mohou být disociovány za nižších teplot, než je tomu u běžné metody síťování pomocí peroxidů.
- 3) Síťování svazkem elektronů, které je pro tuto skupinu nejčastěji používanou metodou. U této metody může probíhat síťování jak při teplotách, kdy je materiál krystalický, tak i při teplotách, kde je materiál v amorfním stavu.

- 4) Síťování pomocí záření  $\gamma$ . Zdrojem záření pro tuto metodu bývá nejčastěji radioizotop Kobalt-60. Tato technologie je méně používaná, jelikož je zde zapotřebí zvýšené ochrany techniky a provozního personálu vůči radiaci. [56]

Zhoršený průnik záření do hlubších vrstev materiálu spolu s vysokými pořizovacími náklady a nutností velmi vysokého napětí pro její provoz, významně limituje užití tohoto typu metod v porovnání s chemickými metodami. [55]

## 2.2 Síťování peroxidy

Síťování polyetyleny za pomoci peroxidových sloučenin ve vysokých teplotách bylo jednou z prvních komerčně využívaných metod. [55] Metoda spočívá v přeměně peroxidu pomocí zvýšené teploty či IR záření na reaktivní radikál, viz obrázek 2.3, který bude dále probírán.



Obr. 2.3 Reakční schéma síťování pomocí peroxidů: dikumyl peroxidu a terc-butyl kumyl peroxidu. [55] [56]

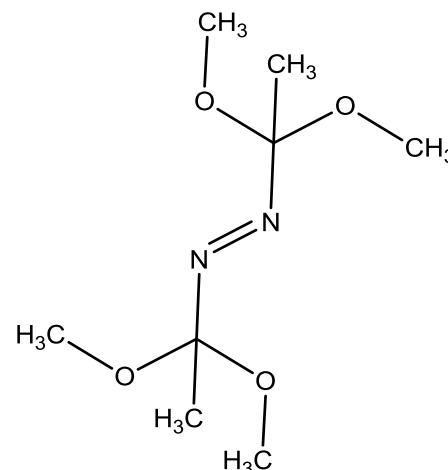
Nejčastějšími peroxidy pro síťování PE jsou dikumyl peroxid a terc-butyl kumyl peroxid. Jelikož se nejedná o příliš složité látky, které by měly větší množství reaktivních míst, tak pro osvětlení reakční dynamiky jsou schematicky znázorněny reakce s prvním jmenovaným

peroxidem. Vzniknuvší radikál dikumyl peroxidu po ozařování IR zářením (reakce 1), obr. 2.3), je schopen „vytrhnout“ vodík z polymerního řetězce při vzniku další relativně reaktivní sloučeniny 2-fenyl-2-propanolu (reakce 2), obr. 2.3), který se dále přes postupné reakce ustaluje. Stablní elektronovou konfiguraci tento radikál získá až při vzniku fenyl-metyl ketonu (reakce 3), obr. 2.3) za druhotného vzniku metanu. Další možností ustálení je přímé zabudování radikálu do příčných struktur látky. Chemická dynamika těchto reakcí je méně častá a v současné době i málo popsána. [55] [65] Aktivovaný řetězec pak relativně ochotně reaguje s dalším řetězcem za vzniku kovalentní ( $\pi$ - $\pi$ ) vazby v příčném směru vztaženém k hlavním řetězcům (reakce 4), obr. 2.3). Technologicky tento postup probíhá za rychlého zvýšení teploty překračující teplotu tání polymeru, kdy se její kontrolou predikuje stupeň zesíťování struktury. Důvod průběhu reakce během amorfni fáze nad bodem tání spočívá zejména v lepší homogenizaci a distribuci můstků, protože takto zahřátá tavenina je poměrně nestálá a snadněji interaguje s radikálem. [52] [56] Další důvod, proč dochází k relativně rychlému ohřátí povrchu, spočívá v eliminaci případného předčasného zesíťování peroxidu s jinými radikály a sloučeninami, které by stabilizovaly reaktanty bez vzniku příčných vazeb. To s sebou přináší zvýšené nároky i na typ extrudéru, který musí být schopen rychlého vytlačování a teplotní regulace. [55] Další podmínkou pro iniciování síťování je zvýšení tlaku při reakci a to kolem 12 – 20 bar. Negativem této metody je, že během ustalování reaktantů dochází k tvorbě metanu, který během krystalizace uniká a deformuje strukturu vznikem mikroskopických pórů. [55]

Existuje několik modifikací této síťovací metody. Pro trubky a potrubní systémy se nejčastěji užívají metody Engel a Pont à Mousson (viz obr. 2.1). Engel metoda spočívá v roztavení materiálu spolu s peroxidem v zařízení, které vytváří i finální výrobek. Pont à Mousson metoda je složena ze dvou postupných kroků, kdy při prvním dojde k vytlačení produktu z extruzní hlavy, jako u Engel technologie, ale dále se výrobek síťuje v horkém solném roztoku o teplotě 250 – 280 °C. [56] [66] Tato technologie je nejvíce podobná technologickým postupům určeným pro kabelové systémy, které se v provozech využívají nejhojněji. Vyroběný XLPE pomocí Pont à Mousson má obecně nižší stupeň krystalinity a ta se zahřátím nad teplotu tavení a opětovným zchlazením klesá. [66] Nevýhodou této technologie může být nutnost tepelné regulace při extruzi tak, aby bylo dosaženo dostatečné teploty taveniny, avšak aby nedošlo k ohřátí výrobního stroje nad teplotu, kdy dochází k rozkladu peroxidů. [68] Tato technologie se nejčastěji používá v kombinaci s další technologií, a to metodou založenou na síťování silanovými sloučeninami [48 - 55], která je obsahem podkapitoly 2.4.

### 2.3 Síťování azo sloučeninami

Jedná se o méně užívanou metodu, která je založena na dvouprocesním postupu, založeném na reakci azo sloučenin. Mezi azo sloučeniny se řadí látky obsahující skupinu  $R-N=N-R'$ , kde  $R$ ,  $R'$  mohou být aryle či alkyly. Nejčastěji užívanou látkou pro síťovací proces je 2,2'-azobis(2-ethoxypropan) [55], který je zobrazen na obrázku 2.4. Tato metoda je velmi dobře použitelná pro celou řadu termoplastických materiálů. Technologicky se podobá postupům užívaným pro síťování PE za pomoci peroxidů. K síťovacímu procesu dochází po



Obr. 2.4 2,2'-Azobis(2-ethoxypropan).

smísení a extruzi materiálu na vodivé jádro v solné lázni nebo vysokotlaké parné komoře. Teploty se pro oba postupy pohybují kolem 240 – 270 °C. [69] Tato vysoká teplota je zapříčiněna vyšší stabilitou azo sloučenin a tím nutností dodání větší energie k dekompozici skupiny na reaktivní radikály. Chemická dynamika se zcela odlišuje od reakcí peroxidů v PE. Interakcí se základní maticí polymeru dochází k řadě jak sousledných, tak souběžných reakcí. Výsledkem rozpadu těchto sloučenin jsou: dusík v plynném stavu, metan, oxid uhelnatý, ketony, alkyl acetáty, 2-ethoxy propan radikály, jež se postupnými procesy stabilizují tvorbou acetonu, a dalšími produkty, které jsou schopny odštěpení vodíku ze základního řetězce a podpořit tak tvorbu síťování zejména uhlíků odlišných řetězců.

Během reakcí však také dochází k tvorbě dlouhých metylových radikálů, které ochotně reagují se základním řetězcem za vzniku metanu a makro alkyl radikálu, které se v závislosti na umístění alkylové skupiny mohou připojovat příčně k jinému alkyl radikálu<sup>5</sup>.

Azo sloučeniny a jejich deriváty, které se podílejí na síťovacím procesu, jsou stabilnější, než je tomu u peroxidových sloučenin a jejich derivátů. [55] Avšak tím, k jakému množství reakcí dochází, je velmi problematické vybrat vhodný antioxidant, který by, pokud možno, co nejméně zasahoval do reakcí a neovlivnil tak průběhy všech procesů, což způsobuje omezení využitelnosti této metody v reálném provozu. [55]

### 2.4 Síťování silany

Síťování silany je jednou z nejběžnějších metod síťování. Podíl výroby využívající tuto metodu přesahuje 90 % v porovnání s ostatními metodami síťování. [55] Základem reakcí pro síťování jsou na křemíku založené sloučeniny, které obsahují jak organickou, tak

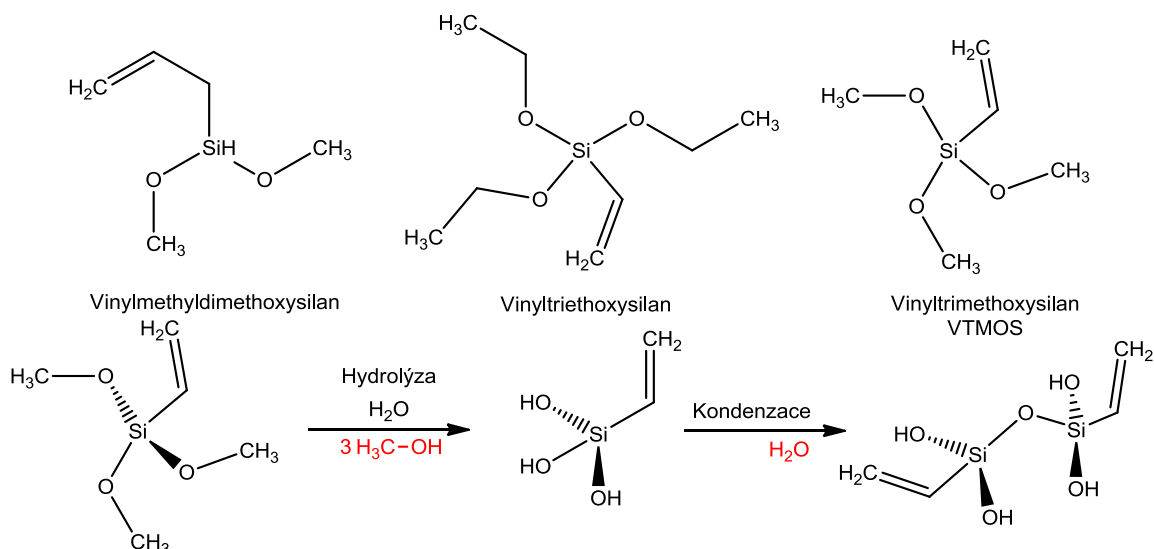
<sup>5</sup> Zejména se jedná o spojení koncové části řetězce s jinou částí.



anorganickou složku. Obecně se dají tyto sloučeniny zapsat jako  $(X)_3Si-Y$ , kde X reprezentuje hydrolyzovatelnou skupinu, jako například: methoxy- a ethoxy- skupiny, Y pak funkční organickou skupinu, jako jsou: amino-, methoxy-, aceto-, epoxy- a další skupiny. [56] Tyto skupiny jsou schopné, jak už bylo naznačeno, reagovat s vodou za vzniku silanolových skupin. (Si-OH) a vytvořit tak rychle místa pro následnou kondenzační reakci, což je velmi důležité během procesu síťování. Hlavní podskupinou silanových sloučenin, které se využívají pro tuto metodu, jsou zejména vinylalkoxysilany, jako například: *vinylmetyldimethoxysilan*, *vinyltriethoxysilan* a *vinyltrimethoxysilan*, též označován pod zkratkou VTMO. Pro porovnání strukturního uspořádání jsou zmíněné molekuly znázorněny v obrázku 2.5. Pro zajímavost, velmi podobný materiál *tetraethoxysilan (TEOS)* se v současné době testuje jako potenciální nanokompozitní aditivum pro nanokompozit EpA.Laromin-Si (matrice založená na epoxidové pryskyřici s cykloalifatickým diaminem) na zdejší fakultě. Tento fakt jen dokazuje využitelnost této skupiny silanových sloučenin v oblasti vývoje nových dielektrik. [70]

Tepelné, mechanické a elektrické vlastnosti po síťování silany jsou přibližně stejně dobré a v některých ohledech lepší než je tomu u XLPE síťovaného peroxidovou metodou. Dále má takto síťovaný XLPE lepší pevnost v tahu a při přetržení dosahuje menšího prodloužení i při zvýšených teplotách, menšího smrštění při ochlazení v porovnání se vzorky vytvořenými různými metodami o stejném stupni síťování. Stabilita vůči tepelné degradaci je stejná, ne-li lepší než je u PE síťovaného peroxidem. Též závislost dielektrické konstanty a ztrátového činitele na tepelné degradaci je prakticky stejná. [71] Jeden z hlavních limitujících faktorů, které mohou zhoršit výsledné vlastnosti kabelových materiálů, je vliv vlhkosti po smísení silanových sloučenin ještě před finální extruzí. Vlhkost je v této části výroby velmi negativním elementem, který způsobuje předčasné síťování. [55] Ve směsi dochází k hydrolyze silanové sloučeniny vodou za vzniku meziprojektu, který při zvýšené teplotě kondenzuje za vzniku již málo reaktivní sloučeniny éterického charakteru. [52] Pro lepší představu je tato reakce znázorněna na obrázku 2.5.

Tato reakce je umocněna čistotou a hydratací dalších látek, užívaných při výrobě, jako jsou plniva, barviva, či aditiva upravující výsledné vlastnosti, které mohou vstoupit do interakce se silanovými sloučeninami. [72]



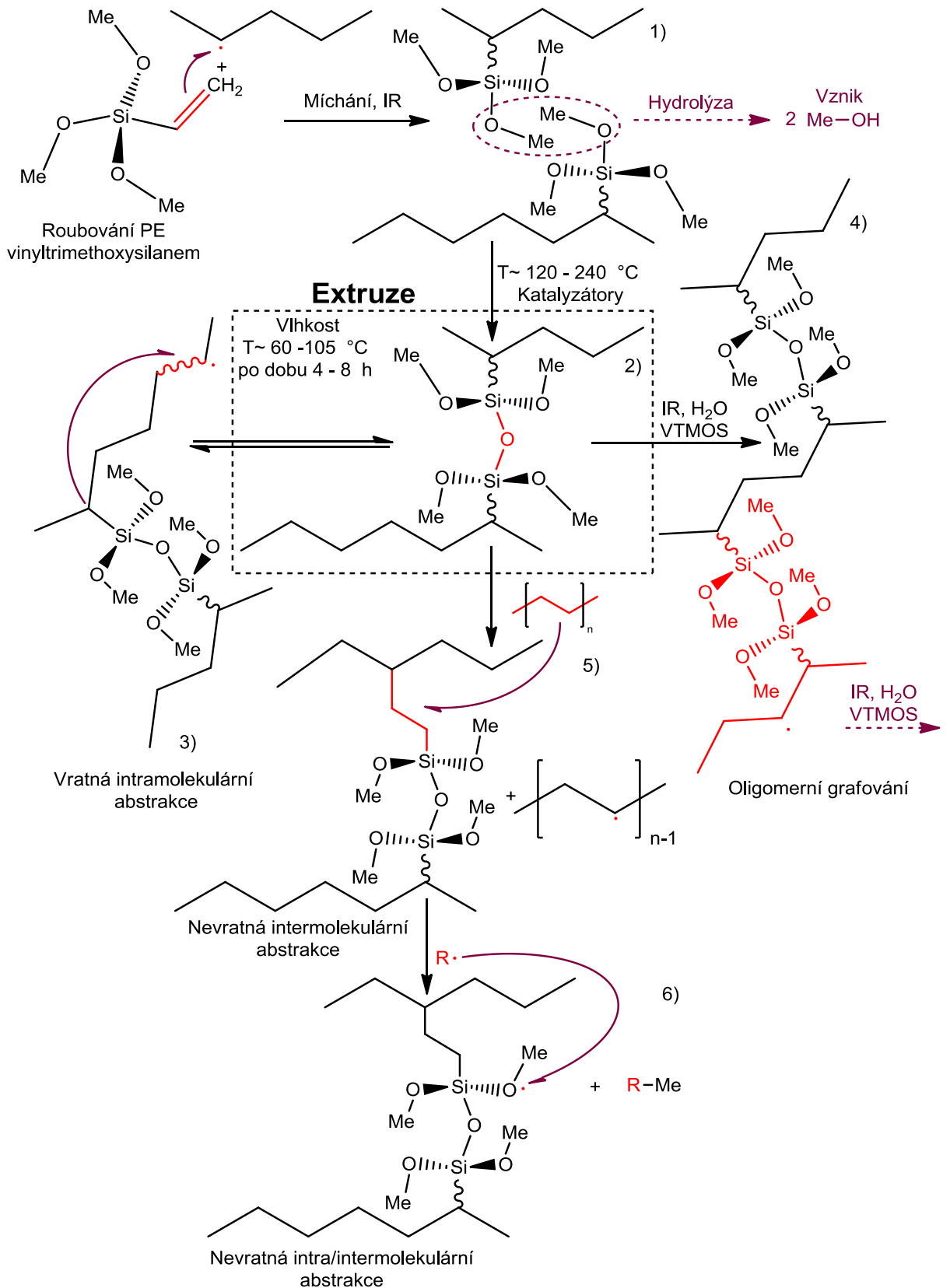
Obr. 2.5 Nejběžnější silanové sloučeniny užívané pro síťování polymerů, druhá část obrázku zobrazuje reakční schéma předčasného síťování VTMOS při zvýšené koncentraci vody v PE směsi před finální extruzí. [52]

Polyetyleny a jiné polymerní látky užívané touto metodou se dále upravují dodáním peroxidových sloučenin během výroby meziprodukční směsi, pro zlepšení reaktivnosti základního řetězce a zvýšení účinnosti celého procesu síťování. Reakční mechanismus (roubování PE peroxidy) je v prvních krocích obdobný jako při metodě síťování PE peroxidy. Po odštěpení vodíku dochází k vytvoření ustáleného peroxidového radikálu a makro alkyl radikálu, který posléze snadněji reaguje se silanovou sloučeninou v oblasti jeho funkční skupiny (methoxy-, ethoxy-), a na hydrolyzovatelné skupiny se posléze naváže ustálený peroxidový radikál. [55] Základní reakce tvorby alkyl-radikálu a ustáleného peroxidového radikálu je v obrázku 2.6.



Obr. 2.6 Reakční schéma přípravného roubování PE peroxidy. [56]

Spouštěcí reakční mechanismus je víceméně stejný u všech modifikací, které využívají pro síťování silanové sloučeniny, zvláště pak VTMOS [73 - 75], který je v praxi velmi hojně užívanou chemikálií pro tuto metodu. Proto bude v následujících reakčních schématech upínána pozornost právě na VTMOS a jeho reakční dynamiku. Jak již bylo naznačeno v předchozích odstavcích, VTMOS při zvýšené teplotě a kontaktu s peroxidovým radikálem vytváří kopolymer. Během této reakce dochází k hydrolyze jak radikálu, tak VTMOS (viz první krok v obr. 2.5). Takto připravená molekula je následně schopná se napojit na základní řetězec alkyl radikálu (viz reakce 1), obr. 2.7) a dokončit tak proces roubování řetězce silanem. [52] [75]



Obr. 2.7 Základní reakční dynamika vinyltrimethoxysilanu v průběhu technologického zpracování a následného síťování PE za pomoci peroxidů [52] [55] [56] [75]; - Me je stabilizovaný peroxidový radikál, vedlejší produkty interakcí antioxidantů a aditiv jsou ve schématu zanedbány.

Proces většinou probíhá krátce před finální extruzí po smíchání směsi peroxidů, silanů, katalyzátorů a PE, aby se zamezilo případnému předčasnému zesíťování. [52] [72] Obecně lze říci, že hydrolytická reakce nahrazuje alkoxy- skupinu za skupinu hydroxylovou na VTMOs (reakce 1), obr. 2.7). Během následných reakcí, probíhajících spíše po extruzi, dochází ke kondenzaci, kdy se silanolová skupina (Si-O-) spojí s jinou silanolovou skupinou za vzniku příčné vazby éterického charakteru (R-O-R'). Tento proces je možné shlédnout v obrázku 2.7 u reakce 2). Po této základní reakci dochází k řadě dalších chemických pochodů, jak vratného (reakce 3), obr. 2.7), tak nevratného charakteru (reakce 4), 5), 6), obr. 2.7). [52] [73 - 75] Po extruzi, kdy se teplota vytlačované izolace pohybuje kolem 120 – 240 °C, a následném ponoření do vodní lázně se významně zvyšuje podíl aktivovaných radikálů a spouští se tak reakční mechanismus zejména hydrolytického a posléze i kondenzačního charakteru. [52]

Vznik příčných spojení během reakcí polymerních řetězců, mající spíše anorganický charakter, přímo ovlivňuje následnou tvorbu dalších spojení. Charakter a vlastnosti prostředí, ve kterém dochází k síťování, postupně mění své chemické parametry, jako je změna pH a snižující se koncentrace potenciálních reaktantů. Proto celkově dochází ke změně poměru mezi hydrolýzou a kondenzací naroubovaných silanových skupin. Tento fakt vede k postupnému snížení četnosti vzniku bočních skupin a ke změně jejich morfologie, zejména pak ke změně molárního poměru H<sub>2</sub>O/Si-R. [76] Z těchto důvodů technologické zpracování postupů, při nichž dochází k těmto reakcím, významně ovlivňuje geometrické uspořádání, schopnost sušení a zvláště pak teplotní stabilitu a rychlost stárnutí síťovaného dielektrika. [76] [77] Nicméně, řízením těchto podmínek je možné dosáhnout změnu strukturního i morfologického uspořádání příčných vazeb, jak popisuje S. Sakka v publikaci *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* [78]. Z výsledků jeho studie modifikací TEOS je nejvíce patrné, že při užití krátkých alkoxy (methoxy-, ethoxy-) radikálů a 0,01 M kyseliny chlorovodíkové, jako katalyzátoru, dochází k tvorbě viskóznějšího produktu oproti užití alkoxy radikálů dlouhých, obsahujících 7 – 25 uhlíků. [78]

Hydrolýza i kondenzace může probíhat bez přítomnosti katalyzátorů, avšak jejich přítomnost zvyšuje reaktivnost reakčních skupin organosilanu. Pro reakci jsou vhodné buď kyselé, nebo zásadité sloučeniny, jelikož k hydrolýze i kondenzaci může docházet jak v kyselém, tak i v zásaditém prostředí. Pokud má však směs pH přibližující se hodnotě 7, tak se významně snižuje reaktivnost funkčních skupin organosilanu a dochází tak k chemickému utlumení síťování. [78] Pokud reakce probíhá v zásaditém prostředí, tak je zapotřebí většího množství katalyzátoru v porovnání s reakcemi v kyselém prostředí. Je to způsobeno tím,

že alkoxy skupiny se více „brání“ nukleofilní hydroxylové skupině. [79]

Nejpoužívanějšími katalyzátory jsou: *dvojmocné soli karboxylových kyselin (DBTDL, DBTA a DBTDO)*, či *octan zinečnatý, 2-ethylhexanoát zinečnatý, naftenát olovnatý, 2-ethylhexanoát olovnatý, naftenát kobaltnatý*. Z organických látek pak: *atylamin, dibutylamin, hexylamin, pyridin*, z kyselin zejména: *minerální kyselina sírová a chlorovodíková, z organických pak toluensulfonová kyselina, kyselina octová, stearová, maleinová*. [80]

Teplota urychluje síťovací proces, proto se zavádí vyextrudovaný materiál do horké vodní lázně a dále se pak ještě nechává dosítovat v nízkotlaké páře o teplotách 60 - 95 °C po několik hodin v závislosti na typu aditiv a katalyzátorů. [52] Po tomto procesu následuje usušení a uskladnění materiálu. Proces síťování však nekončí a probíhá dále i při pokojové teplotě. Tím by se dalo logicky usoudit, že proces síťování ve vodní lázni a poté v nízkotlaké páře se jeví jako zbytečný proces. V závislosti na typu modifikace polymeru, typu aditiv a katalyzátorů se může daný výrobek sám dosítovat během několikadenního skladování od vyrobení, avšak existují i typy XLPE, u kterých došlo pouze ke 2% změně úrovně zesílení po skladování vyrobeného materiálu po dobu 9 měsíců. [81] Z tohoto důvodu je zapotřebí v závislosti na typu vstupních sloučenin podporovat síťovací proces a s tím související nutnost sledování úrovně zesíťování vzniklého produktu pro případnou optimalizaci daného procesu.

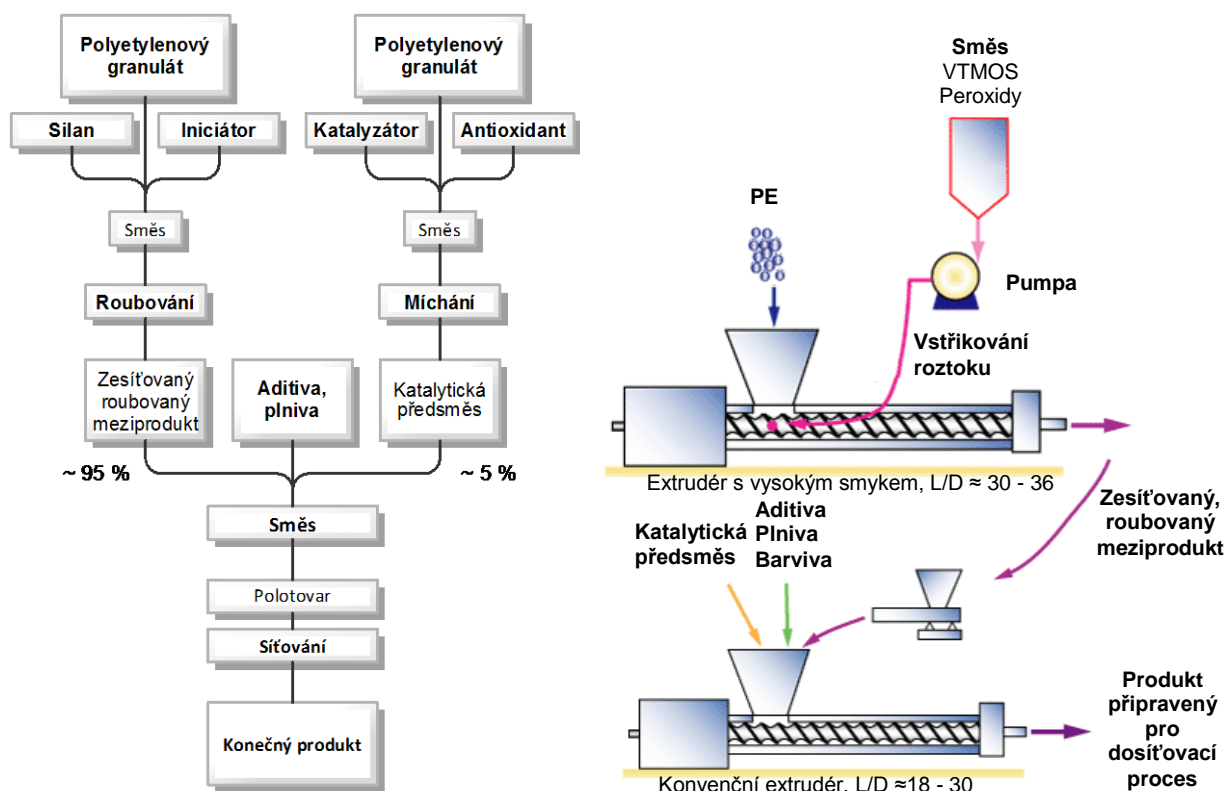
V zásadě existují tři technologické postupy užívané pro síťování polymerních směsí, kterými jsou tyto technologie: *Monosil<sup>®</sup>, Sioplas<sup>®</sup> a Dry-sil*, které budou dále podrobněji uvedeny.

#### 2.4.1 Sioplas<sup>®</sup> technologie

Sioplas<sup>®</sup> technologie byla vyvinuta koncem 60. let minulého století v Dow Corning Co. V odborné literatuře je tato metoda velmi často označovaná jako „*Two-steps process*“, což má své opodstatnění, jelikož dochází k výrobě dvou základních směsí, které se dále zpracovávají. [55] První krok Sioplas<sup>®</sup> technologie spočívá ve smísení silanu a peroxidového iniciátoru do roztaveného polyetyleny, což vede k samostatné tvorbě reakčních radikálů a naroubování základní matrice silanem. Poměr dávkování obvykle bývá v poměru 93 % PE, 2 % silanových sloučenin s peroxidy a katalyzátory a 5 % antioxidantu. [52] Dávkování může být kontinuální i diskontinuální a míchání složek probíhá buď v extrudéru, nebo se vstříkuje roztok aditiv do roztavené směsi polyetyleny. Roubování probíhá při teplotách kolem 140 – 240 °C již přímo v extruderu. [52] Díky těmto podmínkám (zvýšená teplota a tlak) je reakce, při které dochází k roubování, poměrně rychlá. [55] Pro extruzi předsměsi se užívá

extrudér s vysokým smykem, s  $L/D^6$  poměrem v rozsahu 30:1 až 36:1, nebo se užívá extrudér s dvojitým šroubem. Extrudovaný materiál se buď dále namáčí, nebo je peletován a je možné ho uskladnit za normálních teplot v inertních pytlích po kratší dobu v rozmezí několika měsíců. [52] [55] Druhý krok je spuštěn až při finální fázi výroby, kdy se surový polyetylen mísí s hlavním katalyzátorem, antioxidantem a mastkem pro zlepšení nanášení izolace na žílu [52], a vzniká tak katalytická předsměs. Tato předsměs se smísí s předsměsí, vyrobenou v kroku prvním, v hmotnostním poměru obvykle 5:95, nová směs se finálně nanáší na jádro. Vzniklá izolace se dále namáčí nebo vystavuje nízkotlakým parám při teplotě v rozmezí 70 - 90 °C [55] a nakonec vysušuje.

Díky dvouprocesní výrobě má Sioplas® technologie určité nedostatky, jako je například zvýšená pravděpodobnost zanesení nečistot do výrobní soustavy, nutnost kvalitního řízení zásob [52] a možnost tepelného rozpadu reaktantů v extrudéru během prvního kroku. [56] Jak procesní, tak technologický postup je nastíněn v obrázku 2.8.

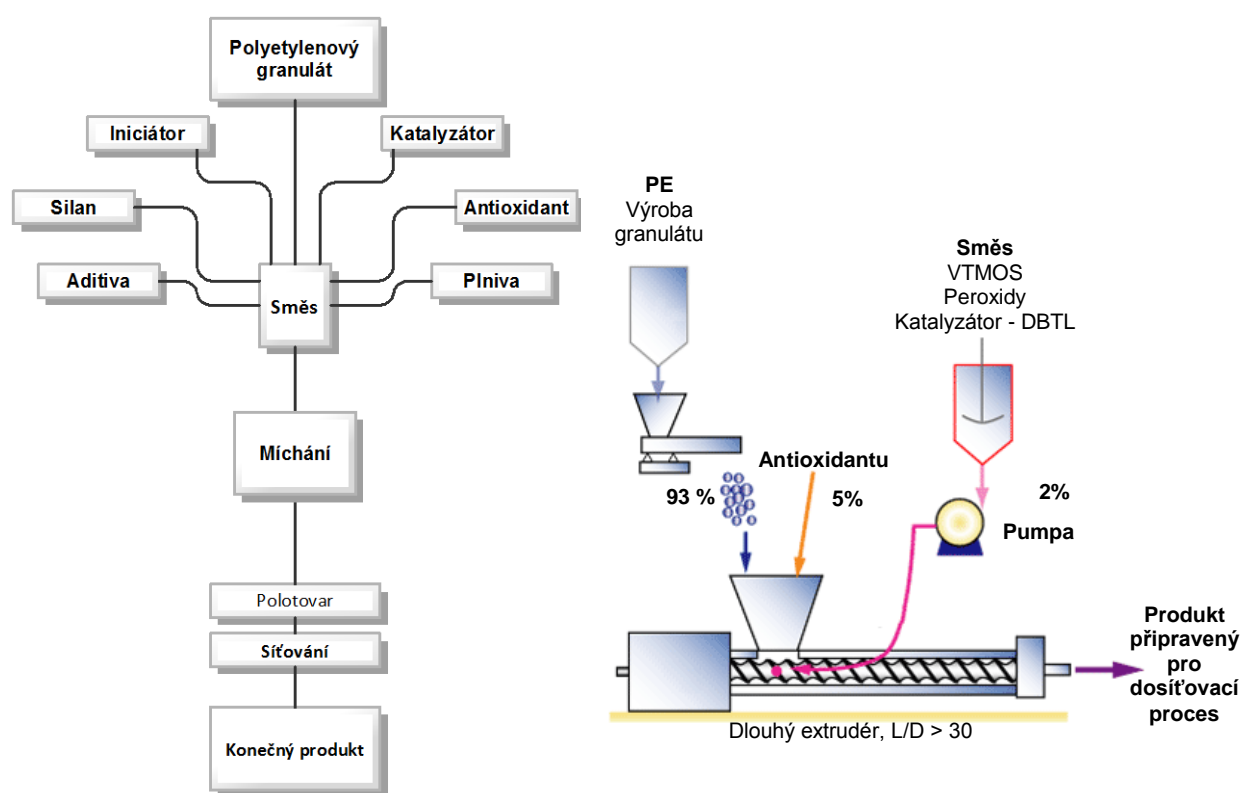


Obr. 2.8 Procesní a technologický průběh výroby XLPE izolace pomocí Sioplas® technologie využívající vstřikování aktivních složek přímo do roztavené směsi. [52] [55] [82]

<sup>6</sup> Jedná se o poměr mezi délkou a průměrem extruzního šroubu.

## 2.4.2 Monosil® technologie

Monosil® technologie byla vyvinuta v polovině 70. let minulého století ve společnosti BICC Limited and Establishments Maillefer SA. [55] V odborné literatuře je tato metoda označována jako „Nokia-Maillefer proces“, po inovátorech, kteří tuto technologii vyvinuli, nebo jako „One-steps proces“, jelikož proces roubování zde nevyžaduje meziproces, jako u technologie Sioplas®. Dochází tak k mísení všech komponent během jednoho procesu, během výroby finálního výrobku. [55] Jak procesní, tak technologická výroba je naznačena na obrázku 2.9. Tento proces však vyžaduje možnost vstřikování směsi VTMOs a peroxidů do roztaveného polyetylenu [55], který již obsahuje přibližně 5 % hmotnostního množství antioxidantu. [52] Iniclace síťování nastává během extruze roztavené směsi, která je podporována namáčením výrobku ve vodní lázni nebo vystavením nízkotlaké páře při obdobných teplotách, jako je tomu u Sioplas® technologie. [56] Dalším požadavkem pro tento typ technologie je užití dlouhých vytlačovacích extrudérů s L/D poměrem větším než 30:1. [55] Tyto vytlačovací extrudéry jsou speciálně konstruované tak, aby byly schopny podpořit roubování PE matrice, a také aby byly schopny pracovat s látkami, které mohou být hořlavé, či mohou mít silně exotermní charakter během reakcí. [56]



Obr. 2.9 Procesní a technologický průběh výroby XLPE izolace pomocí Monosil® technologie využívající vstřikování aktivních složek přímo do roztavené směsi. [52] [55] [82]

Problém také může nastat při nevhodné kombinaci vstupních sloučenin, kdy některé stabilizátory, antioxidanty a retardéry hoření zpomalují štěpnou reakci. Na druhou stranu jednofázový proces snižuje ekonomické nároky na provoz této technologie, která nalézá své uplatnění zejména u výroby kabelových soustav určených pro nízké až střední napětí. [56] Výsledné parametry vyrobených dielektrik jsou stanoveny, jak procesním nastavením výroby, tak vhodnou kombinací sloučenin pro danou výrobu. Proto jsou přesné výrobní postupy cenným „*know-how*“ každé společnosti, zabývající se výrobou kabelových izolačních materiálů.

### 2.4.3 Dry-sil technologie

Jedná se o poměrně novou metodu výroby síťovaných PE směsí, která navazuje na technologickou výrobu Monosil®, avšak s tím rozdílem, že roubovací směs není vstříkována v podobě roztoku do roztavené směsi, ale je nejdříve absorbována do porézně modifikovaných polymerů či kopolymerů, jako jsou polypropylen, etylenvinylacetát, HDPE, LDPE. Tato modifikace, dle Palmlöfových<sup>7</sup> závěrů v publikaci *Catalysis of the Crosslinking reaction of ethylene vinyl silane copolymers using carboxylic acids and DBTL* [83], je schopná pojmout více než 40 % reakčního roztoku (vztaženo k hmotnosti substrátu), který se posléze vysuší a používá v dalších procesech v podobě prášku či granulí. Podobné hodnoty absorbovatelnosti substrátu pro dry-sil technologii jsou uvedeny i v publikaci [55]. Vysušená směs se posléze míchá s polymerem těsně před extruzí. Z toho vyplývá, že tato metoda má podobné výhody a nevýhody jako Monosil® technologie, možná jen s tím rozdílem, že vzniklý vysušený meziprodukt je poměrně náchylný na vlhkost. [55]

Podle normy ASTM F876 [84] je doporučován stupeň zesíťení PE všemi těmito metodami v rozmezí 65 – 89 %. Vyšší stupeň zesíťení má za následek zvýšení křehkosti a omezení pružnosti. Otázka, jakým způsobem je možné vypočítat hodnotu zesíťení polymerních směsí, zejména PE, a jaké metody k tomuto výpočtu jsou zapotřebí, je zodpovězena v následující kapitole.

---

<sup>7</sup> Palmlöfovy poznatky a publikační činnost považuje autor práce za stěžejní pro tuto kapitolu.



### 3 Metody a postupy pro stanovení úrovně síťování

Determinace úrovně síťování polymerní struktury vzniklého produktu je velmi důležitým jakostním prvkem pro určení shody výsledných vlastností kabelových izolací z různých sérií výroby. Obecně je stupeň síťování poměr mezi zesíťovanou a nezesíťovanou částí polymeru. S odkazem na předchozí kapitoly je možné obecně stanovit, že změnou stupně zesíťování se mění velké množství výstupních parametrů, které v závislosti na potřebách zákazníka mohou mít jak pozitivní, tak i negativní dopad. Kvalita zpracování výroby, respektive dosažení homogenizace zesíťování, je také velmi důležitým parametrem. To, do jaké hloubky je iniciován síťovací proces, může ovlivnit gradienty relativní permitivity na úrovni zrn, dále může dojít ke vzniku rozdílného dipólového momentu v homogenní a heterogenní části, a tím i ke změně fenomenologických parametrů. Tyto předpoklady je možné opřít o chemickou termodynamiku polymerních materiálů, kdy obecně pravidelná struktura jak s gelovou, tak i solidační fází je tak stabilní, jak je stabilní její nejreaktivnější oblast. Vznikem příčných vazeb dochází k ustálení elektronové konfigurace jak konjugovaných makro radikálů, tak i makro alkyl radikálů PE vzniklých při výrobě. A právě tato stabilita ovlivňuje zvláště životností charakteristiky nejen u kabelových izolací.

Z těchto důvodů je důležité stanovovat během výroby celé kabelové soustavy úroveň zesíťování zejména těch komponent, které jsou zušlechťeny síťováním. Po důkladném prostudování dostupné literatury, zvláště pak [19] [23] [55] [56] [78] [81-104], lze dojít k názoru, že pro stanovení zesíťování PE materiálů neexistuje příliš velké množství metod a postupů, které by bylo možné obecně aplikovat na jakýkoli druh polymerní sloučeniny se sol - gel fází. Jedna z možných cest pro vyhodnocení zesíťování spočívá v přesném řízení reakcí s vyčíslenými hodnotami vstupních sloučenin a i vzniklého produktu. Takové typy metod jsou spíše určeny pro laboratorně připravené materiály a pro praxi jsou prakticky nepoužitelné. Výjimkou může být stanovení úrovně síťování pomocí radiačního záření, kdy vlivem fyzikálně chemických procesů (viz obr. 2.2, kapitola 2) dochází k hmotnostnímu úbytku v závislosti na velikosti dávky záření. [56] Druhá cesta je přes sledování fyzikálních změn na základě chemického a tepelného namáhání. Pro kvalitní vyhodnocení stupně síťování, které by bylo použitelné v praxi, se užívají zejména metody založené na extrakci gelové složky pomocí organických rozpouštědel. [89] Gelovou složkou je zde myšlena frakce zesíťovaného polyetyleny, který se během působení organického rozpouštědla v průběhu metody nerozpouští, oproti složce nezesíťované (sol), která se rozpustí v závislosti na čase a teplotě. Třetí cestou pro vyhodnocení je užití fenomenologických nebo strukturálních analýz

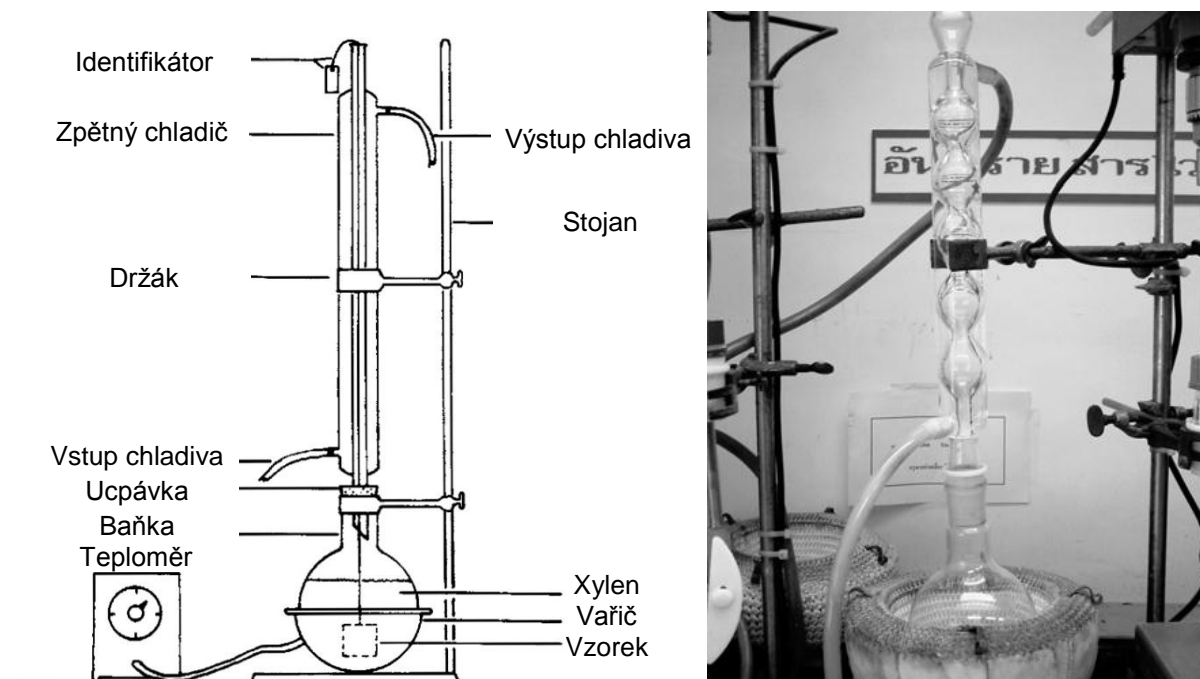
pro stanovení stupně síťování. Zejména užití strukturálních analýz má v současnosti stále experimentální charakter. Vznikem příčných vazeb dochází ke zdatelné změně morfologie struktury, a tak i ke změně odezvy materiálu na zkušební signál různorodého charakteru. [86]

Výčet následujících postupů obsahuje nejen normované zkoušky, ale zejména potenciálně možné metody, které na základě změny odezvy materiálu mohou buď doplňovat informace o zesíťování, či ji v limitních případech zastoupit. Tyto metody vycházejí ze zastřešující normy ASTM D2647 *Standard Specification for Crosslinkable Ethylene Plastics* [88], která určuje společné zkušební techniky používané k charakterizování síťovaných PE podle standardních metod určených pro plasty na bázi polyetylenů, určených pro kabelové aplikace.

### 3.1 Normované metody dle ASTM D2765 - 11

Pro určování stupně síťování se v průmyslové výrobě často užívá metoda založená na základě americké normy ASTM D2765 - 11 [89]. Metody obsahující tuto normu jsou založeny na stanovení nerozpustné gelové složky a změření objemu gelu (*swell ratio*), které vznikají při extrakci zkoumaného vzorku v roztoku monomerů xylenu nebo dekahydronaftalenu u zesíťovaných polyolefinů. Užití metody pro stanovení gelové složky velmi pomáhá při optimalizaci výrobního procesu, zvláště pak při nastavení poměrů ve směsích a roubování PE matrice. Objem gelu dopomáhá pro řízení jakosti výrobku v porovnání s ostatními výrobky. Norma udává, že pro stanovení síťování extrakcí xylenu jsou vhodné všechny typy polyolefinů s různou hustotou a je možné užít tyto metody i u těch materiálů, které obsahují plniva či aditiva, pouze za předpokladu, že nereagují s rozpouštědlem během podmínek zkoušky. Reaktivní složky tuto metodu znehodnocují. Norma doporučuje ke stanovení síťování užití metody hlavní, v mezních případech dvou metod alternativních.

Hlavní metoda, označená v dokumentu jako „*Test Method A*“, využívá pro extrakci vzorek ve formě hrubé drti, kdy jsou doporučeny dle metodiky dvě navážky o hmotnosti  $0,3 \pm 0,015$  g. Tyto navážky se nasypou do přípravků vyrobených z velmi jemné ocelové tkaniny. Přípravky jsou nejprve zvaženy prázdné a následně spolu s vloženými vzorky. Přípravky s navážkami se vloží do extrakční aparatury s kondenzační kolonou (obr 3.1), ve které již dochází k varu rozpouštědla, tedy je dosažena teplota v rozmezí 138 – 141 °C pro xylen, 190 – 196 °C pro dekahydronaftalen. Objem rozpouštědla je dle normy na tuto velikost navážek definován 500 ml. Pro eliminaci degradace zkušební vzorku během zahřátí zkoušeného materiálu se do extrakčního roztoku zavádí oxidační činidlo 2,2'-metylen-bis(4-metyl-6-tert-butyl-fenol) v hmotnostním poměru 1 %.



Obr. 3.1 Schématické zobrazení aparatury pro stanovení úrovně síťování extrakční metodou s jejím reálným ekvivalentem. [89][90]

Během zkoušky je regulována teplota roztoku tak, aby se teplota po vložení přípravku se vzorky opět ustálila na teplotu varu rozpouštědla a podporovala tak proces homogenizace teploty a mísení roztoku se vzorky. Zkouška probíhá za laboratorních podmínek po dobu 6 hodin s roztokem dekahydrónaftalenu a 12 hodin s roztokem xylenu. Po vypršení tohoto času jsou přípravky vyjmuty z laboratorní baňky, urychleně vloženy do vakuové pece a suší se v předehřáté peci při teplotě 150 °C (není určeno, po jak dlouhou dobu). Usušené extrahované vzorky se opět zvaží spolu s přípravkem. Pro kompletní výpočet je však zapotřebí znát množství pojiva ve sloučenině, protože během gelování síťované struktury dochází k jejímu postupnému vylouhování. Pokud je tato složka neznámá, tak je doporučení takové, že k velikosti pojivové složky se dochází na základě exaktního výpočtu či pokusem, kdy se nechá podrobit stejné zkoušce zcela síťovaný typ zkoušeného materiálu a z jeho úbytků se vypočte poměrový úbytek pojiv. Další metody pro stanovení množství pojiva ve zkoumaném vzorku, na něž norma [89] odkazuje, jsou: ASTM D1603 [105] a ASTM D297 - 93 [106]. Obsah gelové složky se vypočte pro každý vzorek zvlášť pomocí všech navážených parametrů, obecně dle následujícího vztahu: [89]

$$\begin{aligned} \text{Extrakt} &= \frac{\text{váha ztracená během extrakce}}{\text{originální váha vzorku} - \text{poměrová váha pojiv}} \times 100 \\ &= \frac{W_2 - W_3}{(W_2 - W_1) - F(W_2 - W_1)} \times 100 = \frac{W_2 - W_3}{(1 - F)(W_2 - W_1)} \times 100 [\%] \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\text{Gelová složka} = 100 - \% \text{ extrakt}$$

Kde:

$W_1$  – váha přípravku,

$W_2$  – váha vzorku spolu s přípravkem před extrakcí,

$W_3$  – váha vzorku a přípravku po extrakci,

$F$  – poměrové množství pojiv. [89]

Alternativní metoda, označená v dokumentu pod názvem „*Test Method B*“, se odlišuje od první metody přípravou vzorků, kdy je doporučován tvar podélných šupinek s šířkou šupinky 0,4 mm, kdy jsou pro metodu opět využity dva přípravky na dvě navážky o hmotnosti  $0,3 \pm 0,015$  g. Menší absolutní plocha v porovnání s hlavní metodou způsobuje přibližně o 1 - 2 % nižší hodnoty úrovně síťování. Průběh zkoušky a navážení vzorků je obdobný jako u metody hlavní s tím rozdílem, že průběh zkoušky trvá 24 hodin v horkém silanu při teplotě 110 °C. Obsah gelové složky se poté počítá stejným způsobem jako u metody hlavní.

Druhá alternativní metoda „*Test Method C*“ je vhodná pro typ materiálů, pro které jsou předešlé metody pro stanovování úrovně síťování příliš hrubé nebo jejich pracovní teploty příliš vysoké. Zvláště se jedná o LDPE o  $\rho \approx 0,910$  až  $0,925$  g·cm<sup>-3</sup> a HDPE o  $\rho \approx 0,941$  až  $0,965$  g·cm<sup>-3</sup>. V této metodě je provedena jedna navážka z jednoho kusu vzorku o hmotnosti  $0,5 \pm 0,02$  g tak, aby byl povrch co nejmenší vzhledem k velikosti objemu vzorku. Vzorek se vloží do užší kádinky a zalije se  $100 \pm 0,1$  ml xylenem tak, aby byl celý pod kapalinou. Kádinka se poté vloží do rozehráté olejové lázně, která má teplotu přesně  $110 \pm 0,5$  °C. Po 30 minutách se kádinka přemístí do druhé olejové lázně s teplotou  $27,3 \pm 0,5$  °C a zde setrvává při konstantní teplotě a stálého míchání 24 hodin. Poté se vzorek opatrně vyjme a přemístí pomocí kleští na tárované váženky a ty se společně se vzorkem přemístí do exsikátoru již za normální teploty. V exsikátoru je postupně odčerpán vzduch a posléze je celý exsikátor se vzorkem vložen do pece rozehráté na 100 °C. Další možností je vzorek vložit přímo do vakuové pece, kde je následně vysušen. Po 24 hodinách sušení pro LDPE nebo po 16 hodinách pro HDPE je možné přejít k samotnému vážení vzorku. Poměr zvětšení objemu gelu a velikosti extraktu se vypočítá dle následujících vztahů:<sup>8</sup>

$$\begin{aligned} \text{Poměr zvětšení} &= \frac{\text{množství polymeru v gelové fázi} + \text{množství absorbovaného xylenu}}{\text{množství polymeru v gelové fázi}} \\ &= \frac{W_g - W_d}{W_o - W_e} \times K + 1 \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\text{Extrakt} = \frac{W_s - W_d}{W_o} \times 100 [\%] \quad (3.3)$$

<sup>8</sup> Odvození tohoto vztahu pomocí diferenciální rovnice je v poznámce 11 v [73] na straně 6.

Kde:

- $W_o = F \times W_s$  – váha polymerní části testovaného vzorku,  
 $F$  – poměr procentuálního zastoupení polymeru ve směsi,  
 $W_s$  – celková váha vzorku,  
 $W_g$  – váha gelového extraktu po extrakci,  
 $W_d$  – váha vysušené gelové extrakce,  
 $W_e = W_s - W_g$  – váha xylenu v gelovém extraktu,  
 $K$  – poměr hustoty polymeru k hustotě rozpouštědla při teplotě měření. [89]

Z experimentálních výsledků se koeficient  $K$  přibližuje k hodnotě 1,07 pro LDPE a 1,17 pro HDPE. Vysoký stupeň poměru zvětšení indikuje nízký stupeň zesítení, naopak nízký poměr indikuje zvětšení těsněji propojené struktury. Nízké hodnoty extrakce (*gel content*) indikují vysoký stupeň zesítení. [89]

Zkoušky uvedené v ASTM D2765 - 11 [89] jsou časově náročné v řádech desítek hodin, vyžadující pro extrakci velké množství rozpouštědla, které je toxickou a již za normálních teplot lehce hořlavou látkou. Z dokumentu normy není zcela jasné vysvětlení vlivu síťování na vlastnosti polymeru a vlivu delšího či kratšího extrakčního času. Z informačních zdrojů, které byly k dispozici, vychází najevo, že se v praxi pro provozní účely této metodě [89] určitým způsobem přizpůsobuje metodika zkoušky. Jak potřebám materiálů, kterým je metoda vystavena, tak i přístrojovému vybavení, které je v dané společnosti k dispozici. [56] [86] [89] [90]

### 3.2 Normovaná metoda ČSN EN 579

Další užívanou metodou pro stanovení stupně síťování, která se užívá také často v praxi, je mezinárodní normovaná metoda ISO 10147 [107], která má českou verzi v podobě ČSN EN 579. [91] Lze říci, že metoda vychází z normy ASTM D2765 - 11 [89] z alternativního postupu B. I zde dochází k přípravě vzorů v podobě podélných hoblinek o tloušťce  $0,2 \pm 0,02$  mm. Takto ošetřený vzorek se vloží do inertního přípravku vyrobeného z jemné ocelové či hliníkové síťoviny nebo uzavíratelné vaničky s velkým množstvím drobných otvorů podporujících difundaci zkušební roztoku v testovací koloně. Vzorek se spolu s přípravkem naváží a urychleně vloží do kondenzační kolony do roztoku xylenu, který má v momentě ponoření přípravku teplotu nejméně 130 °C. Důležité je, aby přípravek byl zcela ponořen. Pokud předměťová norma neurčuje jinak, tak jsou metodě podrobována dvě stejná zkušební tělesa. Dle normy [91] je nejmenší možný poměr mezi hmotností vzorků a hmotností použitého rozpouštědla 1:500. Jelikož zkouška probíhá během intenzivního varu analyticky čistého roztoku monomerů xylenu, tak je zapotřebí také dodat antioxidant 1,2'-metylen-bis(4-metyl-6-*tert*-butyl-fenol), který je prakticky totožný s antioxidantem

užívaným v normě ASTM D2765 - 11 [89]. Množství antioxidantu je také stejné, tedy 1 % celkové hmotnosti roztoku. Norma stanovuje, že je nutné roztok míchat po dobu celé zkoušky, která trvá 8 hodin  $\pm$  5 minut. Po uplynutí doby se vzorky vyjmou z roztoku a urychleně vloží do vakuové pece předehřáté na teplotu  $140 \pm 2$  °C a suší se po dobu 3 hodin při vakuu 0,85 bar nebo v peci s nuceným větráním při stejné teplotě. Potom se přípravek spolu se vzorkem nechá ustálit na teplotu okolí a stanoví se jeho celková hmotnost.

Stupeň zesíťování každého zkoušeného tělesa se vypočte jako procentní poměr nerozpustného materiálu k původní hmotnosti, tedy:

$$G_i = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 [\%] \quad (3.4)$$

Kde:

$G_i$  – stupeň zesíťování každého tělesa,

$m_1$  – hmotnost přípravku,

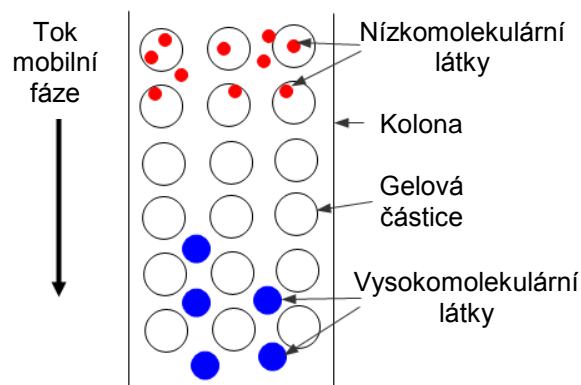
$m_2$  – hmotnost přípravku a vzorku před extrakcí,

$m_3$  – hmotnost přípravku a vzorku po extrakci. [91]

Norma se nezaobírá změnou procentního úbytku hmotnosti během extrakce vzorků, kdy dochází k vylouhování pojiv a dalších jiných látek a tyto úbytky jsou započteny spolu s úbytkem rozpustné fáze polymeru, což zavádí systematickou chybu napříč všech měření a výsledků, s různým váhovým koeficientem v závislosti na typu materiálu. Celkově je norma napsaná tak, že je možné mnohé z podmínek poupravovat tak, jak je pro extrakci daného materiálu zapotřebí, například popis kolony spolu s přípravkem je velmi obecný v porovnání s ASTM D2765 - 11 [89]. Tato obecnost také může být způsobena tím, že norma byla vyhotovena podle předběžného návrhu mezinárodní normy ISO 10147, což je v dokumentu zmíněno. [91]

### 3.3 Gelová permeační chromatografie

Gelová permeační chromatografie byla vyvinuta v 50. letech minulého století. Jedná se o metodu, která je schopna jak kvalitativně, tak i kvantitativně určit chemické složení zkoumaného materiálu, který je schopen se rozpustit v daném rozpouštědle. Metoda je založena na principu rozdílné průchodnosti a pórovitosti částic stacionární fáze pro různě velké částice dělené směsi (viz obr. 3.2).



Obr. 3.2 Modelový popis gelové permeační chromatografie. [92]

Stacionární fáze je tvořena malými různě průchodnými částicemi. Některé složky dělené

směsi mohou mít příliš velké částice, kdy se nemohou do žádného póru stacionární fáze zachytit a mohou tyto částice pouze obtékat. Tímto způsobem větší molekuly dělené směsi „propadávají“ stacionární fází až do oblasti, kdy dojde k zachytu dané sloučeniny.

Tato metoda proto dává ucelené informace o makrostruktuře řetězců, zvláště pak o délce, distribuci délek a jejich větvení, a pomocí dalších metod jako FTIR je možné identifikovat složení jednotlivých frakcí. [92] Je však zapotřebí, aby zkoumaný materiál byl schopný se rozpustit, což u síťovaných polyolefinů je největším problémem pro tuto metodu. Z toho důvodu se užívá malých navážek pohybujících se kolem 20 mg, které jsou rozpouštěny 1,2-dichlorbenzenem a stabilizovány 2,6-di-t-butyl-p-kresolem při teplotě 150 °C, následně filtrovány a poté při teplotě 130 °C analyzovány pomocí gelové permeační chromatografie s PL gelem, která je vybavena IR nebo FTIR spektrometrem pro následnou analýzu jednotlivých frakcí. Tato metoda se využívá zvláště pro analýzu sol fáze síťovaných polymerů, kdy dodává spolu s jinými metodami ucelené informace o chemických procesech zvláště pak účinnosti jak peroxidových, tak silanových složek během síťování. Dle Geddeho publikací [93] [94] sol fáze XLPE obsahuje nezesíťované fragmenty nízkomolekulární povahy, ale také větší zesíťované fragmenty polymeru s jednou intramolekulární vazbou vzniklou síťováním, což vede k tvorbě bimodální distribuce molekulové hmotnosti všech zkoumaných prvků.

Nízká rozpustitelnost polyolefinů, vysoká náročnost jak na vybavení, čas zkoušky, tak i na vysokou odbornost personálu omezuje užívání této metody v praxi. Dalším důvodem omezeného užívání je, že společnosti, respektive závody, pro výrobu kabelových svazků odkupují technologie od zahraničních společností, nejčastěji ze Švýcarska, Německa a USA, a také výrobní předsměsi, které na základě dodavatelem předepsaných postupů kontrolují. Nanejvýš dochází k optimalizaci v rámci požadavků výrobní linky a základních výstupních parametrů. Proto se výrobní závody příliš nesoustředí na studium kvantitativní a současně kvalitativní analýzy úrovně síťování, ale spíše na analýzu parametrů, které jsou kauzálně propojeny buď přímo či nepřímo s úrovní síťování, což vede ke studiu strukturálních či fenomenologických parametrů, které jsou s úrovní síťování úzce spojeny<sup>9</sup>.

---

<sup>9</sup> Teze je vytvořena na základě interních informací několika společností a specialistů zabývajících se touto problematikou. Jelikož se jedná o poměrně citlivé informace týkající se „know how“ daných společností, byl autor požádán o obecnou formuli teze bez jakýchkoli detailních informací a zdrojů.

### 3.4 Stanovení hustoty zesílení pomocí hot set testu

Jedná se o standardní metodu vycházející z IEC 811-2-1 [95], která má český ekvivalent v podobě normy ČSN EN 611-2-1 [96], jež je založena na změnách mechanických parametrů v závislosti na hustotě zesílení polyetyleny určeného pro kabelové aplikace. Tato metoda má spíše bezpečnostně-technický charakter, kdy se vyšetřuje, zdali má zkušební zesíťovaný vzorek dostatečné mechanické vlastnosti během statického namáhání při stanovené teplotě. Přesněji, měří se velikost prodloužení vzorku v %, který je namáhán konstantní silou o velikosti  $20 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$  v horkovzdušné peci při teplotě  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 15 minut. [95] Čím vyšší je toto prodloužení, tím nižší je hustota zesílení. Je to způsobeno tím, že velikost prodloužení při zvýšené teplotě a mechanickém namáhání je přímo ovlivněna množstvím vzniklých vazeb během síťování mezi jednotlivými zrn. Hustotu zesílení lze vypočítat pomocí teorie elasticity pryžových hmot, která uvádí tento vztah:

$$G = \nu \times R \times T \text{ [MPa]} \quad (3.5)$$

Kde:

$G$  – modul pružnosti ve smyku polymeru,

$R$  – plynová konstanta,

$T$  – teplota v kelvinech. [97]

Modul pružnosti ve smyku je možné uvést i vztahem:

$$G = \frac{E}{2 \times (1 + \nu)} \text{ [MPa]} \quad (3.6)$$

Kde:

$E$  – Youngův modul pružnosti v tahu,

$\nu$  – Poissonův koeficient. [97]

Poissonův koeficient se pro pružné materiály pohybuje kolem 0,5. Z tohoto důvodu je možné upravit předchozí vztah a definovat pomocí  $G$  Youngův modul pružnosti  $E$ , tedy:

$$E = 3 \times \nu \times R \times T \text{ [MPa]} \quad (3.7)$$

Modul pružnosti v tahu během hot set testu je definován vztahem:

$$E = \frac{\sigma_H}{\varepsilon_H} \text{ [MPa]} \quad (3.8)$$

Kde:

$\sigma_H$  – mechanické namáhání v tahu, pro hot set test je tato hodnota definována na 20 MPa,

$\varepsilon_H$  – poměrné prodloužení po 15 minutách tepelného a mechanického zatížení. [97]

Z předcházejících dvou vztahů je podle [97] možné odvodit hustotu zesílení  $\nu$ , tedy:

$$\nu = \frac{20}{3 \times R \times T \times \varepsilon_H} \text{ [mol/l]} \quad (3.9)$$

Pro tuto metodu se připravují vzorky dle metodiky uvedené v IEC 60811-1-1 [98], kdy se z pláště a izolace z každé žíly připraví vzorky ve formě lopatičky o definovaných



velikostech a poloměrech zakřivení (viz obr. 3.3). Pokud není možné ze zkušební materiálu vyrobit takováto zkušební tělíska, je možné užít zkušebních tělísek ve formě trubiček, kdy se opatrně odstraní jádro od žily a na samotné izolaci se vyznačí referenční značky ve vzdálenosti 20 mm. Pro tento typ zkušebních tělísek je však daná podmínka, že během zkoušky nesmí být dutinka neprodyšně uzavřena, jelikož by došlo k znehodnocení zkoušky vlivem změny objemu plynu v dutince, který by měnil tlakové poměry uvnitř dutinky. U připravených vzorků se stanoví průřez u tělíska ve tvaru lopatky ze společné šířky a nejmenší tloušťky v měřené oblasti. U zkušebního tělíska ve tvaru trubičky ze středu vzorku dle vzorce:

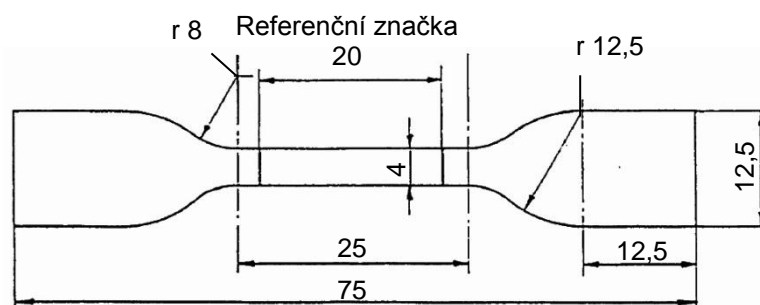
$$A = \pi \times (D - \delta) \times \delta \quad (3.10)$$

Kde:

$A$  – plocha mezikruží v  $\text{mm}^2$ ,

$D$  – střední hodnota vnějšího průměru v mm,

$\delta$  – střední hodnota tloušťky izolace v mm. [98]



Obr. 3.3 zkušební tělísko ve tvaru lopatky, rozměry jsou uvedeny v milimetrech. [98]

Zkušební tělísko se zavěsí na přípravek (viz obr. 3.4) a na spodní čelist se zavěsí závaží takové, které odpovídá působení ekvivalentu síly  $20 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$  na vypočtenou plochu průřezu. Celý přípravek se vloží do předehřáté horkovzdušné pece o teplotě  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  a po 15 minutách se změří vzdálenost mezi vyznačenými značkami. Měření musí proběhnout buď skrz průzor pece, nebo při otevření pece. Avšak doba otevření nesmí přesáhnout 30 sekund, jinak by byla zkouška neplatná. Poté se zátěž oddělí a zkušební tělíska se nechají zotavit po dobu 5 minut při teplotě  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po zotavení se zkušební tělíska vyjmou z horkovzdušné pece, nechají volně vychladnout při pokojové teplotě a stanoví se vzdálenost



Obr. 3.4 Přípravek pro hot set test.

mezi referenčními značkami. Pro výpočet všech vzdáleností je brán medián hodnot. [95]  
Poměrné prodloužení se tedy vypočítá z následujícího vztahu:

$$\varepsilon = \frac{d_1}{d_2} \times 100 [\%] \quad (3.11)$$

Kde:

$d_1$  – délka prodloužení oblasti vyznačená referenčním značkami po 15 minutách zkoušky,

$d_2$  – délka oblasti vyznačená referenčním značkami před zkouškou. [98]

Podmínkami pro splnění zkoušky jsou, aby závaží, jehož síla působí na tělísko, nepřetrhlo během zkoušky zkušební tělísko. Další podmínky pro splnění zkoušky jsou, velikost prodloužení původní vzdálenosti referenčních značek při zatížení i po ustálení nesmí přesáhnout předepsanou hodnotu pro daný typ kabelu. Norma [95] uvádí, že přípustné prodloužení po 15 minutách zkoušky je 175 % a 15 % u prodloužení po zotavení a ustálení na pokojovou teplotu. [95]

Můžeme říci, že hustota zesíťení spíše vypovídá o množství vazeb vzniklých síťováním v oblastech hranic zrn a jejich aktivování, jelikož jak modul pružnosti, tak i prodloužení, ze kterých se hustota zesíťení vypočítává, jsou teplotně závislé veličiny. Zrna při zvýšení stresových činitelů mají tendenci „sklouzávat“ ve směru namáhání a právě množstvím těchto vazeb je toto „sklouzávání“ omezeno. V průmyslu se tato zkouška používá zvláště pro řízení kvality výrobků, jelikož se jedná o normovanou zkoušku stanovující jakost kabelového materiálu, která je schopna velmi dobře odhalit „mikroskopické“ nedostatky zkoušené izolace v závislosti na tepelném a mechanickém namáhání. Navíc se jedná v porovnání s extrakčními metodami o rychlejší metodu stanovení úrovně síťování. Avšak pro stanovení odpovídajícího stupně síťování z hustoty síťování, je zapotřebí znát závislost právě mezi hustotou síťování a úrovní síťování naměřené pomocí extrakční metody pro tvorbu kalibrační křivky, což dokládají i výsledky v této publikaci. [97]

### 3.5 Potenciální možné metody pro stanovení úrovně síťování

Užití výše zmíněných metod má jak svá pozitiva, tak negativa. Jedním z negativ je časová náročnost měření. Pomocí metod dle ASTM D2765 - 11 [89], či ČSN EN 579 [91] se pohybuje s kompletním vyhodnocením v řádech desítek hodin. Pomocí gelové permeační chromatografie je to o pár hodin méně, avšak zde nastává problém s rozpustitelností polyolefinů v rozpouštědlech a to i za zvýšené teploty, která je pro tuto metodu určující. Veškerá úskalí tlačí provozy k tvorbě interních metod, které by buď dodaly dostatečné množství informací za kratší čas, či je za určitých zcela definovaných podmínek nahradily. Proto se hledají jiné alternativní způsoby stanovení úrovně síťování, které by byly schopny

zcela nahradit na extrakci založené metody. Během síťování struktury dochází k nastolení nových energetických hladin, jak na molekulární úrovni zejména v oblasti amorfní fáze, tak i na hranici zrn, kdy dochází k jejich pevnějšímu propojení, což má výrazný vliv na výslednou entalpii, entropii systému vazeb, a dochází také ke změně aktivační energie. [99] [100] V odborné literatuře je možné nalézt publikace a články zabývající se možnostmi stanovení úrovně síťování pomocí strukturálních metod. Jedním z těchto článků je i *Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials*, který publikoval Kalyanee Sirisinha. [86] Následující podkapitoly jsou proto zaměřeny na metody a tvorbu metodik s ohledem na praktickou použitelnost v praxi a zvláště pak na strojové vybavení nejen Fakulty Elektrotechnické ZČU, ale i společnosti, která dodala vzorky pro tuto práci.

### 3.5.1 Využití FTIR spektroskopie pro stanovení úrovně síťování

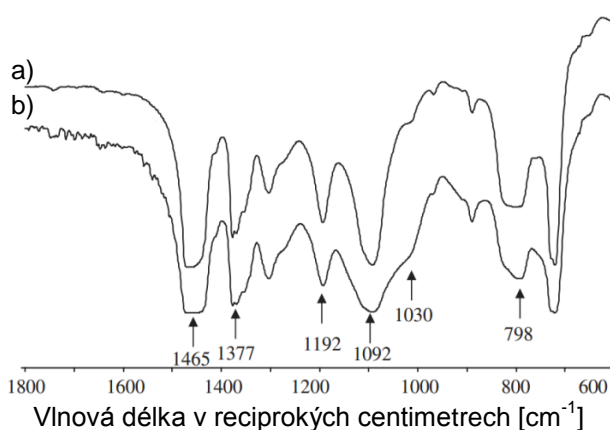
Alternativní metodou, která podává informace zvláště kvantitativního charakteru je infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR). Princip FTIR spočívá ve fyzikálních vlastnostech všech materiálů, které po ozáření zdrojem elektromagnetického záření určitou část energie pohltí a přemění na molekulární vibrace a část energie se odrazí či projde skrz materiálem avšak s posunem vlnové délky. A právě tato odezva je základem FTIR analýzy. Přesněji FTIR je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, kdy dojde ke změně rotačně - vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změně dipólového momentu. Výsledné IR spektrum je funkcí energie vyjádřené v procentech transmitance nebo v jednotkách absorbance a vlnové délky dopadajícího záření. [101]

Dle Palmlofovy vědecké a publikační činnosti v [74] a [102] lze tuto metodu využít pro sledování změn probíhajících během síťovacího procesu na polyolefinových sloučeninách. Z článků je patrné, že je zapotřebí se pro užití této metody zaměřit jen na změny absorbance té části spektra, které odpovídají strukturálním změnám během síťování. V jeho případě [74], kdy studoval kopolymer etylen vinyl trimethoxysilan, se zaměřil zejména na změnu absorbance oblastí vznikající na Si-O-CH<sub>3</sub>, -Si-OH a Si-O-Si. Během síťovací reakce dochází k reakci Si-O-CH<sub>3</sub> skupin s vodou, což se projevuje na IR spektrech poklesem píků absorbance ve vlnových délkách 1190, 1100 a 850 - 800 cm<sup>-1</sup>. Naopak píky Si-O-Si vazeb mají vzrůstající charakter v závislosti na úrovni zesíťování, jelikož tyto vazby jsou výsledkem kondenzačních reakcí. Vlnočty charakteristických Si skupin pro síťování PE jsou k dispozici v tabulce 3.1.

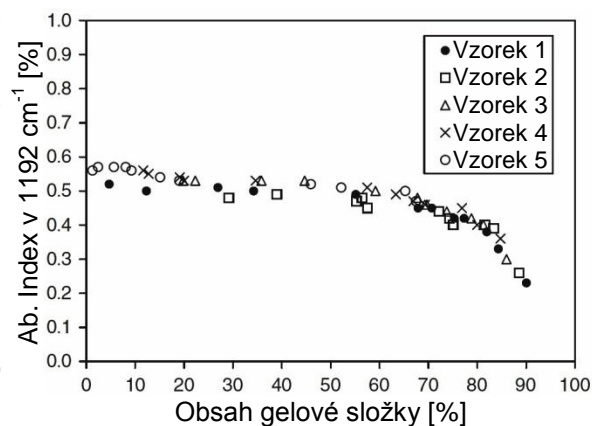
Tab. 3.1 Vlnočty typické pro Si skupiny při užití techniky průchodu paprsku. [103]

Vlnčet vazby [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Chemická skupina
$\approx 1190$ $\approx 1100$ (1095) 850 – 800 (800)	Si-O-CH <sub>3</sub>
1090-1020 (1065, 1025)	Si-O-Si
1480-1440 (1467) 2940-2915 2870-2840 725-720	-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> - acyklický, asymetrický -CH <sub>2</sub> - acyklický, symetrický -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -
2970-2950 2885-2865	-CH <sub>3</sub> asymetrický -CH <sub>3</sub> symetrický
3670-3580 3550-3230 3590-3400	Volná OH OH vázaná vodíkovým můstkem (intermolekulárně) OH vázaná vodíkovým můstkem (intramolekulárně)
1745-1715	Nasycený alifatický keton a aldehyd (C=O)
1150-1060 1205-1125	Nasycený alifatický ether (C-O-C) Alifatický terc. alkohol (C-O)

Podobných výsledků dosáhl K. Sirisinha v [86], který studoval etylen-okten kopolymer (obr. 3.5) a zejména změnu odezvy FTIR analýzy v závislosti na zesíťovaném či nezesíťovaném stavu. V jeho studii se zaměřil na oblasti spektra odpovídající změně polohy -C-H vazby při chemické reakci metylesterových a metylových skupin, která probíhá během roubování materiálu silanovými sloučeninami. Vznik nových skupin je charakteristický pro oblasti vlnočtu 798, 1092 a 1192  $\text{cm}^{-1}$ , viz obr. 3.5 a 3.6. Po provedení zesíťování vznikají vazby Si-O-Si, které vytvářejí vrcholky v oblasti 1030  $\text{cm}^{-1}$  a rozšíření píku Si-O-CH<sub>3</sub> v oblasti 1092  $\text{cm}^{-1}$ . Dalšími píky jsou oblasti vlnočtu 1465 a 1377  $\text{cm}^{-1}$ , které dle autora článku jsou charakteristickými oblastmi pro tento materiál (obr. 3.5). [86]



Obr. 3.5 Změna FTIR spektra roubovaného etylen-okto kopolymeru před a) a po b) síťování ve vodní lázni při teplotě 90 °C. [86] (zdroj neuvádí osu y)



Obr. 3.6 Vztah mezi FTIR absorpčním indexem a obsahem gelové složky [%] dle ASTM D2765 - 11. [86]

Ze Sirisinhových závěrů je viditelná funkční závislost (obr. 3.6) na všech jeho vzorcích mezi stupněm absorpance a stupněm zesíťení, kdy při zvyšující se gelové složce determinující stupeň zesíťení se snižuje absorpční index ve zkoumané oblasti o vlnočtu  $1192 \text{ cm}^{-1}$ . Referenční stupeň zesíťení materiálu byl zjištěn modifikovanou extrakční metodou, vycházející z ASTM D2765 - 11. [89]

Jednu z možných metodik, která by mohla zobecnit použití metody, nastínil Gedde v publikaci *Molecular structure of crosslinked polyethylene as revealed by  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance and infra-red spectroscopy and gel permeation chromatography* [93]. Pro porovnání stupně síťování rozdílných materiálů s užitím FTIR použil vzorky v podobě tenkého filmu o tloušťce  $20 \mu\text{m}$ , které testoval v tekutém stavu při teplotě  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sledoval zejména odezvu absorpance v oblastech metylových skupin ( $1378 \text{ cm}^{-1}$ ) a metylenových skupin ( $1567 \text{ cm}^{-1}$ ). Pokud by se tato metoda modifikovala o referenční vzorek, který by představoval zcela zesíťovaný<sup>10</sup> materiál, tak by bylo možné využít tuto metodu v obecném měřítku pro materiály, u kterých nedochází k tepelné degradaci při  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  a jsou při této teplotě v tekutém stavu. Další možná metodika může spočívat ve změření absorpance vybraných pásem před a po laboratorním dosíťování u stejného vzorku, čímž by se mohla stanovit relativní úroveň síťování. [86]

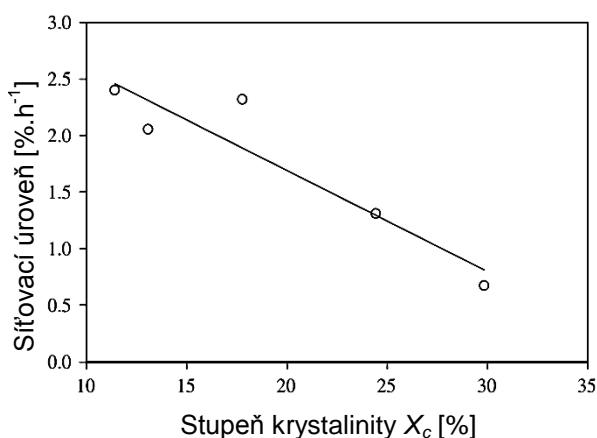
Problém, který může nastat při aplikaci analýzy síťování pomocí FTIR na směsi určené pro izolační materiály kabelových soustav může spočívat v jejich komplikované dynamice chemických reakcí, proto vyvstává předpoklad, že pro úspěšné stanovení parametru síťování pomocí FTIR je důležitá nejen metodika, ale zvláště pak nutnost zcela definovat dominantní reakce zahrnující i interakci matrice s aditivou, ke kterým dochází nejen při roubování PE, ale také při samotném procesu síťování. Jelikož stupeň absorpance je funkčně závislý na stupni zesíťení (viz obr 3.6), tak k dosažení srovnatelných výsledků zesíťení pomocí extrakčních metod bude zapotřebí znát funkční závislost stupně zesíťení vypočteného pomocí obecně používaných metod pro stanovení gelové složky daného materiálu a vytvořit z ní přepočtovou funkci. Každopádně pro řízení jakosti v praxi by tato metoda bez přepočtového koeficientu mohla být velmi nápomocná, nesrovnatelně rychlejší a ekologicky méně náročná v porovnání s klasickými extrakčními metodami. Proto může být označena jako jedna z potenciálních metod pro stanovení stupně síťování.

---

<sup>10</sup> Proč nevyužít nezesíťovaný referenční vzorek je dáno technologií výroby kabelových izolací. Síťovací reakce se spouští již v extruderu, a proto by byly vzorky už z části zesíťované.

### 3.5.2 DSC jako prostředek pro určení úrovně síťování

Další možností je využití diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Jedná se o metodu, která je založena na měření rozdílu energie vstupující do zkoumaného vzorku a teplotně inertního standardu během řízeného teplotního programu. Grafickým výstupem metody je DSC termogram závislosti energie přijaté na čase nebo teplotě. Z termogramu lze vyhodnotit řadu parametrů, jako například: teplotu skelného přechodu, teplotu studené krystalizace, teplotu tavení, krystalizaci, polymeraci, oxidaci, degradaci nebo aktivační energii či stupeň krystalinity. Právě poslední dva zmíněné parametry přímo souvisejí se změnou úrovně zesíťování. S větším počtem reaktivních míst na roubovaném polyetyleny dochází ke zvýšení pravděpodobnosti neuspořádanosti systému. Tato teze je opřena o výklad v [66], kde je uvedeno, že XLPE mají obecně nižší stupeň krystalinity a po zahřátí nad teplotu tavení tato úroveň klesá. Podobné výsledky byly uvedeny i v [86], kde se posuzovala míra zesíťování na stupni krystalinity v závislosti na době expozice vzorků ve vodě při teplotě 70 °C (viz obr. 3.7).



Obr. 3.7 závislost Síťovací úrovně na úrovni krystalinity. [86]

Stupeň krystalinity  $\chi_c$  se pomocí DSC vyhodnocuje jako podíl z entalpie tání měřeného vzorku  $\Delta H_f$  a entalpie tání vzorku krystalického  $\Delta H_{100}$ , tedy:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \times 100 \text{ [%]}. \quad (3.12)$$

Uvedené informace tak otevírají prostor pro možnost využití DSC v oblasti studií entalpických změn a jejich porovnávání buď s referenčním zcela zesíťovaným vzorkem, nebo zkoumáním jednoho vzorku ale s více cykly teplotního programu, kde by se mohla vyhodnocovat zbytková aktivační energie materiálu. Bohužel v současnosti je tato oblast prakticky neprobádaná či jsou informace nedostupné.

Další možností využití DSC by mohlo být se spojení extrakční metody a metody DSC a FTIR, kdy by se po extrakci mohla zkoumat jak gel fáze, tak i sol fáze rozpuštěná v roztoku

xyleny. Pro získání výtěžku sol fáze by se však roztok xyleny musel vydestilovat a vzniklý výtěžek separovat, vysušit za snížených teplot a sníženého tlaku tak, aby nedošlo k teplotní degradaci výtěžku. Takto připravený vysušený výtěžek ve formě prášku je pak možné následně analyzovat pomocí DSC, kde by bylo možné sledovat změny v entalpii tání či entalpii krystalizace v závislosti na stupni zesílení zkoumaného materiálu. Pomocí FTIR by bylo možné identifikovat dominantní skupiny v daném výtěžku. Pro spojení těchto metod by bylo zapotřebí modifikovat extrakční metodu tak, že by se užila jemná drť oddělená velmi jemnou ocelovou sítkou dle ASTM D2765 - 11 [89] a za nižší teploty by docházelo k vyluhování sol fáze bez nutnosti užití antioxidantu. Předpoklad je takový, že v gel fázi dochází díky zesíťování k omezení pohyblivosti segmentů, což může způsobit rozšíření plochy píku krystalizace, a také zvýšení teploty tání. Naopak v sol fázi by se měly vyskytovat spolu s aditivou a nezesíťovanými fragmenty polymeru i kratší fragmenty zesíťovaného polymeru, které nebyly pevně spojeny se zesíťovanou strukturou [93] [94], což by mohlo vést u analýzy pomocí DSC k tvorbě užší plochy píku krystalizace.

### 3.5.3 DMA jako prostředek určení stupně síťování

Pomocí dynamické mechanické analýzy lze charakterizovat polymerní materiály v závislosti na modulu pružnosti a mechanického tlumení na teplotě či čase. Možnost oscilace působící síly oproti termomechanické analýze dává nové možnosti této metodě, jelikož je možné určit jak reálnou, tak i imaginární část modulu pružnosti. [15] Proto je možné pomocí této metody velmi citlivě stanovit teplotu skelného přechodu  $T_g$ , a další přechody. Též je možné stanovit bod měknutí, teplotu tání, krystalinitu, síťování, nebo také v závislosti na změně mechanických vlastností stanovit přítomnost plniv a přísad.

Teplota skelného přechodu je nejdůležitější veličinou charakterizující chování polymeru. Na molekulární úrovni dochází k pohybu zejména skupin řetězcových segmentů o velikosti 20 až 50 uhlíků. [15] Pod  $T_g$  ve skelném stavu má amorfní fáze polymeru podobné vlastnosti jako fáze krystalická, ale struktura amorfní fáze je silně neuspořádaná podobně jako kapalina. Proto se označuje tento stav jako stav podchlazené kapaliny se zamrzými molekulárními pohyby. [104] Jelikož  $T_g$  určuje oblast ne zcela přesně vymezenou, což je důsledkem toho, že množství segmentů uvolněných během změny teploty má charakter normálního rozdělení, dochází ke spojitě změně modulu pružnosti a to až o 3 řády během několika stupňů. Obecně se skelný přechod peroxidem síťovaného LDPE pohybuje v rozmezí -118 až -123 °C. [108]

Teplota, při které dochází k zamrznutí pohybu dominantních segmentů, je závislá na geometrii, ohebnosti a úrovni mezimolekulárních sil daných řetězci. Proto faktory, které

snižují  $T_g$  jsou: délka bočních skupin, jež způsobují oddálení hlavních řetězců, obsah změkčovačů nízkomolekulárního charakteru, či molekulární symetrie. Naopak faktory způsobující zvýšení  $T_g$  jsou: zvyšující se polarita substituentu, vznik vodíkových můstků a vazeb sekundárního charakteru. [104]

V polymerních materiálech semi-krystalického charakteru dochází při změně teplot k tvorbě sekundárních přechodů, označených v odborné literatuře často jako  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (směrem od vyšších teplot k nižším). [108] [109] Charakter změn na molekulární úrovni v oblasti těchto přechodů u PE není zcela znám a odborná literatura se v popisu těchto přechodů často rozchází. [110]  $\alpha$  přechod se vyskytuje u LDPE v poměrně širokém teplotním rozmezí a to od - 20 do 119 °C. [110] Jedno z možných vysvětlení tohoto přechodu je vznik rotačních pohybů podél osy řetězce, torzní kroucení krystalických částí struktury a pohyb lomů. [91]

U přechodů  $\beta$  a  $\gamma$  dochází k jiným mechanismům, kdy v polymeru dochází k vibračním a rotačním pohybům bočních skupin a konců řetězců. K těmto přechodům dochází při nižších teplotách, než je tomu u přechodu  $\alpha$ .  $\gamma$  přechod se u polyetylenů pohybuje v rozmezí - 150 až - 100 °C [104] [109] a  $\beta$  přechod se pohybuje v rozmezí - 45 až 10 °C. [109] Tyto relaxace jsou trvalé a mají za následek změnu tuhosti, účinností hnětení, rychlosti difúze par a kapalin s malou molekulární hmotností. U PE je přechod  $\gamma$  dáván do souvislosti s teplotou skelného přechodu  $T_g$ . [110] Teplota  $\gamma$  přechodu je ovlivněna zejména vlhkostí, obsahem plniv a pigmentů a u síťovaných polymerů stupněm síťování a povahou celého systému. [104]

DMA může v tomto ohledu poskytnout významné informace ohledně úrovně síťování, jelikož úroveň krystalinity významně ovlivňuje teplotu skelného přechodu, což dokládá i Khonakdarova publikace. [97] Přímá metodika, která by vedla ke stanovení síťování pomocí DMA, bohužel v současné době není doložena v žádných odborných publikacích, které jsou autorovi dostupné.



## 4 Experimentální část

Experimentální část má za cíl ověřit funkčnost extrakční metody v omezených podmínkách daných jak přístrojovým vybavením, tak i množstvím zkoumaného materiálu, které bylo k dispozici pro tuto metodu. Dále je cílem navázat na Palmlöfovou a Sirisinhovu výzkumnou činnost v oblasti užití alternativních metod pro identifikování závislých parametrů na úrovni síťování polyetylenových směsí, s užitím jiných metod než aplikovali tyto vědci ve svých publikacích [49], [71] (DSC, FTIR, poměr hmotnosti gelové frakce před a po vysušení). Na základě předložených teoretických znalostí se experimentální část bude ubírat směrem k prozkoumání spojitostí naměřených dat pomocí TMA Q400EM se zaměřením na  $\alpha$ ,  $\beta$  přechody s úrovní zesíťení získané pomocí extrakční metody. Také bude zaměřeno na změnu parametrů mechanických analýz v závislosti na úrovni zesíťení, jako například Youngův modul pružnosti  $E$ , maximální síla při namáhání  $F_{MAX}$ , smrštění a prodloužení při mechanickém zatížení měřeném za  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a parametrů získaných při tepelném a mechanickém namáhání, tedy hot set testu.

### 4.1 Charakteristika zkoumaného materiálu

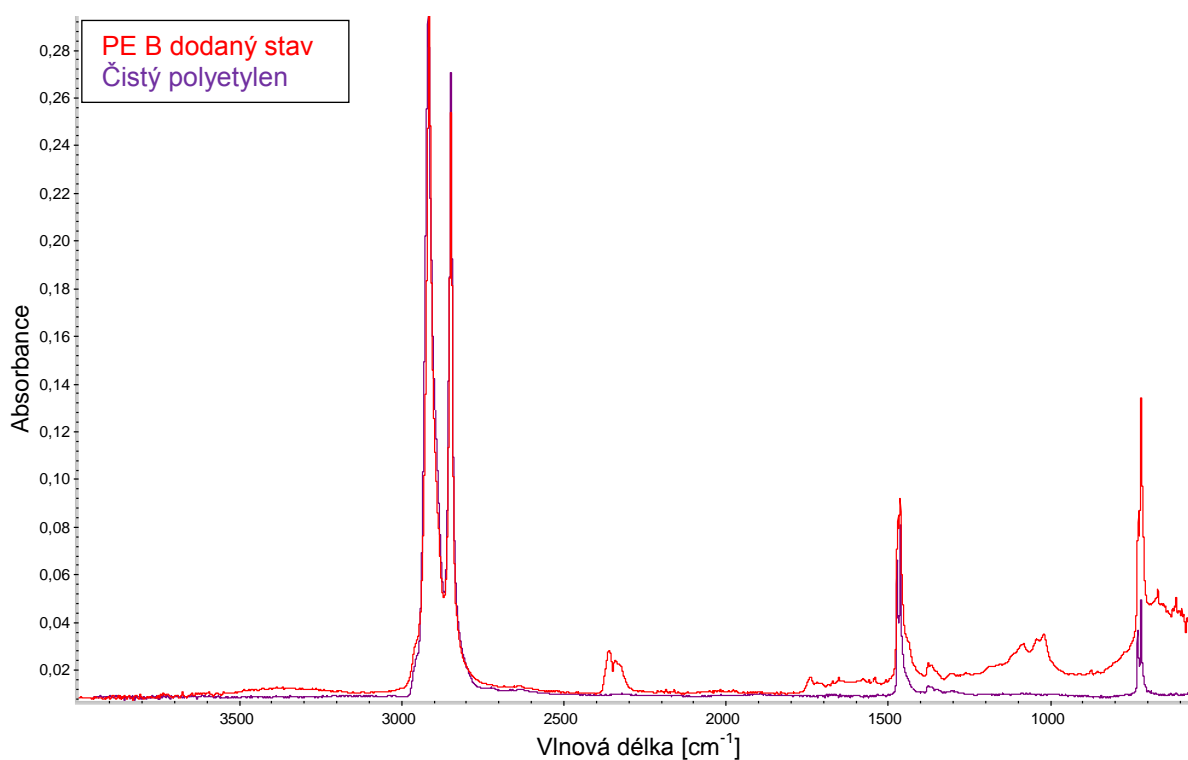
Pro experimentální část této práce byly dodány od nejmenované společnosti vzorky s různým stupněm zesíťení. S ohledem na ochranu vlastního „know how“ dané společnosti bylo ke vzorkům dodáno poměrně málo informací. Jedná se tedy o dvě různé směsi užívané pro primární izolaci jader o průměru 1,75 mm. Detailní podmínky při extruzi i rychlosti výtlačku jsou utajeny. Obě směsi jsou založeny na LDPE a rozděleny do pěti podskupin v závislosti na míře zesíťení, tedy podskupiny s dobou expozice: *a) v dodaném stavu, b) 1,5 h, c) 2,5 h, d) 3,5 h, e) zcela zesíťované*. U prvních čtyř skupin bylo zesíťení provedeno pomocí postupů v dané společnosti. Zcela zesíťované vzorky byly vyrobeny v laboratorních podmínkách dle předepsaného postupu daného společnosti.

První směs, též označená v práci jako bílá izolace či PE B, je chemicky zesíťovatelná polymerní směs založená na LDPE s 3% obsahem katalyzátoru neznámého složení. Teplota roztavené směsi při extruzi se pohybovala v rozmezí 140 – 220 °C. Pro úplné zesíťení vyžaduje materiál tyto předepsané podmínky: ponoření materiálu do horké vody o teplotě 60 – 70 °C po dobu 4 hodin nebo expozici v nízkotlaké páře 0,15 bar po dobu 4 – 8 hodin nebo vystavení pokojové teplotě 20 – 25 °C v relativní vlhkosti 50 - 70 % po několik dní. Ke každé podskupině bylo dodáno 20 – 25 žil o délce 8 - 10 cm o průměru jádra 1,75 mm s tloušťkou izolace  $0,6 \pm 0,05$  mm.

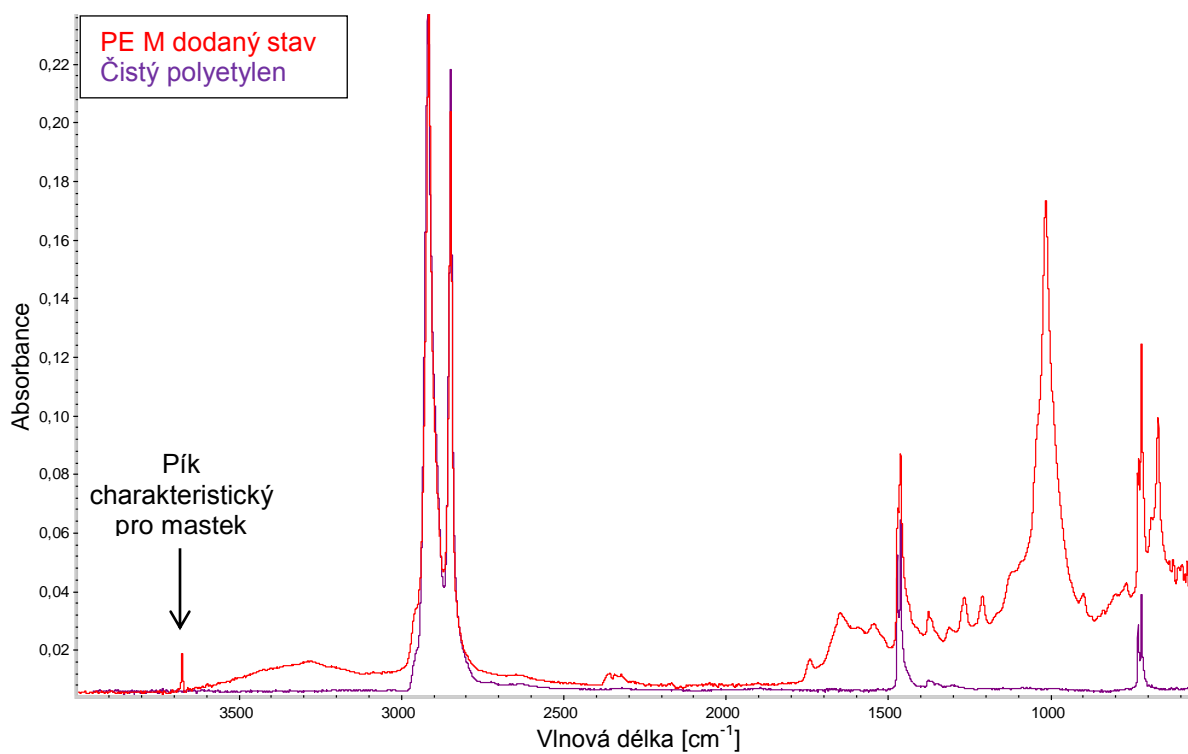
Druhá směs, v práci označená jako modrá izolace, či PE M, je též chemicky zesíťovatelná

polymerní směs založená na LDPE s 3 až 5% obsahem katalyzátoru neznámého složení, určená pro velmi pružné izolace. Teplota roztavené směsi při extruzi se pohybovala v rozmezí 120 – 180 °C. Tento materiál pro úplné zesíťování vyžaduje následující předepsané podmínky: ponoření extrudovaného materiálu do horké vody o teplotě 80 – 95 °C po dobu 5 hodin nebo expozici v nízkotlaké páře o stejné teplotě jako u PE B při 0,15 bar po dobu 4 – 8 hodin. Ke každé podskupině bylo dodáno 25 – 30 žil o délce 10 – 13 cm o průměru jádra 1,75 mm s tloušťkou izolace  $0,60 \pm 0,03$  mm.

Na vzorcích byla provedena FTIR analýza a spektra byla porovnána s databází, kde největší shoda byla zjištěna u obou skupin s čistým polyetylenem a nízkohustotním polyetylenem, přesněji 94,24%, respektive 92,85% shoda u PE B a 89,63%, respektive 87,37% shoda u PE M. Test byl proveden při 32násobném vzorkování materiálu za normálních laboratorních podmínek na FTIR spektrometru Thermo Scientific Nicolet 380. Aparatura je k nahlédnutí v příloze na obrázku P.2. U obou materiálů byly nalezeny stopy po pojivových složkách anorganického charakteru, zvláště pak u PE M je znatelný pík v oblasti  $3675 \text{ cm}^{-1}$ , který je charakteristický pro mastek. Tato přísada se přidává do materiálu pro zlepšení jeho koheze a zvýšení kluznosti. Obě spektra jsou k nahlédnutí v obr. 4.1 a 4.2 spolu s referenčním spektrem čistého polyetylenu.



Obr. 4.1 FTIR spektrum PE B v dodaném stavu, referenční spektrem je čistý PE (shoda 94,24 %).



Obr. 4.2 FTIR spektrum PE M v dodaném stavu, referenční spektrum čistý PE (shoda 89,37 %).

## 4.2 stanovení úrovně zesílení extrakční metodou

Pro stanovení stupně zesílení se vycházelo z metodiky jak ČSN EN 579 [91], tak i z metodiky ASTM D2765 - 11 [89]. Důvodem, proč nebyly dodrženy zcela přesné postupy jedné či druhé normy, byly omezené podmínky pro užití přístrojového vybavení laboratoří FEL KET a specifiky zkoumaných materiálů, které zcela přesně neodpovídaly materiálům, jež je možné užít pro tyto metody. Proto byly vzorky připraveny jiným postupem, než udávají normy a aparatura byla také odlišná. Chyba, která vznikla odklonem od normovaných metod, byla potlačena tím, že extrakce proběhla u všech vzorků najednou v jednom zkušebním roztoku.

### 4.2.1 Příprava vzorků

Vzhledem k povaze a malému množství testovaného materiálu a možností přístrojového vybavení laboratoří FEL ZČU bylo zapotřebí určitým způsobem modifikovat metodu přípravy vzorků pro extrakční metodu. Zkouška probíhala podle normy [91], která stanovuje velikost podélných hoblinek  $0,2 \pm 0,02$  mm. Rozměry a vysoká elasticita vzorků tento požadavek znemožnila, proto byly vzorky připraveny formou příčných proužků o tloušťce 0,2 mm. Výběr vzorků pro přípravu proužků každé skupiny i řady byl náhodný s důrazem na vysokou reprezentativnost skupiny, proto z každé řady obou skupin bylo náhodně vybráno 15 vzorků izolací s odstraněným vodičem, ze kterých se poté odřezaly

proužky s požadovanou tloušťkou<sup>11</sup>. Vybrané nezpracované vzorky pro extrakční metodu jsou k nahlédnutí na obrázku 4.3. Nařezané hoblinky byly v každé podskupině promíchány, sonifikovány v roztoku deionizované vody a isopropylalkoholu v poměru 1:1 po dobu 3 hodin při teplotě 22 °C. Po sonifikaci byly opláchnuty izopropylalkoholem a poté xylenem pro odstranění povrchových rozpustitelných nečistot, které by po vložení do xylenové lázně změnilly hmotnost vzorku. Po chemickém ošetření následovalo sušení ve vakuové peci při teplotě 60 °C a sníženém tlaku po dobu 24 hodin. Po tomto ošetření následovalo ustálení teploty zkušebních vzorků na teplotu okolí a poté byly připraveny k navážení.



Obr. 4.3 Vybrané vzorky pro extrakční metodu a zaznamenané během jejich částečného zpracování.

### **Přípravek pro oddělení jednotlivých sad v lázni**

Přípravky byly zhotoveny z nerezové oceli s otevíratelným pouzdrům, kdy na těle přípravku byly průduchy dostatečně velké k cirkulaci xyleny a dostatečně malé, aby jím vzorek samovolně neprošel. Pro odlišení vzorků bylo na jednotlivé přípravky vyraženo číslo. Před samotnou zkouškou byly přípravky očištěny v roztoku deionizované vody a isopropylalkoholu v poměru 1:1 a byly sonifikovány v poměrově stejném roztoku po dobu 3 hodin při teplotě 22 °C. Po tomto procesu byly usušeny v peci při teplotě 170 °C po dobu 3 hodin. Po chemickém ošetření a osušení se přípravky nechaly ustálit na teplotu okolí a byly uloženy do uzavíratelných PE sáčků spolu se silikagelem.

### **Tvorba navážek**

Jak bylo naznačeno, u velikosti navážek bylo zapotřebí vycházet z dostupného množství

<sup>11</sup> Původní záměr bylo nakrájení vzorků pomocí skalpelu, ale výsledné proužky neodpovídaly požadavkům normy. Proto byly vzorky opětovně nařezány pomocí truhlářského soustruhu, kdy bylo užito speciálního přípravku původně sloužícího pro vrtání širokých otvorů a speciálního upevňovacího přípravku držící izolaci v požadovaném úhlu k rovnému noži vrtáku.

chemikálií a rozměrů vybavení. Největší omezující faktor byl rozměr a příkon varné desky. Proto bylo možné užít maximálně 650 – 700 ml xylenu, což představuje objem, který byla schopna laboratorní varná deska rovnoměrně vyhřát na požadované teploty. Z této váhy se nadále vypočetly odpovídající navážky vzorků a velikosti navážky antioxidantu. Navážky probíhaly po očištění a usušení vzorků a přípravků na laboratorní váze Sartorius Analytic C 30 krátce před samotnou zkouškou. Navážily se jak přípravky, tak i vzorky samostatně a poté i přípravky se vzorky dohromady. Celková váha všech zkoušených vzorků byla 1,3274 g, hmotnost každého vzorku se pohybovala v rozmezí  $0,1237 \pm 0,001852$  g. Dle 1% hmotnostního poměru antioxidantu k hmotnosti roztoku bylo naváženo pro 660 ml roztoku xylenu 5,75 g 2,2'-metylen-bis(4-metyl-6-*tert*-butyl-fenolu).

#### 4.2.2 Příprava a průběh zkoušky

Příprava aparatury byla provedena v laboratoři klimatických zkoušek na FEL ZČU. Xylen je toxická látka, svými účinky na člověka podobná toluenu, proto bylo zapotřebí celou aparaturu sestavit v digestoři s nuceným větráním. Aparatura byla složena ze stojanu, varné desky s teplotní regulací roztoku, kádinkou a víkem (obr 4.4). Do kádinky se připravil roztok monomerů xylenu p. a. a antioxidantu v požadovaném množství. Roztok se uvedl postupným zahříváním a stálým mícháním pomocí elektromagnetické míchačky do varu. Během této doby byly zvaženy vzorky a přípravky. Po dosažení teploty roztoku nad teplotu 130 °C, byly přípravky se vzorky vloženy do roztoku a za stálého míchání míchačky vařeny



Obr. 4.4 Aparatura pro extrakci vzorků.

po dobu 8 hodin. Teplota se pohybovala v nižší části normou povoleného intervalu teplot tedy v rozmezí 130 – 137 °C. Během zkoušky došlo k chybě teplotního čidla, které přestalo fungovat jako zpětná vazba pro varnou desku. Proto bylo zapotřebí urychleně do roztoku vložit termočlánek s externím vyhodnocovacím zařízením a teplotu regulovat manuálně. Během zkoušky také došlo ke změně zbarvení roztoku z původní zlatavě oranžové na barvu zelenou. Na obrázku 4.5 je detailní záběr na přípravky v kádince a zelené zbarvení roztoku.





Obr. 4.5 Rovnoměrné rozmístění přípravků v roztoku, ve středu obrázku je vidět elektromagnetická míchačka a ponořený teplotní senzor.

#### 4.2.3 Vyšetření pojivové složky

Jelikož vzorky byly neznámého složení, tak před samotnou extrakcí byla provedena analýza pomocí FTIR a potvrzena existence pojivové složky. Proto bylo zapotřebí tento parametr vyhodnotit, jelikož při nevyšetření této složky by byla zanášena do výpočtu chyba. Z toho důvodu není možné užít výpočet, který je uveden v ČSN EN 579 [91], ale výpočet, který zohledňuje tuto složku a tím je výpočet uvedený v ATSM D2765 – 11. [89] Samotná velikost pojivové složky byla vyšetřena pomocí metody ASTM D297 - 93<sup>12</sup> [106], která je doporučena i normou ASTM D2765 – 11. [89] Vzorky jako takové se v jednotlivých podskupinách liší pouze ve stupni síťování, proto nebylo zapotřebí vyšetřovat pojivovou část pro každou podskupinu, ale pouze pro skupinu PE B a PE M. Základ metody spočíval v řízeném spalování 1 g vzorku v peci Borel FT 600 při teplotě 550 °C po dobu 1 hodiny, kdy vzorek byl uložen do inertního keramického kelímku. Samotnému spalování předcházelo očištění a vysušení vzorků a jejich následná navážka o velikosti  $1 \pm 0,02$  g společně s vážením keramických kelímků. Po 1 hodině řízeného spalování byla dle normy [106] pootevřena pec po dobu 30 minut za udržování teploty v peci na 550 °C. Tento krok urychlil spalování uhlikatých sloučenin v materiálu. Po skončení spalovacího procesu byl keramický kelímek opatrně přenesen do exsikátoru a pod sníženým tlakem se nechala ustálit jeho teplota na teplotu laboratoře. Poté byl zvážen a dle vztahu, který udává norma ASTM D297 - 93 [106], mohl být vyhodnocen procentový obsah pojiva, tedy:

$$\text{Pojivová složka} = \frac{A - B}{C} \times 100 \text{ [\%]} \quad (4.1)$$

<sup>12</sup> Fillers analysis; section 34, Test Method A, strana 16. Zkouška byla provedena během studijního pobytu v zahraničí.

Kde:

*A* – váha materiálu a kelímku po zkoušce,

*B* – váha kelímku,

*C* – navážka vzorku.

Každá skupina byla měřena 3krát, směrodatná hodnota byla určena z mediánu měřených hodnot. Měření probíhalo pro každou skupinu odděleně. Výsledky měření jsou k dispozici v následující tabulce 4.1.

Tab. 4.1 Výsledky měření pojivové složky, zvýrazněny mediány hodnot.

Vz.	Váha kelímku [g]	Váha vzorku [g]	Váha kelímku po zkoušce [g]	Pojivo v PE B [%]	Váha kelímku [g]	Váha vzorku [g]	Váha kelímku po zkoušce [g]	Pojivo v PE M [%]
1	20,2789	1,0012	20,3021	2,318	20,7321	1,0173	20,7851	5,209
2	20,1457	1,0132	20,1703	2,427	20,1129	1,0146	20,1654	<b>5,174</b>
3	20,0238	1,0121	20,0478	<b>2,372</b>	20,2631	1,0023	20,3147	5,148

#### 4.2.4 Výsledky měření

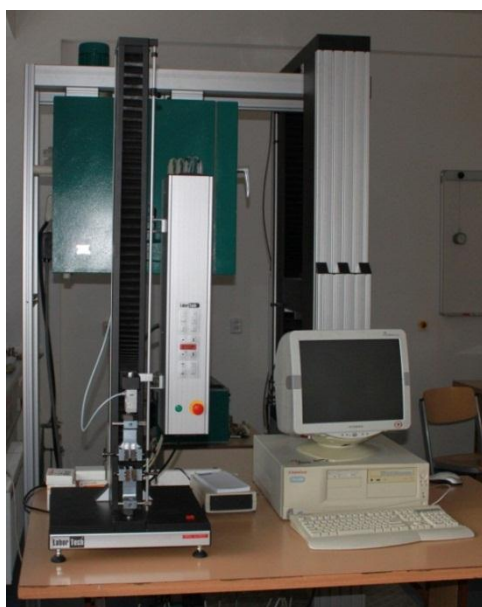
Po vyšetření pojivové složky bylo možné přistoupit k samotnému výpočtu úrovně síťování. Pro výpočet byl užit vztah, který je definován v ASTM D2765 - 11 [89] a je uveden v kapitole 3 (vztah 3.1). Četnost měření byla  $n = 1$ . Je to proto, že samotný průběh zkoušky je značně časově náročný a opakování měření by omezovalo plný provoz laboratoře klimatických zkoušek na Fakultě Elektrotechnické ZČU v Plzni. Dalším omezujícím faktorem byla nutnost užití velkého množství rozpouštědla, které v danou dobu nebylo k dispozici. Výsledky měření a výpočet gelové složky jsou k nahlédnutí v následující tabulce 4.2.

Tab. 4.2 Výsledky měření gelové složky dle ASTM D 2765 - 11.

Vzorek	Před extrakcí		Po extrakci		Pojivo [%]	Extrakt [%]	Gelová složka [%]
	Navážka [g]	Přípravek [g]	Navážka [g]	Vzorek s přípravkem [g]			
<b>Dod. PE B</b>	0,1326	11,4997	0,1039	11,6171	2,37	0,22169	<b>0,77831</b>
<b>S 1,5 PE B</b>	0,1307	11,6704	0,1025	11,7904		0,22100	<b>0,77900</b>
<b>S 2,5 PE B</b>	0,1359	11,8628	0,1072	11,5837		0,21631	<b>0,78369</b>
<b>S 3,5 PE B</b>	0,1339	11,8977	0,1080	11,9788		0,19812	<b>0,80188</b>
<b>Dos. PE B</b>	0,1302	11,4662	0,1101	12,0242		0,15813	<b>0,84187</b>
<b>Dod. PE M</b>	0,1351	13,5441	0,0895	13,6457	5,17	0,35593	<b>0,64407</b>
<b>S 1,5 PE M</b>	0,1302	11,6685	0,0873	11,7855		0,34746	<b>0,65254</b>
<b>S 2,5 PE M</b>	0,1332	11,4235	0,0886	11,5285		0,35309	<b>0,64691</b>
<b>S 3,5 PE M</b>	0,1326	11,6830	0,0898	11,7682		0,34037	<b>0,65963</b>
<b>Dos. PE M</b>	0,1330	11,8172	0,0957	11,9314		0,29574	<b>0,70426</b>

### 4.3 Vyšetření mechanických parametrů pomocí zkoušky tahem

Mechanické parametry jsou silně spojeny s vnitřní stavbou materiálu. Z tohoto důvodu byly dodané vzorky mechanicky namáhány jednoosým tahem dle norem ČSN ISO 527-1, -2, [111] [112], a to jak za normální laboratorní teploty 23 °C, tak i za zvýšené teploty, přesněji při 55 °C a 60 °C. Pro mechanické namáhání byla použita zkušební zařízení od firmy Labortech a to LabTest 3.030 (obr. 4.6) a LabTest 3.100 (obr. 4.7) s teplotní komorou VEB Thüringen Industriewerk Ranenstein TK/1. Délky zkoušených vzorků byly v souladu se stanovenými rozměry zkušebních těles typu 5A a 5B, jež jsou uvedeny v ČSN ISO 60811-1-1 [98], avšak profily z důvodu velikosti průměru izolace byly odlišné (vnější průměr izolace odpovídal  $\approx 3$  mm). Zkušební tělesa přibližující se typu 5A byla užitá při namáhání pomocí LabTest 3.030 za normálních laboratorních podmínek. Vzhledem k vysokému prodloužení materiálů během zkoušky nebylo možné užít stejného typu zkušebních těles i pro testování při zvýšené teplotě v uvedené komoře. Proto byla užitá zkušební tělesa odpovídající délkám typu 5B. Uchycení zkušební tělesa v teplotní komoře je zobrazeno v příloze na obr. P.1.



Obr. 4.7 Zkušební zařízení LabTest 3.030. Obr. 4.6 Zkušební zařízení LabTest 3.100.

Pro mechanickou zkoušku tahem při teplotě 23 °C byla pro všechny podskupiny stanovena četnost  $30 \leq n \leq 35$  a u podskupin s větším rozptylem hodnot byla stanovena četnost na  $45 \leq n \leq 51$ . Směrodatnou hodnotou jak pro hodnocení tahových charakteristik, tak i pro zkoumané parametry byl stanoven průměr dané množiny. Četnost měření při zvýšené teplotě 55 °C a 60 °C byla omezena z důvodu nutnosti užívání aparatury i pro jiné účely, a tak byla četnost stanovena na  $n = 3$ , kdy směrodatnou hodnotou byl stanoven medián dané podskupiny. Rychlost zkoušení byla nastavena u všech vzorků na  $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .



Vzhledem k rozdílným velikostem zkušebních těles a stejné rychlosti tahu, bylo pro vyhodnocení tahových charakteristik zapotřebí určitým způsobem tyto charakteristiky sjednotit. Proto u naměřených dat, které byly charakteristikami síly a času, bylo zapotřebí transformovat hodnoty na napětí a poměrné prodloužení. Proto, aby se hodnoty přibližovaly co nejvíce reálným hodnotám skutečného napětí a skutečného prodloužení, je pro tento výpočet zapotřebí vycházet z teorie elasticity pryžových hmot [114], a také se držet předpokladu, že během jednoosé tahové zkoušky je deformace homogenní a dominantní pouze v jedné rovině, respektive stupeň deformace a rychlost deformace podél vzorku jsou stejné a je zachován objem zkoušeného materiálu v průběhu zkoušky, tedy platí:

$$S_0 \times l_0 = S \times l \quad (4.2)$$

Kde:

$S_0$  – počáteční průřez zkoušeného vzorku,

$l_0$  – počáteční délka vzorku,

$S$  – aktuální průřez vzorku v průběhu zkoušky,

$l$  – aktuální délka vzorku v průběhu zkoušky. [114]

Pokud jsou přijaty tyto vymežující podmínky, tak je možné dopočítat jak napětí, tak i poměrné prodloužení, pro které platí následující vztahy:

$$\sigma = \frac{F \times l}{S_0 \times l_0} = \frac{F}{S_0} \times \frac{l + \Delta l}{l_0} = \frac{F}{S_0} \times \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) = \frac{F}{S_0} \times (1 + E_r) \quad (4.3)$$

$$\varepsilon_r = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln(1 + E_r) \quad (4.4)$$

Kde:

$F$  – síla působící prodloužení vzorku,

$l$  – aktuální délka vzorku v průběhu zkoušky.

$S_0$  – počáteční průřez zkoušeného vzorku,

$l_0$  – počáteční délka vzorku,

$\Delta l$  – diference délky,

$\varepsilon_r$  – relativní prodloužení,

$E_r$  – relativní prodloužení v daném čase. [114] [115]

V případě měření daných vzorků je diference definována nejmenším krokem zápisu hodnot aparatury, tedy 0,02 s. Integrace relativního prodloužení proto nemá spojitý charakter a dochází tak k určitému zanesení chyby. Každopádně tato chyba i chyba zidealizování výpočtu je v daných podskupinách stejná, jelikož jednotlivé podskupiny jsou ze stejného materiálu a měřeny byly na stejném zařízení. Z těchto důvodů je usouzeno, že pro sledování změn průběhů charakteristik v závislosti na stupni síťování je možné užít tento přepočít. Pomocí softwaru LabTest 3.09 byly vyhodnoceny modul pružnosti  $E$  a maximální síla při přetržení  $F_{MAX}$ , dále byla hodnocena také míra prodloužení původní vzdálenosti vyznačená na vzorcích o rozměrech 20 mm a 10 mm v čase přetržení a po přetržení.

### 4.3.1 Výsledky měření

Následující tabulky 4.3 a 4.4 shrnují střední hodnoty zkoumaných prvků, které byly naměřeny pomocí softwaru LabTest 3.09 a i ručně pomocí elektronického posuvného měřidla.

Tab. 4.3 ED(X) modulu pružnosti E a maximální síly při přetržení  $F_{MAX}$ ,  $\sigma_x$  - směrodatná odchylka.

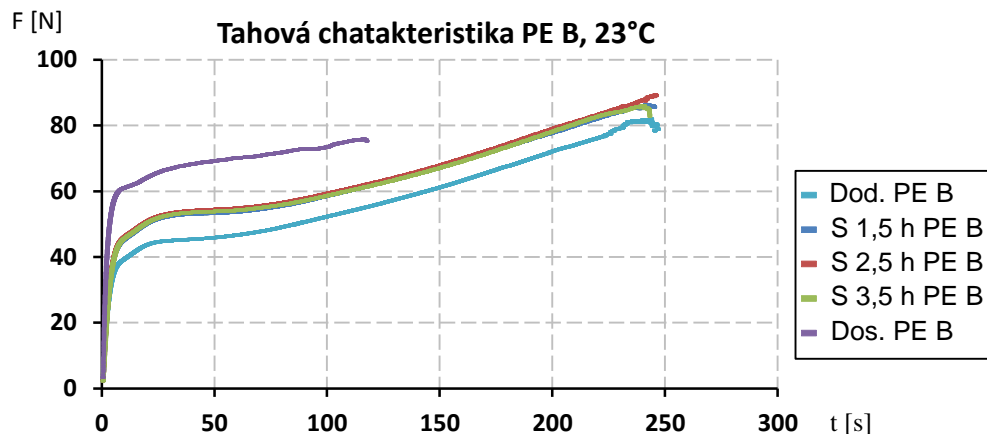
PE B	E	$\sigma_x$	$F_{MAX}$	$\sigma_x$	PE M	E	$\sigma_x$	$F_{MAX}$	$\sigma_x$
23°C	[Mpa]	[Mpa]	[N]	[N]	23°C	[Mpa]	[Mpa]	[N]	[N]
Dod. PE	67,43	10,96	78,35	7,14	Dod. PE	74,76	8,14	65,08	1,47
S 1,5 PE	67,88	5,93	84,49	2,08	S 1,5 PE	60,14	11,55	76,43	1,85
S 2,5 PE	60,97	8,75	85,42	2,93	S 2,5 PE	83,25	5,16	62,93	1,26
S 3,5 PE	56,92	7,52	84,66	2,01	S 3,5 PE	88,13	4,79	66,10	1,59
Dos. PE	50,34	18,84	77,14	1,84	Dos. PE	114,29	6,29	83,50	1,84
55°C					55°C				
Dod. PE	28,72	2,78	44,89	0,97	Dod. PE	21,12	6,47	52,21	1,60
S 1,5 PE	-	-	-	-	S 1,5 PE	24,87	4,29	53,16	2,41
S 2,5 PE	41,88	2,66	48,39	0,49	S 2,5 PE	23,20	0,87	51,60	1,99
S 3,5 PE	34,09	1,78	46,48	1,69	S 3,5 PE	20,04	1,00	47,43	2,12
Dos. PE	21,53	1,50	48,07	1,33	Dos. PE	19,21	4,24	45,52	2,29
60°C					60°C				
Dod. PE	19,95	0,78	40,11	0,73	Dod. PE	16,96	10,47	44,25	0,32
S 1,5 PE	-	-	-	-	S 1,5 PE	17,46	0,61	45,52	0,96
S 2,5 PE	21,20	2,22	40,11	0,80	S 2,5 PE	17,90	0,85	43,61	0,66
S 3,5 PE	20,69	0,80	42,02	0,96	S 3,5 PE	14,54	1,46	45,52	1,92
Dos. PE	25,89	4,59	44,89	1,47	Dos. PE	17,90	2,57	43,13	1,73

Tab. 4.4 ED(X) změny prodloužení 20 mm v čase před přetržením a po přetržení s  $\sigma_x$ .

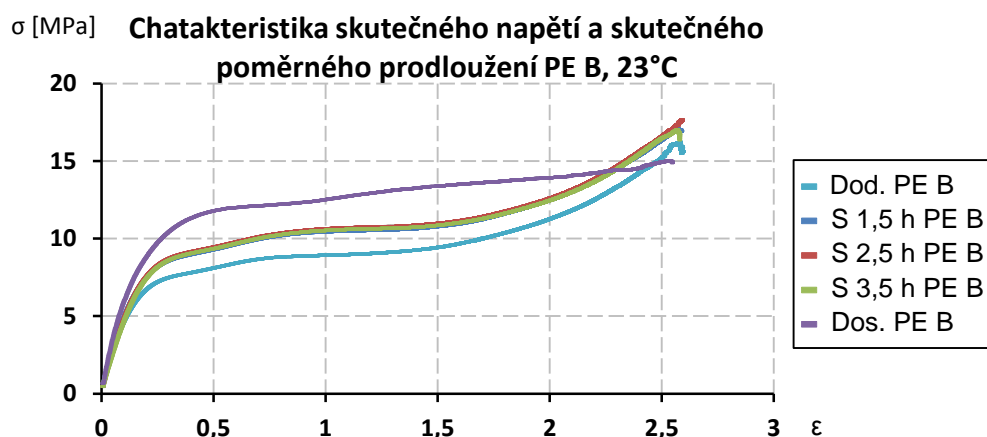
PE B	$\epsilon$ před	$\sigma_x$	$\epsilon$ po	$\sigma_x$	PE M	$\epsilon$ před	$\sigma_x$	$\epsilon$ po	$\sigma_x$
23°C	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	23°C	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
Dod. PE	12,83	0,23	10,24	0,53	Dod. PE	9,23	0,23	7,13	0,23
S 1,5 PE	12,54	0,30	9,85	0,31	S 1,5 PE	8,73	0,33	6,70	0,37
S 2,5 PE	12,70	0,25	10,05	0,30	S 2,5 PE	8,60	0,24	6,40	0,27
S 3,5 PE	12,71	0,19	10,02	0,30	S 3,5 PE	8,66	0,30	6,49	0,28
Dos. PE	7,66	0,43	5,90	0,10	Dos. PE	8,80	0,32	6,60	0,29
55°C					55°C				
Dod. PE	3,20	0,06	4,20	0,17	Dod. PE	4,60	0,06	8,00	0,46
S 1,5 PE	-	-	-	-	S 1,5 PE	4,60	0,06	6,90	0,20
S 2,5 PE	2,80	0,06	2,90	0,15	S 2,5 PE	4,50	0	7,80	0,44
S 3,5 PE	2,90	0,06	3,20	0,15	S 3,5 PE	4,40	0	7,90	0,40
Dos. PE	3,45	0,13	4,10	0,15	Dos. PE	3,50	0,10	6,65	0,21
60°C					60°C				
Dod. PE	3,00	0,06	4,70	0,25	Dod. PE	4,30	0,26	7,90	0,26
S 1,5 PE	-	-	-	-	S 1,5 PE	4,50	0,10	7,30	0,10
S 2,5 PE	2,70	0	3,70	0,36	S 2,5 PE	4,30	0,25	7,30	0,45
S 3,5 PE	2,60	0,05	3,70	0,31	S 3,5 PE	4,10	0,06	7,90	0,51
Dos. PE	2,10	0	3,30	0,29	Dos. PE	3,45	0,13	6,40	0,26

Během měření zkoušky tahem při teplotě 23 °C došlo ke ztrátě dat u podskupin S 1,5 h PE B a S 1,5 h PE M. Četnost opakovaného měření bylo nutné kvůli omezenému množství vzorků snížit na  $n = 15$ . Z toho důvodu nebyl u podskupiny S 1,5 h PE B dostatečný počet vzorků pro další zkoušky při zvýšených teplotách. Celkem bylo provedeno více než 320 měření, kdy každé trvalo i s nasazením dalšího vzorku přibližně 4 – 5 minut.

Jak bylo řečeno, tahové charakteristiky byly převedeny ze závislosti síly a času na závislosti napětí a poměrného prodloužení. Pro porovnání průběhů jsou uvedeny obrázky 4.8 a 4.9, kdy první z nich je závislost síly a času skupiny PE B a druhý obrázek je transformace těchto průběhů. Pro grafické vyhodnocení byly stanoveny směrodatné hodnoty jako průměr daných průběhů pro vzorky měřené při teplotě 23 °C a medián průběhu u vzorků měřených v teplotní komoře, tedy při 55 °C a 60 °C. Pro grafické znázornění byla použita celá naměřená data. Veškeré průběhy  $t - F$ , tak i  $\varepsilon - \sigma$  jsou uvedeny v příloze na obrázcích P3 – P30.



Obr. 4.8 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) skupiny vzorků PE B při teplotě 23 °C.



Obr. 4.9 Tahová charakteristika ( $\varepsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků PE B při teplotě 23 °C.

#### 4.4 Stanovení hustoty zesílení pomocí hot set testu

Jelikož je pro tuto zkoušku pevně definována síla o velikosti 20 N/cm<sup>2</sup> působící na průřez daného vzorku, tak je zapotřebí dopočítat odpovídající závaží pro měřené vzorky. Střední hodnota plochy zkušebních tělísek byla vypočtena v souladu se vztahem 3.10. Velikost této

plochy odpovídá  $5,057964 \text{ mm}^2$ . Dále můžeme zobecnit, že 1 kg odpovídá v blízkosti povrchu Země síle 9,81 N. Z těchto parametrů pak lze pomocí trojčlenky dopočítat váhu závaží  $m_z$ , které bude ekvivalentem síly  $20 \text{ N/cm}^2$  na daných vzorcích, tedy:

$$m_z = \frac{1 \times 20 \times 0,05057964}{9,81} = 0,10312 \text{ kg} \quad (4.5)$$

Zkušební tělíska byla ve formě dutých trubiček, kdy rozměry byly v souladu s normovaným zkušebním tělesem typu 5A [98] (odstavec 9.2.2 a 9.2.3) s roztečí mezer 20 mm. Přípravek pro měření metodou hot set test byl vyhotoven na FEL KET ZČU v souladu s ISO 60811-1-2 [115] (již uveden v obr. 3.4). Pro zkoušku byly použity horkovzdušné pece Venticell a Salvis LAB Thermometer, které jsou k nahlédnutí v příloze na obrázku P.31. Četnost měření na každé podskupině byla stanovena na  $n = 12$ . Směrodatná hodnota byla stanovena jako průměr dané skupiny. Zkouška probíhala dle předepsaného postupu, který je uveden v normě ČSN EN 60811-2-1 [96]. Samotné měření probíhalo při otevřených dvířkách pece na třech zkušebních tělískách najednou, kdy po 15 minutách zatěžování závažím o hmotnosti v rozmezí 100,3 – 102,7 g bylo zaznamenáno prodloužení pomocí elektronického posuvného měřidla. Poté byla zátěž odstříhnutá a vzorky se nechaly 5 minut ustálit při teplotě  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Poté byly dané vzorky z pece vyjmuty a nechaly se ustálit na teplotu laboratoře. Po vychladnutí byly vzorky přeměřeny.

#### 4.4.1 Výsledky měření

Na základě naměřených parametrů prodloužení bylo možné stanovit pomocí vztahu 3.9 hustotu zesílení  $v$ . Tabulka 4.5 sumarizuje výsledné naměřené a vypočtené hodnoty, kdy se sledovaly i další parametry jako čas přetržení a úspěšnost vzorků v podskupině. Vstupní hodnoty pro výpočty středních hodnot jsou uvedeny v příloze v tabulkách P.2 a P.3.

Tab. 4.5 ED(X) měřených parametrů během zkoušky hot set test,  $u_A$  - nejistota typu A.

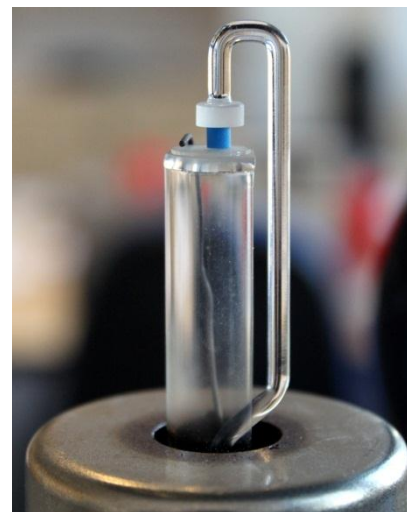
Vzorek	ED(X) při napínání	$u_A$	ED(X) po ochlazení	$u_A$	ED(X) čas přetržení	Úspěšnost podskupiny	$v$
	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[min]	[%]	[mol/l]
<b>Dod. PE B</b>	-	-	18,57	1,153	07:18	-	-
<b>S 1,5 PE B</b>	-	-	17,97	1,313	06:39	-	-
<b>S 2,5 PE B</b>	-	-	18,47	1,313	05:07	-	-
<b>S 3,5 PE B</b>	-	-	17,87	1,633	04:47	-	-
<b>Dos. PE B</b>	-	-	19,23	0,508	13:35	-	-
<b>Dod. PE M</b>	35,86	1,164	19,43	2,298	07:53	50,00%	0,3526
<b>S 1,5 PE M</b>	33,38	2,127	19,47	2,756	07:10	83,33%	0,3281
<b>S 2,5 PE M</b>	35,09	3,959	20,84	4,457	12:16	83,33%	0,3450
<b>S 3,5 PE M</b>	33,15	3,852	18,90	2,162	06:20	91,67%	0,3259
<b>Dos. PE M</b>	28,87	0,660	18,90	0,936	-	100,00%	0,2839

## 4.5 Dynamická mechanická analýza

Pro měření byla použita aparatura TMA Q400EM od firmy TA Instruments. Měření probíhalo v módu DTMA, tedy s oscilující přitlačnou silou, kdy na vzorek byla vyvíjena základní síla o velikosti 0,3 N, která byla modulována sinusovou oscilací o velikosti amplitudy  $\pm 0,2$  N při frekvenci 1 Hz. Vzorek byl současně během zkoušky podroben lineárnímu ohřevu o rychlosti 5 °C/min od teploty - 100 °C do 100 °C. Záporných teplot bylo dosaženo ochlazením zkušební píčky pomocí tekutého dusíku. Teplotní program s datovým záznamem se spustil až po překročení - 100 °C. Všechna měření probíhala ve vzduchové atmosféře s rychlostí proudění vzduchu 100 ml/min. Zkouška probíhala s použitím makroexpanzní sondy. Pro každou zkoumanou podskupinu byla četnost měření  $n = 3$ . Vzorky byly připraveny v podobě dutého kruhového válečku o nominálních rozměrech: 2,95 × 1,75 × 3,0 mm (výška vzorku, vnitřní průměr vzorku, vnější průměr vzorku). K dosažení co nejvíce podobných vzorků byla výška zabrušována do požadovaných rozměrů v kolmém směru pomocí laboratorní brusky Dremel. Pracoviště na přípravu vzorků, vzorky samotné a ochlazování aparatury je zaznamenáno v příloze na obrázcích P.32 – P.34. Aparaturu a zkušební vzorek usazený v aparatuře je možné shlédnout na následujících obrázcích 4.10 a 4.11.



Obr. 4.11 Aparatura TMA Q400EM.

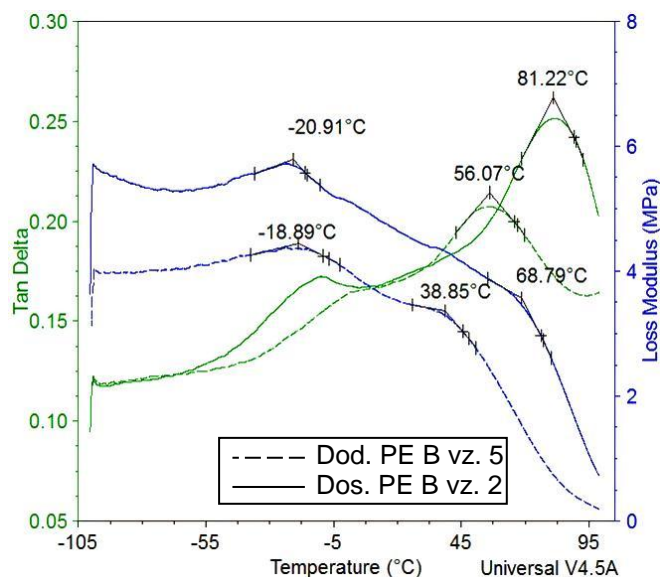


Obr. 4.10 Usazení vzorku spolu s makroexpanzní sondou.

### 4.5.1 Postup při vyhodnocování výsledků

Při vyhodnocení byl vynášen ztrátový modul  $E''$  spolu se ztrátovým koeficientem  $\tan \delta$  jako funkce teploty. Z obou těchto parametrů se stanovovaly sekundární  $\alpha$ ,  $\beta$  přechody v souladu s ASTM E1640 - 04 [116], kdy výsledná data byla vyhodnocena z maxima píku dané oblasti pomocí průsečíků tečen křivky v inflexním bodě před a za zkoumaným píkem.

Viskoelastická povaha materiálu ztěžovala vyhodnocení sekundárních přechodů měřených pomocí stanovení onsetu teploty při poklesu elastického modulu  $E'$ . Bylo poměrně těžké určit oblast pro měření, a proto bylo od stanovení této hodnoty upuštěno. Během vyhodnocení výsledku se ukázalo, že  $\beta$  přechod, měřený pomocí maxima píky  $\tan \delta$ , se nejevil také příliš zřetelně ve většině termogramech a v některých termogramech se nevyskytoval vůbec. Proto bylo upuštěno i od stanovení tohoto přechodu na průběhu  $\tan \delta$ . Obrázek 4.12 názorně ukazuje vyhodnocení zkoumaných přechodů na reprezentativních vzorcích podskupiny Dos. PE B a PE B v dodaném stavu. Celkem bylo naměřeno přes 40 vzorků, kdy doba měření jednoho vzorku trvala přibližně 55 minut. Část vzorků však vykazovala zcela odlišné průběhy, a proto bylo rozhodnuto o dodatečném naměření podskupin, které probíhalo v lednu 2012.



Obr. 4.12 Vybrané termogramy ze skupiny PE B (dos. PE B, PE B v dodaném stavu) s vyhodnocenými píky dle ASTM E1640 – 04.

Nevyhovující hodnoty byly proto ze zkoumaných souborů vyloučeny a nahrazeny novými.

#### 4.5.2 Výsledky měření

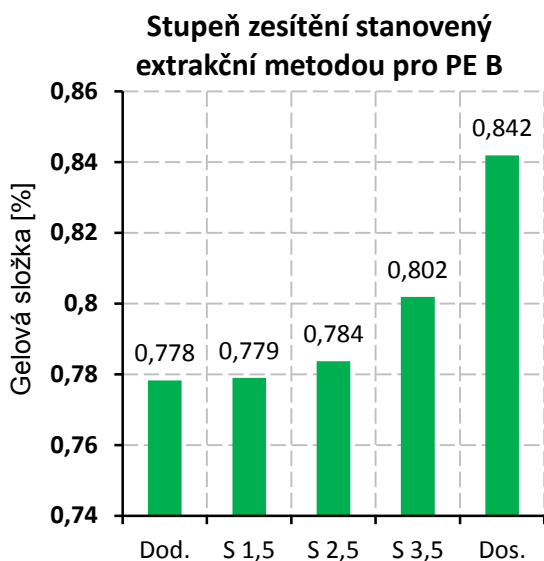
Směrodatná hodnota dané podskupiny byla stanovena mediánem hodnot dané podskupiny. Tabulka 4.6 sumarizuje naměřené hodnoty sekundárních přechodů  $\alpha$ ,  $\beta$ . Veškeré naměřené hodnoty jsou k dispozici v příloze v tabulkách P.4 a P.5. Termogramy jednotlivých vzorků je možné shlédnout v příloze na obrázcích P.34 – P.44.

Tab. 4.6 Mediány naměřených parametrů pro skupinu PE B, vz. určuje vzorek, na kterém byl parametr naměřen.

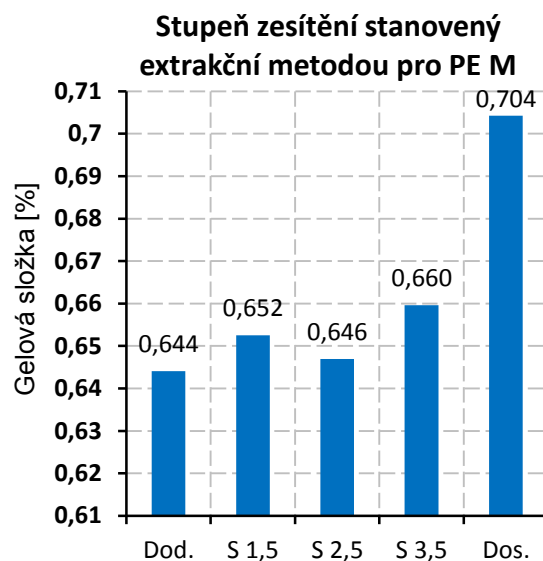
	$\alpha$ ( $E''$ ) [ $^{\circ}\text{C}$ ]	vz.	$\alpha$ ( $\tan \delta$ ) [ $^{\circ}\text{C}$ ]	vz.	$\beta$ ( $E''$ ) [ $^{\circ}\text{C}$ ]	vz.
<b>Dod. PE B</b>	39,30	4	56,07	5	-18,89	5
<b>S 1,5 h PE B</b>	42,56	4	56,20	2	-18,15	2
<b>S 2,5 h PE B</b>	42,37	4	57,96	2	-15,37	3
<b>S 3,5 h PE B</b>	40,27	4	57,35	3	-17,17	5
<b>Dos. PE B</b>	68,71	3	81,42	3	-23,08	1
<b>Dod. PE M</b>	45,30	2	60,49	2	-30,59	2
<b>S 1,5 h PE M</b>	42,37	1	62,39	2	-25,02	4
<b>S 2,5 h PE M</b>	42,29	2	64,38	2	-33,23	2
<b>S 3,5 h PE M</b>	51,96	2	62,39	2	-28,38	5
<b>Dos. PE M</b>	69,75	2	86,17	2	-24,76	1

## 5 Analýza a shrnutí dosažených výsledků

Pomocí extrakční metody byla stanovena velikost gelové složky, která je graficky znázorněna v následujících obrázcích 5.1 a 5.2. Rozpětí obsahu gelové složky u vzorků v dodaném stavu a vzorků dosítovaných se u PE B pohybuje v rozmezí  $\approx 6,4\%$ , u skupiny PE M je to  $\approx 6\%$ . Z výsledků je patrný rostoucí trend u obou zkoumaných skupin, avšak u skupiny PE M je nepatrný propad u vzorků, které byly síťovány po dobu 2,5 hodiny. Četnost měření pro každou podskupinu bylo stanoveno na  $n = 1$ , z toho důvodu je nutné přistupovat velmi opatrně k těmto výsledkům.



Obr. 5.1 Obsah gelové složky u skupiny PE B.



Obr. 5.2 Obsah gelové složky u skupiny PE B.

Hodnota gelové složky u vzorků v dodaném stavu v porovnání s ostatními vzorky je poměrně vysoká. Vystávají otázky, zda takto vysoký stupeň gelové složky nebyl způsoben samostatným zesíťením i za podmínek, kdy byly vzorky neprodyšně uzavřeny v uzavíratelných sáčcích spolu se silikagelem a uloženy mezi jednotlivými zkouškami v chladničce, což by mělo zpomalit veškeré samovolné procesy v daných vzorcích. Nebo zda výroba samotná nestanovuje takto vysokou úroveň zesíťení, či zda nedošlo k určitému zanesení chyby během výroby. Nejen na tyto otázky, ale i na otázky, které vedly ke tvorbě experimentů, by mělo být odpovězeno v následujících podkapitolách.

### 5.1 Statistické vyhodnocení dat

Pomocí základních statistických metod byla provedena analýza naměřených a vypočtených dat, kdy se v závislosti na stupni zesíťení jednotlivých podskupin vyšetřila korelace mezi jednotlivými měřenými parametry. V následující tabulce 5.1 je výběr korelačních koeficientů se zaměřením na gelovou složku, tedy stupeň zesíťení. Kompletní

korelační tabulky jsou k dispozici v příloze v tabulkách P.6 a P.7. Pokud se zaměříme obecně na výsledky korelací, tak je patrné, že velikost gelové složky ovlivňuje řadu parametrů. Avšak výskyt významných korelačních koeficientů s parametrem gelové složky, které by byly totožné pro obě zkoumané skupiny, byly zaznamenány jen u prodloužení měřeného vzorku před přetržením při teplotě 60 °C a u  $\alpha$  přechodu zjišťovaného jak ze ztrátového modulu  $E''$ , tak i ztrátového činitele  $\tan \delta$ .

Z výsledků nejsou modul pružnosti  $E$ , ani velikost maximální síly  $F_{MAX}$  spolu s většinou parametrů prodloužení a smrštění významnými korelujícími parametry s hodnotou gelové složky u obou skupin současně. V některých případech měly tyto měřené parametry zcela opačné hodnoty korelačních koeficientů. Příkladem může být velikost modulu pružnosti při teplotě 23 °C, kdy u vzorků PE B byl vzrůstající trend a u skupiny PE M trend zcela opačný (viz tab. 4.3). Proto je v dalších podkapitolách na základě statistické korelace zaměřeno více na ty parametry, které mají nejvyšší hodnoty korelačních koeficientů ( $\rho_{x,y}$ ) s velikostí gelové složky, které byly stanoveny na  $\rho_{x,y} > 0,90$  a  $\rho_{x,y} < -0,90$ .

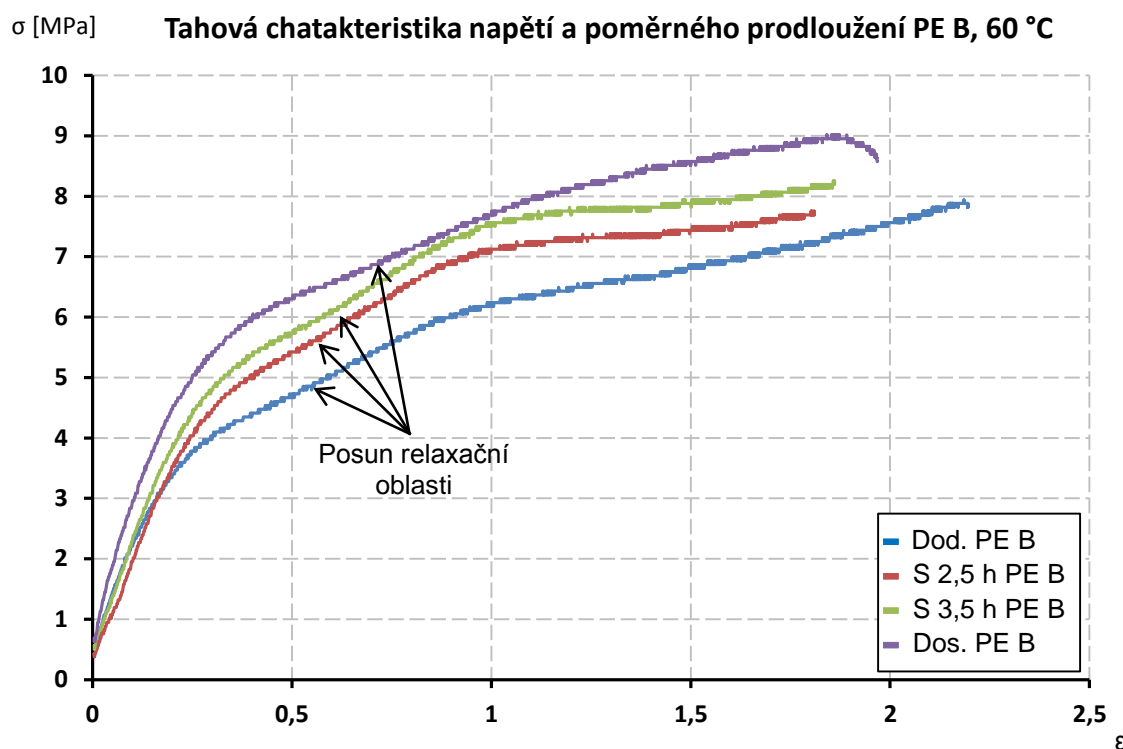
Tab. 5.1 Korelační tabulka měřených parametrů na hladině statistické významnosti  $\alpha = 0,05$  se zaměřením na gelovou složku.

	Gelová složka PE B	Gelová složka PE M
E [Mpa] 23 °C	<b>-0,934</b>	0,852
E [Mpa] 55 °C	-0,703	-0,627
E [Mpa] 60 °C	<b>0,941</b>	0,192
$F_{MAX}$ [N] 23 °C	-0,537	0,825
$F_{MAX}$ [N] 55 °C	0,483	-0,846
$F_{MAX}$ [N] 60 °C	<b>0,995</b>	-0,486
$\varepsilon$ před [mm] 23 °C	<b>-0,932</b>	-0,154
$\varepsilon$ před [mm] 55 °C	0,669	<b>-0,985</b>
$\varepsilon$ před [mm] 60 °C	<b>-0,967</b>	<b>-0,945</b>
$\varepsilon$ po [mm] 23 °C	<b>-0,935</b>	-0,249
$\varepsilon$ po [mm] 55 °C	0,332	-0,726
$\varepsilon$ po [mm] 60 °C	-0,762	-0,826
$\varepsilon$ HST [mm]	0,654	-0,544
$\alpha$ (E'') [°C]	<b>0,919</b>	<b>0,970</b>
$\alpha$ ( $\tan \delta$ ) [°C]	<b>0,946</b>	<b>0,967</b>
$\beta$ (E'') [°C]	-0,779	0,653



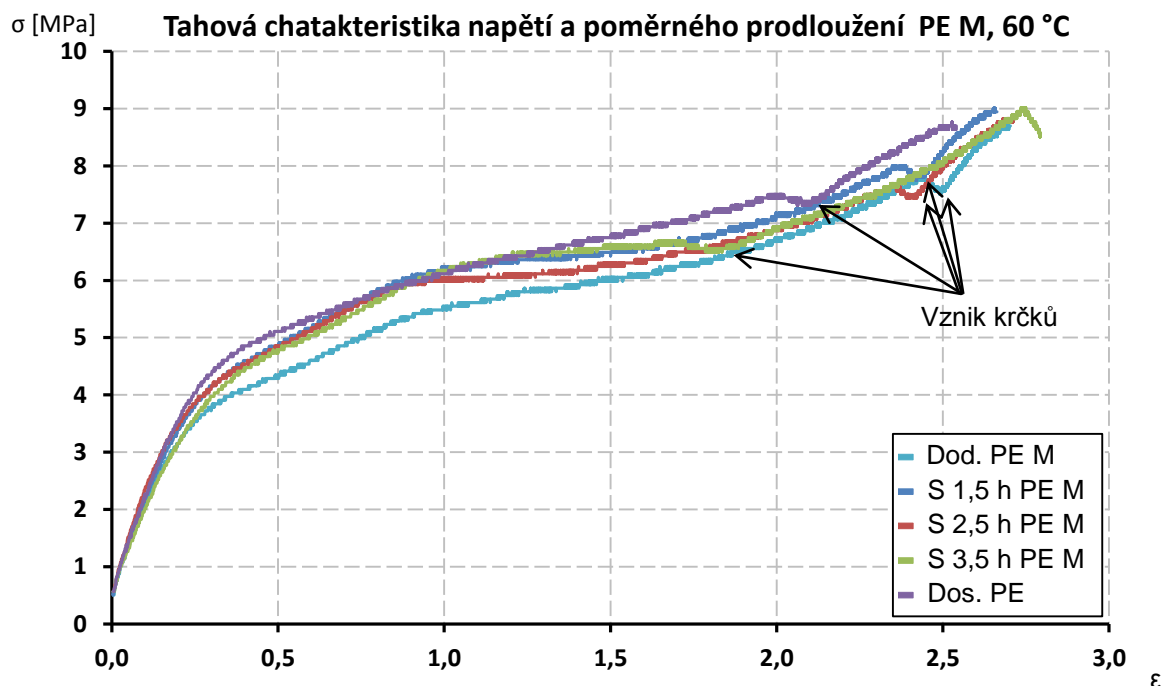
## 5.2 Vyhodnocení průběhů tahových charakteristik

Pro hodnocení průběhů byly použity transformované charakteristiky napětí a poměrného prodloužení. Jak je patrné z obrázků 4.8 a 4.9, které byly uvedeny v předchozí kapitole, u skupiny PE B dochází k výraznější změně průběhů zkoušek, zejména u vzorků v dodaném stavu a vzorků laboratorně dosítovaných. Zesítované vzorky mají vyšší hodnoty pevnosti v tahu a jejich průběh se více přibližuje ideálnímu průběhu viskoelastického materiálu. Stupeň síťování u skupiny PE B je více viditelný při vyšších teplotách. Obrázek 5.3 ukazuje tahovou charakteristiku skupiny PE B při teplotě 60 °C, kde je vidět postupné zlepšování charakteristik v závislosti na stupni síťování, tak i na posunu relaxačních oblastí do vyšších hodnot napětí. I při této teplotě byl zaznamenán významný korelační koeficient mezi velikostí gelové složky a hodnotou modulu pružnosti E. Tento trend však nebyl prokázán při teplotě 55 °C. Důvodem může být vysoká odlišnost jednotlivých prvků v podskupinách, která se projevila při malém výběru ( $n = 3$ ) testovaných vzorků.



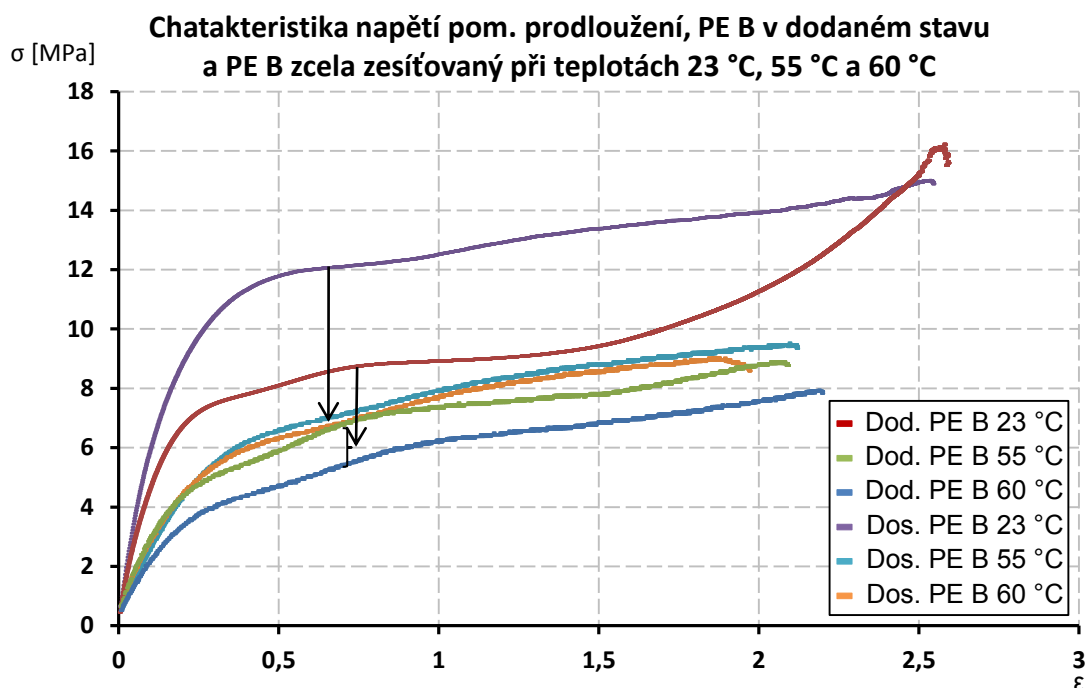
Obr. 5.3 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků PE B při teplotě 60 °C.

Skupina PE M měla méně patrné změny charakteristik v závislosti na době expozice vzorků síťovacím činitelům, což dokládá i obrázek 5.4, u kterého je vidět určitý posun pevnosti v tahu u síťovaných vzorků od vzorků v dodaném stavu. Také je viditelné, že tento materiál byl více náchylný na tvorbu krčků, což se projevilo zejména při zvýšených teplotách. Právě při zvýšených teplotách byly viditelné určité odlišnosti u jednotlivých podskupin.

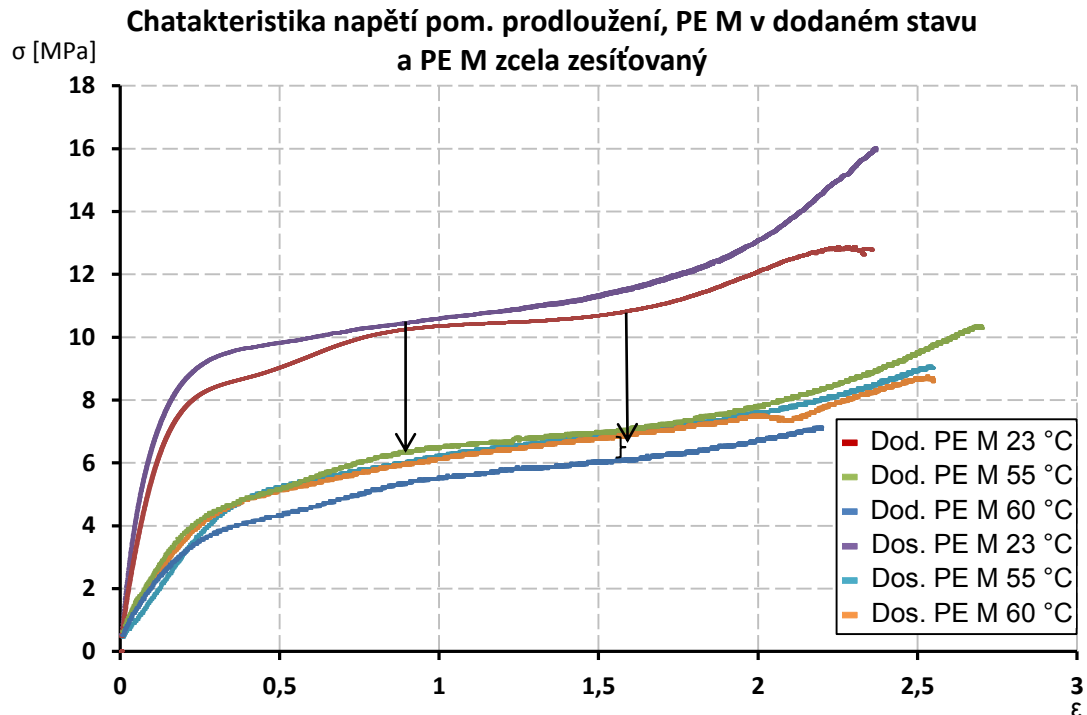


Obr. 5.4 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků PE M při teplotě 60 °C.

Další trend, který byl zaznamenán u obou skupin napříč všemi podskupinami, je, že v závislosti na době expozice vzorků dochází při vyšších teplotách ke snížení rozpětí u těch podskupin, které jsou zesíťovány více, což se projevuje zúžením rozpětí průběhů mezi teplotami 55 °C a 60 °C. Tento jev lze vidět na následujících obrázcích 5.5 a 5.6, kde je zobrazena tahová charakteristika vzorků zcela síťovaných a vzorků v dodaném stavu při teplotách 23 °C, 55 °C a 60 °C.



Obr. 5.5 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků Dod. a Dos. PE B při teplotě 60 °C. Šipky ukazují trend snížení pevnosti v závislosti na zvýšení teploty a také změnu rozpětí v závislosti na stupni zesíťování a velikosti teploty.



Obr. 5.6 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků Dod. a Dos. PE B při teplotě 60 °C. Šipky ukazují trend snížení pevnosti v závislosti na zvýšení teploty a také změnu rozpětí v závislosti na stupni zesíťování a velikosti teploty.

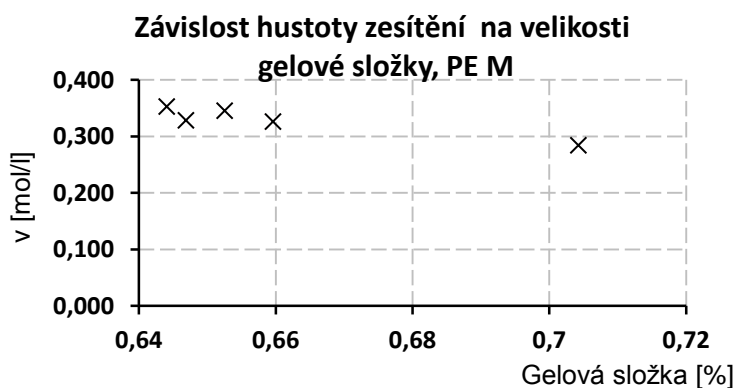
Pokud tyto výsledky spojíme s teoretickými znalostmi, může být tvrzeno pro skupinu PE B, že změna průběhů zkoušek v závislosti na stupni síťování ukazuje, že ve struktuře látky zřejmě dochází k provázání jednotlivých kluzných rovin, což na základě výsledků experimentu by mohl dokazovat i posun relaxačních oblastí a vyhlazení průběhu v závislosti na stupni gelové složky. Skupina PE M má průběhy odlišné v porovnání s PE B. Tahové charakteristiky PE M vykazují mnohem rozdílnější průběhy na stupni zesíťování, což dokládá obrázek P.23, který je uveden v příloze. Celkově u PE M není příliš prokazatelný trend u jednotlivých měřených parametrů v závislosti na stupni expozice či velikosti gelové složky, krom parametrů prodloužení před přetržením při teplotě 55 °C a 60 °C, které prokazatelně korelují s velikostí gelové složky ( $\rho_{x,y} = -0,985$  u měření při  $T = 55$  °C a  $\rho_{x,y} = -0,945$  u měření při  $T = 60$  °C). Teplotní stabilizace materiálu, která byla také potvrzena, se neprojevuje tak výrazně, jako je tomu u skupiny PE B. Z toho lze usoudit, že jak u skupiny PE B, tak i u skupiny PE M dochází ke změně mechanického chování vzorů zejména při vyšších teplotách, avšak u každé skupiny v jiné míře. Střední hodnoty a mediány průběhů tahových charakteristik jsou uvedeny v příloze na obrázcích P.3 – P.30.

Hodnoty parametrů prodloužení a smrštění u obou skupin při teplotách 23 °C a 55 °C nejvíce nejednou shodné a prokazatelné závislosti na velikosti gelové složky, což dokládají i uvedené korelace v tabulce 5.1 na str. 80. Prokazatelná korelace je zaznamenána až při

teplotě 60 °C, kdy se u obou materiálů projevuje tendence se méně natahovat. Hodnoty smrštění také nejeví prokazatelnou souvislost s velikostí gelové složky, i když předpoklad byl opačný. Výsledky samotné budou silně ovlivněny chybou měření, jelikož u měření prodloužení při přetržení nebylo vždy možné přesně určit středy čar vymezující měřenou oblast v momentu přetržení. U měření smrštění po přetržení byl problém, jak přesně určit délku přetržené části, když velmi často docházelo k přetržení v diagonálním směru zkušební tělíska. Z výše uvedených důvodů tak zřejmě nedošlo ke sjednocení teoretických předpokladů s experimentem. Měření parametrů prodloužení a smrštění se celkově jeví jako příliš „hrubé“ na použitý typ vzorků.

### 5.3 Vyhodnocení hustoty zesílení pomocí metody hot set test

Hustota zesílení  $v$  byla vyhodnocena pouze u skupiny PE M. Zátěž, která působila na zkušební tělíska o přesně definovaném napětí, byla pro zkušební tělíska skupiny PE B příliš velká a prakticky všechny vzorky se během 15minutového tepelného a mechanického namáhání přetrhly. Z celé skupiny vydržel zátěž pouze jeden vzorek z podskupiny S 2,5 h PE B (příloha tab. P.2), který se však samovolně přetrhl během měření, a proto nebyl započítán do vyhodnocení. Z toho důvodu byl měřen další parametr a to čas přetržení daných vzorků a velikost jejich smrštění. Avšak ani u těchto parametrů nebyly u skupiny PE B zaznamenány významné trendy, krom výrazného odskoku času přetržení u dosířovaných vzorků. Naopak u skupiny vzorků PE M zvýšením stupně zesílení došlo ke zvýšení pravděpodobnosti úspěchu testovaných vzorků v podskupinách v této zkoušce, což dokazují výsledné hodnoty uvedené v tabulce 4.5 na str. 76, vycházející z naměřených hodnot, které jsou uvedeny v příloze v tabulce P.3. Výsledky ukazují, že vzorky v dodaném stavu byly úspěšné z 50 % a s dobou expozice vzorků tato hodnota postupně narůstala až do 100 % u vzorků dosířovaných. Časy  $i$  u této skupiny nevykazovaly trend či jinou závislost. Následující obrázek 5.7 zobrazuje závislost hustoty zesílení na velikosti gelové složky.

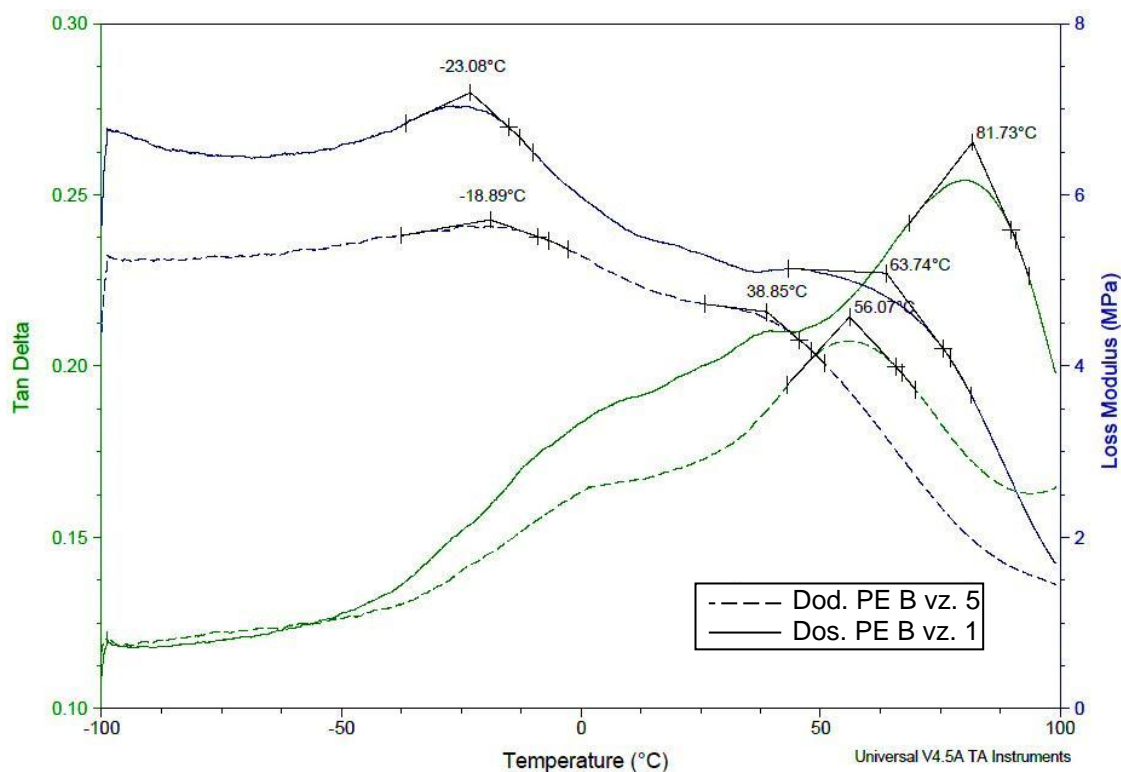


Obr. 5.7 Závislost hustoty zesílení na velikosti gelové složky, skupina PE M.

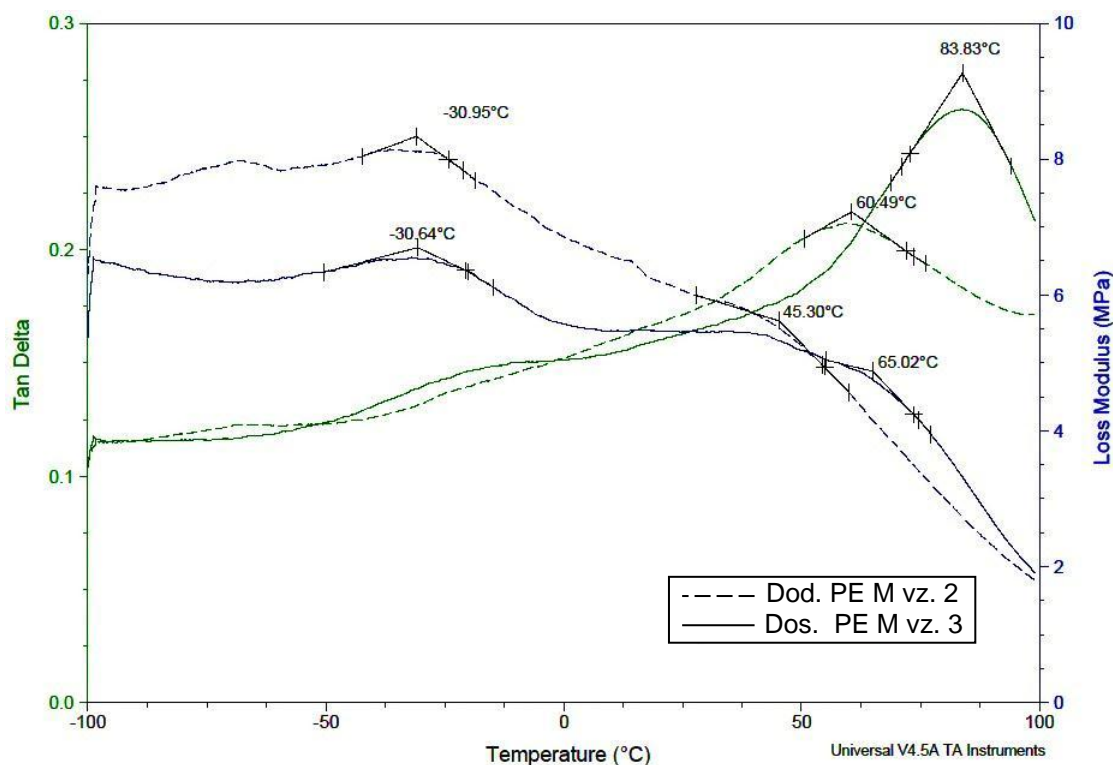
Hustota zesíťení vykazuje snižující se trend v závislosti na velikosti gelové složky, což je v protikladu k původnímu předpokladu narůstající hustoty zesíťení v závislosti na velikosti gelové složky, které je podloženo o výsledky v [97], kde je podle výsledků zkoumaného HDPE patrný vzrůstající trend hustoty zesíťení i velikosti gelové složky v závislosti na obsahu peroxidového činidla způsobujícího síťování. Zkoušený materiál jako takový je používán pro velmi pružné izolace. Z toho lze usuzovat, že na základní polymer jsou nejspíše navázány další skupiny neznámého složení či pojiva, jež způsobují právě změnu elasticity a je možné, že stupněm síťování se tyto sloučeniny více aktivují, což mohlo zapříčinit tento trend.

#### 5.4 Vyhodnocení termogramů aparatury TMA

Hledání závislostí ve změnách průběhů termogramů bylo u měřených skupin problematické. Průběhy jednotlivých vzorků daných podskupin se vzájemně dosti odlišovaly, což dokládají termogramy uvedené v příloze (P.35 – P.44) Vzorky jevily velkou variabilitu průběhů jak u vzorků dodaných, tak i zesíťených. Snižování variability bylo zaznamenáno až u dosíťovaných vzorků a to u obou skupin, což dokládají obrázky P.39 a P.44, které jsou uvedeny v příloze. Co však bylo prokazatelně zaznamenáno, byla změna teplot  $\alpha$  přechodů v závislosti na době expozice zkoumaných vzorků. Následující obrázky 5.8 a 5.9 dokládají posun teplot na vybraných vzorcích.

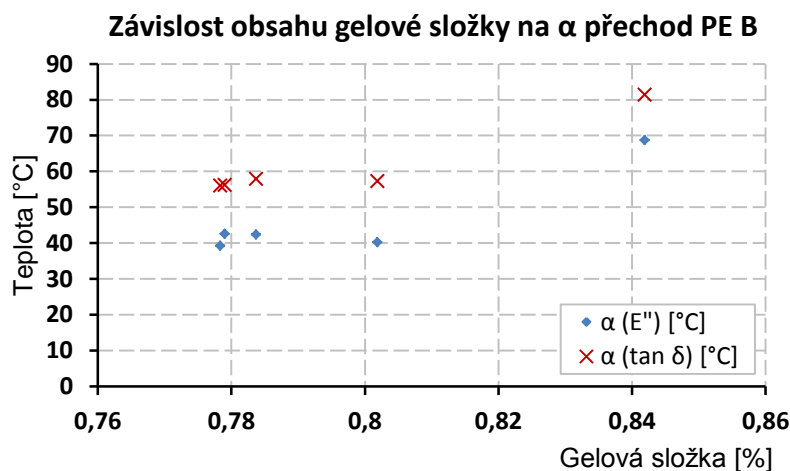


Obr. 5.8 Vybrané vzorky skupiny PE B se zaměřením na dodané a dosíťované vzorky.

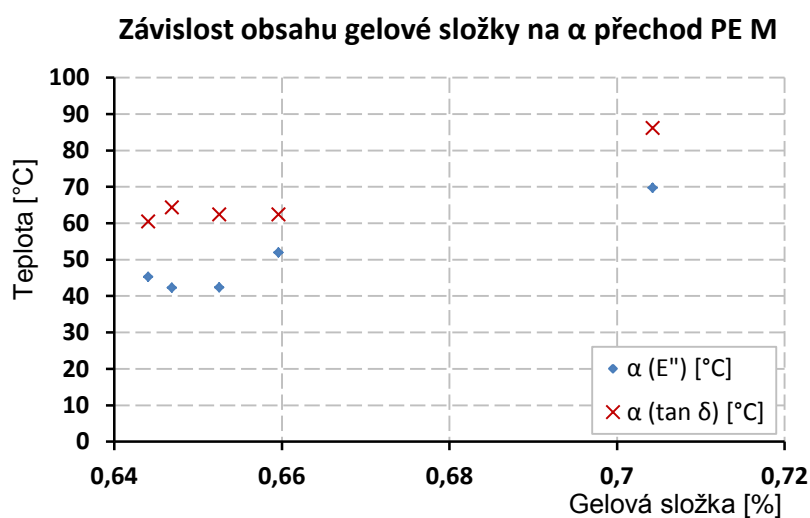


Obr. 5.9 Vybrané vzorky skupiny PE M se zaměřením na dodané a dosítované vzorky.

Z obrázků 5.8, 5.9 je patrné, že k největší změně dochází právě u píku  $\tan \delta$ , kdy se nejen posunuje do vyšších teplot, ale zvyšuje se i jeho strmost. Změna strmosti u zkoumaných vzorků je zřejmě zapříčiněna právě uvolněním síťovaných vazeb nebo dalších dominantních vazeb vznikajících během síťování, jejichž množství je v přímém spojení s hodnotou gelové složky. Pokud budeme uvažovat, že zkoumaný materiál má trojrozměrnou strukturu se stejně rozloženou hustotou zesílení, tak právě množství vazeb podílející se na propojení dané struktury omezuje pohyby struktury jako celku. Z toho důvodu dodání takového množství energie, které způsobí rozvolnění vazeb podílejících se na síťování, zřejmě způsobí masivnější uvolnění struktur v celé síti, což by potvrzovalo původní předpoklad změny tlumících vlastností opřený i o Foremanovy závěry v [117]. Pík stanovující  $\alpha$  přechod na ztrátovém modulu  $E''$  nebyl až tak výrazný jako na  $\tan \delta$ . Důvodem může být jiný mechanismus pohybů, kterým je tento pík zapříčiněn, což podle [117] je maximum změn v pohyblivosti polymerních řetězců, což právě zesílením tato maximální výchylka řetězců může být omezena. Následující obrázky 5.10 a 5.11 ukazují závislost gelové složky na změně teploty  $\alpha$  přechodů zkoumaných vzorků. Z obou obrázků je v určité míře viditelná rostoucí závislost, avšak není zcela prokazatelná u obou skupin, již z důvodu malého rozpětí obsahu gelové složky mezi dodaným a zcela zesíleným vzorkem a rozdílnými charakteristikami termogramů jednotlivých vzorků v daných podskupinách.

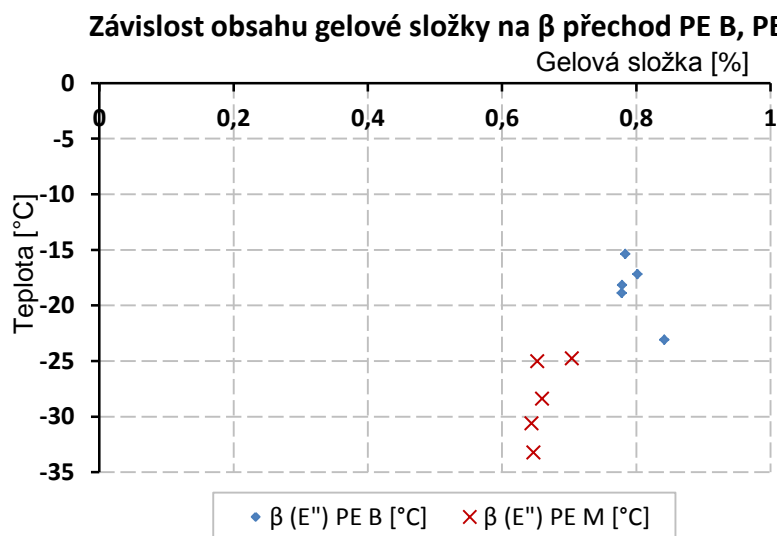


Obr. 5.10 Závislost velikosti gelové složky na teplotě  $\alpha$  přechodu, skupina PE B.



Obr. 5.11 Závislost velikosti gelové složky na teplotě  $\alpha$  přechodu, skupina PE M.

Pokud se zaměříme na přechody  $\beta$ , tak u měřených poskupin není prokazatelný trend, který byl u obou zkoumaných skupin shodný, což dokládá i následující obrázek 5.12.



Obr. 5.12 Závislost velikosti gelové složky na teplotě  $\beta (E'')$  přechodů, skupina PE B i PE M.

Také korelace mezi  $\beta$  přechodem a velikostí gelové složky byla nevýrazná (tab. 5.1, PE B = - 0,779, PE M = 0,653). U skupiny PE B v závislosti na velikosti gelové složky dochází spíše ke snížení tohoto přechodu z teplot - 18,89 °C u dodaných vzorků k teplotám - 23,08 °C u vzorků laboratorně zesíťovaných (tab. 4.6). U skupiny PE M je tento trend opačný, kdy je dosahováno teploty u mediánu dodaných vzorků - 30,59 °C a se zvyšujícím se podílem gelové složky tato teplota roste na - 24,76 °C (tab. 4.6, na str. 78). Rostoucí a klesající trendy nemohou být zcela prokazatelně potvrzeny, jelikož u zkoumaných skupin bylo zaznamenáno velké rozpětí hodnot v jednotlivých podskupinách, což dokládá tabulka P.5, která je uvedena v příloze. Zřejmě rozdílné obsahy pojivových složek a interakce neznámých katalyzátorů může mít významný vliv na teplotu tohoto přechodu u jednotlivých skupin.

## 5.5 Zhodnocení zkoumaných materiálů na základě výsledků

Všechna měření u obou skupin naznačují, že zkoumané vzorky vykazují významné odlišnosti v jednotlivých podskupinách. Rozdílnost vzorků je nejvíce patrná v mechanických charakteristikách zkoušky tahem při teplotách 23 °C a 55 °C a termogramech dynamické mechanické analýzy. Více je tato rozdílnost patrná u skupiny PE , příkladem může být obrázek P.43, který je uveden v příloze. Pokud se zaměříme pouze na skupinu PE B, tak na základě statistického vyhodnocení korelačních koeficientů více odpovídá původním předpokladům. Ale materiál jako takový selhal ve všech stupních zesíťování u zkoušky hot set test, což může napovídat o heterogenitě zesíťování, či obecně o pevnosti tohoto typu materiálu při vyšších teplotách a zatížení. Podskupiny PE M byly hůře porovnatelné zvláště pak u mechanických zkoušek a zkoušek dynamické mechanické analýzy, kde bylo problematické určit změny charakteristik v závislosti na době expozice, které byly vzorky pro síťování vystaveny. Během hot set testu se oproti skupině PE M projevil trend narůstající pravděpodobnosti úspěchu zkoušky v závislosti na velikosti gelové složky v daném vzorku. Avšak hodnoty hustoty zesíťování měly zcela opačný průběh v závislosti na velikosti gelové složky, než byl původní předpoklad. Co bylo prokázáno u obou skupin je zvýšení tepelné stability v závislosti na době expozice vzorků tedy i stupni zesíťování, a také znatelné změny teplot  $\alpha$  přechodů v závislosti na velikosti gelové složky, což potvrzuje hlavní předpoklad, který vedl k tvorbě experimentální části této práce.



## Závěr

Ztížené podmínky analýzy vlivem odlišnosti jednotlivých vzorků v podskupinách bylo pro vyhotovení této práce do určité míry pozitivem než negativem, jelikož se ukázalo, že i při zhoršených vstupních podmínkách je možné pomocí stanovení teploty  $\alpha$  přechodu dojít ke statisticky významným korelacím s velikostí gelové složky u zkoumaných skupin, k čemuž u ostatních vyšetřovaných parametrů nedošlo. Již z důvodu nízké četnosti opakování zkoušky extrakce materiálu a poměrně vysokých hodnot gelové složky u jednotlivých podskupin by bylo pro jisté potvrzení těchto závislostí zapotřebí experiment zopakovat nejlépe s laboratorně zesíťným polyetylenovým materiálem. Pro vytvoření případné metodiky stanovení síťování pomocí dynamické mechanické analýzy bude také zapotřebí vyšetřit obecnost použití takové metody i u jiných polymerních materiálů a směsí.

V závodě, ve kterém byly vzorky vyrobeny, se nejčastěji užívá metoda síťování v parné lázni, kdy se celá vyrobená délka kabelu namotaná na válec exponuje v prostředí o zvýšené teplotě a vlhkosti. Právě rovnoměrné namotání celé délky vyrobeného kabelu snižuje přístupnost vlhkosti do nižších vrstev závitů, což může být jeden z hlavních faktorů, které ovlivnily rozdílné výsledky u jednotlivých vzorků, které byly dodány pro vyhotovení experimentální části této práce. Další z možných faktorů, který se mohl podílet na vzniku odlišností jednotlivých vzorků v podskupinách, může být zanesení chyby během výrobního procesu, jelikož byly vzorky vyráběny během optimalizace výrobní linky daného závodu.

Na základě předložených teoretických znalostí je dosti pravděpodobné, že užití FTIR pomocí metodiky naznačené v podkapitole 3.5.1, by mohlo vést k velmi kvalitní a rychlé metodě určení stupně síťování polymerních směsí. Zde však nastává problém dostupnosti přípravku, který by byl schopen toto prostředí vytvořit.

Jeden z vedlejších závěrů, který vznikl během vyhotovení této práce, je, zdali by nebylo vhodné přezkoumat vliv mikrovlnného záření, či zdroje velmi tvrdého ultrafialového záření na časně extrudovaný materiál pomocí experimentu, jenž by odpovídal podmínkám za extruzní hlavou. Expozice takovým druhem záření před průchodem kabelu vodní lázni by mohla být dostatečná k akcelerování síťovacího procesu hned na samém začátku výroby kabelu. Je dost pravděpodobné, že během ozařování izolace i ve vodní lázni může dojít nejen k ionizaci vody, která se podílí na síťovací reakci, ale také k dodání určitého množství energie, která by do určité míry mohla snížit reakční práh vazeb mezi naroubovanými silanovými sloučeninami. Přidáním tohoto meziprocesu by mohlo zlepšit homogenitu síťování v celé délce kabelu a také do určité míry zkrátit procesní čas výroby.

## Použitá literatura

- [1] SCHENK, Ferdinand. Jak se dělá kabel. Elektro [online]. 2011, roč. 2011, č. 7, s. 7 [cit. 2012-02-21]. Dostupné z: [data.kabex.quonia.cz/Onas/elektro\\_7\\_2011\\_jaksedelakabel.pdf](http://data.kabex.quonia.cz/Onas/elektro_7_2011_jaksedelakabel.pdf)
- [2] IEC 60502-2 ed2.0. *Power cables with extruded insulation and their accessories for rated voltages from 1 kV ( $U_m = 1,2$  kV) up to 30 kV ( $U_m = 36$  kV) - Part 2: Cables for rated voltages from 6 kV ( $U_m = 7,2$  kV) up to 30 kV ( $U_m = 36$  kV)*. ISBN 2-8318-7901-9. Geneva: IEC, 2005-03-08.
- [3] MENTLÍK, Václav. Dielektrické prvky a systémy. 1. Vydání. Praha: BEN - technická literatura, 2006. ISBN 80-7300-189-6.
- [4] CLARKE, R.N. Dielectric properties of materials. NATIONAL PHYSICAL LABORATORY. National Physical Laboratory: Tables of Physical & Chemical constants [online]. 1.0. 2005 [cit. 2012-02-27]. Dostupné z: [http://www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics/2\\_6/2\\_6\\_5.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_5.html)
- [5] Rating of Electric Power Cables: Ampacity Computations for Transmission, Distribution, and industrial applications. New York: McGraw-Hill, IEEE Press, 1997. ISBN 00-700-1791-3.
- [6] Vlastnosti papíru a jeho degradace: Teoretická část. KUČEROVÁ, Irena a KOLEKTIV. VŠCHT: Návod k laboratorním cvičení [online]. Praha, 2008 [cit. 2012-02-28]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor>
- [7] ROŠKOTA, S a Karel ŠUSTR. Vodiče a kabely: Volba a použití. 2., upr. vyd. Praha: SNTL, 1975, 291 s. Praktické elektrotechn. příručky.
- [8] BAYLISS, C a C HARDY. ELSEVIER. Transmission and Distribution Electrical Engineering. 4th ed. Oxford: Newnes, 2012., 1142 s. ISBN 978-008-0969-121. Dostupné z: <http://elsevier.insidethecover.com/searchbook.jsp?isbn=9780080969121>
- [9] MOORE, G. Electric cables handbook. 3rd ed. Malden, Mass.: Blackwell Science, 1997, 1098 s. ISBN 06-320-4075-0.
- [10] Watson, D.R.; Chan, J.C.; , "Mechanical and electrical performance of polypropylene paper laminates versus cellulose paper for power cables," Electrical Insulation, Conference Record of the 1992 IEEE International Symposium on , vol., no., 7-10 Jun 1992, doi: 10.1109/ELINSL.1992.247020. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=247020&isnumber=6327>
- [11] CADICK, John. Cables and wiring. 2nd ed. Albany, N.Y.: Delmar Publishers, 1999, 242 s. ISBN 07-668-0270-1. Rating of electric power cables: ampacity computations for transmission, distribution, and industrial applications. New York: McGraw-Hill, IEEE Press, 1997. ISBN 00-700-1791-3.
- [12] Katalog nebezpečných chemických látek. EuroChem [online]. 2005 [cit. 2012-02-27]. Dostupné z: [http://www.eurochem.cz/index/toxi/369\\_3528.htm](http://www.eurochem.cz/index/toxi/369_3528.htm)
- [13] KOPELIOVICH, D. Classification of lubricants. SubTech [online]. 2010 [cit. 2012-02-27]. Dostupné z: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=classification\\_of\\_lubricants](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=classification_of_lubricants)

- [14] PAWŁOWSKI, Łucjan. *Chemistry for protection of the environment, 1987: proceedings of the sixth international conference, Torino, Italy, 15-18 September 1987*. New York: Elsevier, 1988, 411 s. ISBN 04-448-7130-6.
- [15] MENTLÍK, V., P. PIHERA, R. POLANSKÝ, P. PROSR a P. TRNKA. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vydání. Praha: Ben - technická literatura, 2008. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [16] VRATISLAV, Vratislav. TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY - MODERNÍ POLYMERNÍ MATERIÁLY. *Chemické listy*. 1997, č. 91, s. 6. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_01\\_23-29.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_01_23-29.pdf)
- [17] DROBNY, Jiri George. *Handbook of thermoplastic elastomers*. Norwich, NY: PDL(Plastics Design Library)/William Andrew Pub., c2007, 404 s. ISBN 08155154990-8155.
- [18] ELEKTRICKÉ KABELY. In: . EN CABLES, s.r.o. [online]. 2007 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.encables.cz/data/elektricke-kabely-obecne.pdf>
- [19] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [20] Cable Jacket Materials. TYCO ELECTRONICS. Raychem [online]. 12 - 04. 2004 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://raychem.te.com/documents/webservice/fetch.ashx?fileid=1319&docId=1130>
- [21] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠNUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [22] DuPont™ Neoprene polychloroprene. DUPONT. *Elastomers from DuPont* [online]. 2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.dupontelastomers.com/Products/Neoprene/neoprene.asp>
- [23] GILLEN, Kenneth T., Roger ASSINK, Robert BERNSTEIN a Mathew CELINA. Condition monitoring methods applied to degradation of chlorosulfonated polyethylene cable jacketing materials. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, roč. 91, č. 6, s. 1273-1288 [cit. 2012-04-16]. ISSN 01413910. DOI:10.1016/j. polymdegradstab. 2005.09.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391005004209>
- [24] CSMDatasheet: Chlorosulfonated polyethylene. WWW.DESIGNERDATA.NL. DesignerData [online]. 2011 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: [http://www.designerdata.nl/pdf\\_generator.php?material=64&subpag=3&pag=8&subject=2&PHPSESSID=c1c885a7d5497c6bce15f42b8bac93cd](http://www.designerdata.nl/pdf_generator.php?material=64&subpag=3&pag=8&subject=2&PHPSESSID=c1c885a7d5497c6bce15f42b8bac93cd)
- [25] MALÁČ, Jiří. *Gumárenské Technologie 2: Kaučuky* [online]. Zlín, 2010 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: [http://web.ft.utb.cz/cs/docs/GT2-Kau\\_uky.pdf](http://web.ft.utb.cz/cs/docs/GT2-Kau_uky.pdf). Skripta. UTB.
- [26] POWERS, W.F. (BUDDY). *The Basics of Power Cable*. Conference record [online]. New York, NY: IEEE, 1994, s. 8 [cit. 2012-04-16]. ISSN 0-7803-1766-1. Dostupné z:... <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=343441&tag=1>
- [27] *Electrical Power Wires*. GLOBALSPEC. GlobalSpec. Electronics [online]. 2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: [http://www.globalspec.com/SpecSearch/SearchForm/wire\\_connectors\\_interconnects/wire\\_cable/power\\_cables](http://www.globalspec.com/SpecSearch/SearchForm/wire_connectors_interconnects/wire_cable/power_cables)

- [28] LINHART, Igor. Jaké látky se uvolňují při spalování plastů?. Ekolist.cz [online]. 2002 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://ekolist.cz/cz/zelena-domacnost/dotazy-a-odpovedi/jake-latky-se-uvolnuji-pri-spalovani-plastu>
- [29] LINHART, Roman. Kabely a vodiče, kabelové soubory, spojovací a izolační materiál. 1. vyd. Praha: Merkur, 1988, 250 s.
- [30] Yoshino, K.; Ueda, A.; Demura, T.; Miyashita, Y.; Kurahashi, K.; Matsuda, Y.; , "Property of syndiotactic polypropylene and its application to insulation of electric power cable -property, manufacturing and characteristics," Properties and Applications of Dielectric Materials, 2003. Proceedings of the 7th International Conference on , vol.1, no., pp. 175- 178 vol.1, 1-5 June 2003, doi: 10.1109/ICPADM.2003.1218381, Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1218381&isnumber=27388>
- [31] COUSINS, Keith. Polymers for Wire and Cable: Changes Within the Industry. Shrewsbury: Rapra Technology, 2000. ISBN 1-85957-183-2.
- [32] KUČEROVÁ, Eva. Elektrotechnické materiály. 1. vydání. Plzeň: ZČU, 2002. ISBN 80-7082-940-0.
- [33] Properties of PTFE (Teflon ®) and Some Other Insulating Materials. Druflon [online]. 2010 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://www.druflon.com/ptfeprop.html>
- [34] DUPONT. Fluoropolymer Comparison: Typical Properties [online]. 2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: [http://www2.dupont.com/Teflon\\_Industrial/en\\_US/tech\\_info/techinfo\\_compare.html](http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/tech_info/techinfo_compare.html)
- [35] SLAUGHTER, R.J. a P.P. ORLOWSKI. Survey of present p.t.f.e.-dielectric cables: their manufacture and properties. Proceedings of the Institution of Electrical Engineers Part B, Radio and electronic engineering (including communication engineering) [online]. 1962, roč. 109, č. 22, s. - [cit. 2012-04-16]. ISSN 0369-8890. DOI: 10.1049/pi-b-2.1962.0103. Dostupné z: [http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs\\_all.jsp?arnumber=5244752&tag=1](http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=5244752&tag=1)
- [36] HENDERSON, A.M. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review. IEEE Electrical Insulation Magazine [online]. 1993, roč. 9, č. 1, s. 30-38 [cit. 2012-04-17]. ISSN 0883-7554. DOI: 10.1109/57.249923. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=249923>
- [37] CROSS, M.S, P.A CUSACK a P.R HORNSBY. Effects of tin additives on the flammability and smoke emission characteristics of halogen-free ethylene-vinyl acetate copolymer. Polymer Degradation and Stability [online]. 2003, roč. 79, č. 2, s. 309-318 [cit. 2012-04-17]. ISSN 01413910. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00294-X .. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139100200294X>
- [38] MITTAL, Vikas. Thermally stable and flame retardant polymer nanocomposites. New York: Cambridge University Press, 2011, 387 s. ISBN 05-211-9075-4.
- [39] ČSN EN 50266-2-3. *Společné zkušební metody pro kabely za podmínek požáru - Zkouška vertikálního šíření plamene na vertikálně namontovaných svazcích vodičů nebo kabelů - Část 2-3: Postupy - Kategorie B.* Praha: ČSN, 11.2001.
- [40] ČSN EN 50266-2-4. *Společné zkušební metody pro kabely za podmínek požáru - Zkouška vertikálního šíření plamene na vertikálně namontovaných svazcích vodičů nebo kabelů - Část 2-4: Postupy - Kategorie C.* Praha: ČSN, 11.2001.

- [41] IEC 60331-11 ed1.1 Consol. with am1. *Tests for electric cables under fire conditions - Circuit integrity - Part 11: Apparatus - Fire alone at a flame temperature of at least 750 °C*. Geneva: IEC, 2009-07-08. -21,
- [43] IEC 60331-21 ed1.0. *Tests for electric cables under fire conditions - Circuit integrity - Part 21: Procedures and requirements - Cables of rated voltage up to and including 0,6/1,0 kV*. Geneva: IEC, 1999-04-28.
- [42] IEC 60331-23 ed1.0. *Tests for electric cables under fire conditions - Circuit integrity - Part 23: Procedures and requirements - Electric data cables*. Geneva: IEC, 1999-04-23.
- [44] IEC 60331-25 ed1.0. *Tests for electric cables under fire conditions - Circuit integrity - Part 25: Procedures and requirements - Optical fibre cables*. Geneva: IEC, 1999-04-23.
- [45] Kabelovna Kabex, a. s. – kabely HFFR. Elektro [online]. 2010, roč. 2010, č. 10 [cit. 2012-04-17]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/pdfclick.php?id=42046>
- [46] POLANSKÝ, R., PROSR, P., PINKEROVÁ, M. Investigation of encapsulant material used in photovoltaic modules by thermal analyses. In *Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings*. Vienna: DAAAM International Vienna, 2011. s. 409-410. ISBN: 978-3-901509-83-4, ISSN: 1726-9679
- [47] KEMPE, M. D., G. J. JORGENSEN, K. M. TERWILLIGER, T. J. MCMAHON a KENNEDY. Ethylene-Vinyl Acetate Potential Problems for Photovoltaic Packaging. In: *4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-4)*. Waikoloa, Hawaii: National Renewable Energy Laboratory, 2006, s. 6. Dostupné z: <http://www.nrel.gov/docs/fy06osti/39915.pdf>
- [48] Informace. LUNA PLAST AS. MĚLNÍK. Luna Plast [online]. 2010 [cit. 2012-04-20]. Dostupné z: <http://www.lunaplast.cz/?lng=cz&page=strucne&chapter=1>
- [49] BAYLEY, J. NOVA CHEMICALS CORPORATION. SPE Polyolefins Conference 2005 Low Density and Linear Low Density Polyethylene Presentation. Painesville, Ohio, 2005.
- [50] AZOM™.COM PTY.LTD. Azom.com: The A to Z of Materials [online]. 2001 [cit. 2012-04-20]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=422>
- [51] SAN DIEGO PLASTICS, INC. POLYETHYLENE [online]. [cit. 2012-04-20]. Dostupné z: <http://www.sdplastics.com/polyeth.html>
- [52] KABEX A.S. Vnitřní předpisy a informační materiály. Holýšov.
- [53] HARMER, Alan. *Communications cabling: EC '97*. Washington, DC: Ohmsha, c1997, 412 s. ISBN 42-749-0168-8.
- [54] Polythene (polyethylene): Properties, Production & Uses. AUS-E-TUTE N.D. Chemistry Tutorial : Production, Properties & Uses of Polyethylene [online]. 2010 [cit. 2012-04-20]. Dostupné z: <http://www.usetute.com.au/polythen.html>
- [55] MORSHEDIAN, Jalil a Pegah Mohammad HOSEINPOUR. Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review. *Iranian Polymer Journal*. 2009, roč. 18, č. 2, s. 103-128. Dostupné z: <http://ebookbrowse.com/ipj-2009-02-3927-pdf-d4836384549>
- [56] PALMLÖF, Magnus. Crosslinking of ethylene copolymers [online]. Göteborg: Chalmers tekniska högsk, 1999 [cit. 2012-04-20]. ISBN 91-719-7835-6. Dostupné z: <http://libris.kb.se/bib/7621419;jsessionid=1625BB50EC6FCD249EBF880EC844724B>.

- [57] ČSN EN ISO 899-2. *Plasty - Stanovení krípodového chování - Část 2: Kríp v ohybu při tříbodovém zatížení*. Praha: ČSN, 1.2004.
- [58] ČSN EN 50399. *Zkušební metody kabelů v podmínkách požáru - Měření uvolněného tepla a kouře na kabelech v průběhu zkoušky šíření plamene - Zkušební zařízení, postupy a výsledky*. Praha: ČSN, 1.2012.
- [59] IEC 60332-3-10 ed1.1 Consol. with am1. *Tests on electric and optical fibre cables under fire conditions - Part 3-10: Test for vertical flame spread of vertically-mounted bunched wires or cables - Apparatus*. Geneva: IEC, 2009-02-11.
- [60] IEC 60754-1 ed3.0. *Test on gases evolved during combustion of materials from cables - Part 1: Determination of the halogen acid gas content*. Geneva: IEC, 2009-02-11.
- [61] IEC 60754-2 ed2.0. *Test on gases evolved during combustion of materials from cables - Part 2: Determination of acidity (by pH measurement) and conductivity*. Geneva: IEC, 2011-11-17.
- [62] IEC 61034-1 ed3.0. *Measurement of smoke density of cables burning under defined conditions - Part 1: Test apparatus*. Geneva: IEC, 2005-04-20.
- [63] WADOWYCZYN, Michal. LAPP GROUP jako dodavatel kabelů pro energetiku? Ano, jistě!. *Elektro* [online]. 2008, roč. 2008, č. 7 [cit. 2012-04-20]. Dostupné z: [http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=3747](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=3747)
- [64] KHONAKDAR, H. A., S. H. JAFARI, M. TAHERI, U. WAGENKNECHT, D. JEHNICHEN a L. HÄUSSLER. Thermal and wide angle X-ray analysis of chemically and radiation-crosslinked low and high density polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006-05-15, roč. 100, č. 4, s. 3264-3271 [cit. 2012-04-21]. ISSN 0021-8995. DOI: 10.1002/app.23073. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.23073>
- [65] PEACOCK, Andrew J. *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*. New York: Marcel Dekker, c2000, 534 s. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 57. ISBN 08-247-9546-6.
- [66] CHODÁK, I. Properties of crosslinked polyolefin-based materials. *Progress in Polymer Science* [online]. 1995, roč. 1995, č. 20, s. 1165-1199 [cit. 2012-04-21].
- [67] SMEDBERG, A., T. HJERTBERG a B. GUSTAFSSON. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene. *Polymer* [online]. 1997, roč. 38, č. 16 [cit. 2012-04-21]. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00994-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386196009949>
- [68] GAU, Y., M. KEOGH a J., R. LEECH. *Process for crosslinking thermoplastic silane polymers* [patent]. U.S. Patent. U.S. Patent, 5367030. Uděleno 22.11.1994. Dostupné z: <http://www.patentstorm.us/patents/5367030/fulltext.html>
- [69] DROBNY, Jiri, George. *Polymers for electricity and electronics: materials, properties, and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012. ISBN 978-047-0455-531.
- [70] BOČEK, J., L. MATĚJKA, V. MENTLÍK, P. TRNKA a M. ŠLOUF. Electrical and thermomechanical properties of epoxy-POSS nanocomposites. *European Polymer Journal* [online]. 2011, roč. 47, č. 5, s. 861-872 [cit. 2012-05-04]. ISSN 00143057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.02.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305711000760>

- [71] PAPE, Peter G. Moisture crosslinking process for foamed polymers. *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 2004, roč. 6, č. 1, s. 49-52 [cit. 2012-04-22]. DOI: 10.1002/vnl.10222. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/vnl.10222>
- [72] MEVERDEN, Craig C. a Robert L. SILVERMAN. QUANTUM CHEMICAL CORPORATION. *Filled hydrolyzable copolymer compositions resistant to premature crosslinking* [patent]. USA. U.S. Patent, 5312861. Uděleno 18.5.1992. Zapsáno 17.5.1994. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US5312861>
- [73] FABRIS, Felipe W, Fernanda C STEDILE, Raquel S MAULER a Sônia M.B NACHTIGALL. Free radical modification of LDPE with vinyltriethoxysilane. *European Polymer Journal* [online]. 2004, roč. 40, č. 6, s. 1119-1126 [cit. 2012-04-22]. ISSN 00143057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.01.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305704000138>
- [74] HJERTBERG, T., M. PALMLÖF a B.-Å. SULTAN. Chemical reactions in crosslinking of copolymers of ethylene and vinyltrimethoxy silane. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1991, roč. 42, č. 5, s. 1185-1192 [cit. 2012-04-22]. ISSN 00218995. DOI: 10.1002/app.1991.070420503. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1991.070420503>
- [75] SENGUPTA, Saurav S. a J. Scott PARENT. Comparative analysis of radical-mediated polyethylene modifications: Vinyltriethoxysilane versus mercaptopropyltriethoxysilane addition. *Polymer Engineering* [online]. 2006, roč. 46, č. 4, s. 480-485 [cit. 2012-04-22]. ISSN 0032-3888. DOI: 10.1002/pen.20500. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20500>
- [76] HENCH, L a Donald R ULRICH. *Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites*. New York: Wiley, c1984, 564 s. ISBN 04-718-9669-1.
- [77] BRINKER, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1988, roč. 100, 1-3, s. 31-50 [cit. 2012-04-22]. ISSN 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90005-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309388900051>
- [78] SAKKA, Sumio. *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2005. ISBN 97814020796893.
- [79] SHIEH, Yeong-Tarng a Te-Hui TSAI. Silane grafting reactions of low-density polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* [online]. 1998, roč. 69, č. 2, s. 255-261 [cit. 2012-04-22]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2<255::AID-APP. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980711\)69:2%3C255::AID-APP%3E3.0.CO;2-M/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2%3C255::AID-APP%3E3.0.CO;2-M/abstract)
- [80] ISHINO, Iwao, Akihiko OHNO a Tsutomu ISAKA. MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., Ltd. *A silane-crosslinkable copolymer composition comprising* [patent]. US Patent, 4689369. Uděleno Feb 5, 1986. Zapsáno Aug 25, 1987. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US4689369>
- [81] KIKEL, V., A., V., S. OSIPCHIK a E., D. LEBEDEVA. Properties of Silanol-crosslinked Polyethylene for the Production of Cold and Hot Water Supply Pipes and Heating Pipes. *Journal: International Polymer Science and Technology* [online]. 2006, roč. 33, č. 7, T/49-52 [cit. 2012-04-23]. Dostupné z: <http://www.polymerjournals.com/default.asp?Page=111&JournalDownload=ON&JournalType=ipsat&JournalIssue=ipsat33-7&JournalID=99595&JIP=>

- [82] SpecialChem: Connect - inovate - accelerate. SPECIALCHEM S.A. *Trigger Crosslinking at Desired Time* [online]. 2012 [cit. 2012-04-23]. Dostupné z: <http://www.specialchem4polymers.com/tc/silane-crosslinking-agents/index.aspx?id=trigger>
- [83] PALMLÖF, M. a T. HJERTBERG. Catalysis of the crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers using carboxylic acids and DBTDL. *J. Appl. Polym. Sci.* [online]. 1999, roč. 72, č. 4, s. 521-528 [cit. 2012-04-23]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990425)72:4<521::AID-APP. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990425\)72:4%3C521::AID-APP%3E3.0.CO;2-V/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19990425)72:4%3C521::AID-APP%3E3.0.CO;2-V/abstract)
- [84] ASTM F876 - 10e1. *ASTM F876 - 10e1 Standard Specification for Crosslinked Polyethylene (PEX) Tubing*. West Conshohocken: ASTM International, 2010. Dostupné z: 10.1520/F0876-10E01
- [85] TAMBOLI, S.M., S.T. MHASKE a D.D. KALE. Crosslinked polyethylene. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2004, roč. 11, č. 1, s. 853-864. Dostupné z: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/9558/1/IJCT%2011\(6\)%20853-864.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/9558/1/IJCT%2011(6)%20853-864.pdf)
- [86] SIRISINHA, Kalyanee a Sirinya CHIMDIST. Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials. *Polymer Testing* [online]. 2006, roč. 25, č. 4, s. 518-526 [cit. 2012-04-24]. ISSN 01429418. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2006.01.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014294180600047X>
- [87] SIRISINHA, Kalyanee a Walailuck KAMPHUNTHONG. Rheological analysis as a means for determining the silane crosslink network structure and content in crosslinked polymer composites. *Polymer Testing* [online]. 2009, roč. 28, č. 6, s. 636-641 [cit. 2012-04-24]. ISSN 01429418. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2009.05.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941809000828>
- [88] ASTM D2647 - 10. *ASTM D2647 - 10 Standard Specification for Crosslinkable Ethylene Plastics*. West Conshohocken: ASTM International, 2010. DOI: 10.1520/F0876-10E01
- [89] ASTM D 2765 - 11. *Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2006.
- [90] POOK, J. PIPOLINE. *STANDARD TEST METHODS Gel Content Determination Of Crosslinked EVA: Referenced Document : ASTM D2765 - 01 (2006)*. TPIPL, 2008. Dostupné z: <http://www.tpipolene.co.th/Document/allseason/standard%20test%20method%20gel%20content%20determination%20of%20crosslinked%20eva.pdf>
- [91] ČSN EN 579. *Plastové potrubní systémy - Trubky ze síťovaného polyethylénu (PE-X) - Stanovení stupně zesíťování extrakční metodou*. Plasy: Český Normalizační Institut, 2/1996.
- [92] Gelová permeační chromatografie. TOMANDL, Josef. MEFANET. *WikiSkripta: Projekt sítě lékařských fakult MEFANET* [online]. 2009 [cit. 2012-04-29]. Dostupné z: [http://www.wikiskripta.eu/index.php/Gelov%C3%A1\\_chromatografie](http://www.wikiskripta.eu/index.php/Gelov%C3%A1_chromatografie)



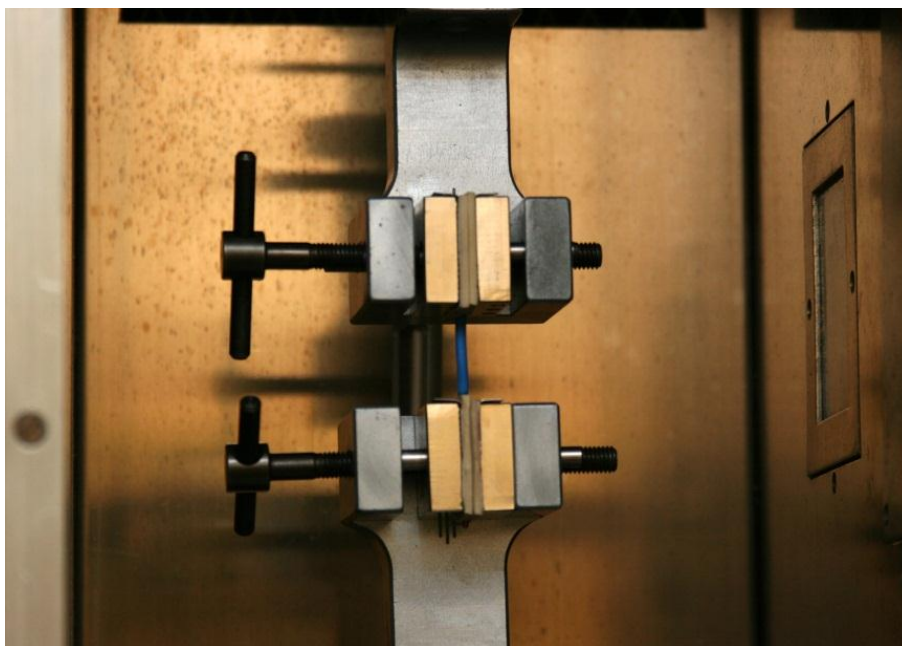
- [93] AGEDDE, U.W. Molecular structure of crosslinked polyethylene as revealed by  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance and infra-red spectroscopy and gel permeation chromatography. *Polymer* [online]. 1986, roč. 27, č. 2, s. 269-274 [cit. 2012-04-29]. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/0032-3861(86)90339-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386186903393>
- [94] GEDDE, U. W. a M. IFWARSON. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. *Polymer Engineering and Science* [online]. 1990, roč. 30, č. 4, s. 202-210 [cit. 2012-04-29]. ISSN 0032-3888. DOI: 10.1002/pen.760300403. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760300403>
- [95] IEC 60811-2-1. *Insulating and sheathing materials of electric and optical cables - Common test methods - Part 2-1: Methods specific to elastomeric compounds - Ozone resistance, hot set and mineral oil immersion tests*. ed2.0. Geneva: IEC, 1998-04-15. Dostupné z: <http://webstore.iec.ch/webstore/webstore.nsf/standards/IEC%2060811-2-1!opendocument>
- [96] ČSN EN 60811-2-1. *Všeobecné zkušební metody izolačních a pláštových materiálů elektrických a optických kabelů - Část 2-1: Specifické metody pro elastomerové směsi - Zkouška odolnosti vůči ozónu, poměrné prodloužení při tepelném a mechanickém zatížení a zkouška ponořením do minerálního oleje*. Praha: ČSN, 8.1999. Dostupné z: <http://csnonline.unmz.cz/>
- [97] KHONAKDAR, H.A., J. MORSHEDIAN, U. WAGENKNECHT a S.H. JAFARI. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer* [online]. 2003, roč. 44, č. 15, s. 4301-4309 [cit. 2012-04-29]. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00363-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610300363X>
- [98] ČSN EN 60811-1-1. *Všeobecné zkušební metody izolačních a pláštových materiálů elektrických kabelů - Část 1: Metody pro všeobecné použití - Oddíl 1: Měření tloušťek a vnějších rozměrů - Zkoušky pro stanovení mechanických vlastností*. Praha: ČSN, 7.1997. Dostupné z: <http://csnonline.unmz.cz/>
- [99] RAO, C a J GOPALAKRISHNAN. *New directions in solid state chemistry*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, c1997, 549 s. ISBN 05-214-9907-0.
- [100] CAREY, Francis A a Robert M GIULIANO. *Organic chemistry*. 8th ed. /. New York: McGraw-Hill, c2011. ISBN 00-773-5477-X.
- [101] GRIFFITHS, Peter R a James A DE HASETH. *Fourier transform infrared spectrometry*. 2nd ed. Hoboken: John Wiley, 2007, 529 s. ISBN 978-0-471-19404-0.
- [102] PALMLÖF, M., T. HJERTBERG a B.-Å. SULTAN. Crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers at processing temperatures. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1991, roč. 42, č. 5, s. 1193-1203 [cit. 2012-04-26]. ISSN 00218995. DOI: 10.1002/app.1991.070420504. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1991.070420504>
- [103] SOCRATES, George. *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 2nd Ed. Chichester: John Wiley and Sons, 1994, 249 s. ISBN 04-719-4230-8.
- [104] STOKLASA, K. UTB. *Makromolekulární chemie I.: skripta*. Zlín, 2005

- [105] ASTM D1603 - 11. *ASTM D1603 - 11 Standard Test Method for Carbon Black Content in Olefin Plastics*. West Conshohocken: ASTM International, 2010. DOI: 10.1520/D1603-11
- [106] ASTM D297 - 93(2006). *ASTM D297 - 93(2006) Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis*. West Conshohocken: ASTM International, 2006  
Dostupné z: <http://www.astm.org/Standards/D297.htm>
- [107] ISO 10147:1994. *Pipes and fittings made of crosslinked polyethylene (PE-X) - Estimation of the degree of crosslinking by determination of the gel content*. Geneva: IEC, 1994. Dostupné z: <http://www.astm.org/Standards/D297.htm>
- [108] KHONAKDAR, H. A., S. H. JAFARI a R. HÄSSLER. Glass-transition-temperature depression in chemically crosslinked low-density polyethylene and high-density polyethylene and their blends with ethylene vinyl acetate copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2007-05-05, roč. 104, č. 3, s. 1654-1660 [cit. 2012-05-03]. ISSN 00218995. DOI: 10.1002/app.25790. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.25790>
- [109] CORRALES, T., M.M. VILLAVIEJA, C. PEINADO a P. BOSCH.  $\beta$ - and  $\gamma$ -relaxations of low density polyethylene: Study by fluorescent probes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2006, roč. 182, č. 1 [cit. 2012-04-30]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.03.031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S101060300600030X>
- [110] POLANSKÝ, Radek. Termické analýzy síťovaného polyetyleny. *AEEE* [online]. 9/2007, vol 6, č. 3 [cit. 2012-05-03]. Dostupné z: <http://advances.utc.sk/index.php/AEEE/article/view/173/185>
- [111] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Základní principy*. Praha: ČSN, 8.1997.
- [112] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. Praha: ČSN, 4.1998.
- [113] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>
- [114] DROZD, Zdeněk. Plastická deformace polykrystalů. *FyzWeb* [online]. 2001 [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: <http://fyzweb.cuni.cz/knihovna/deformace/index.htm#12>
- [115] IEC 60811-1-2. *Common test methods for insulating and sheathing materials of electric cables – Part 1-2: Methods for general application – Thermal ageing methods*. First edition. Geneva: IEC, 1985.
- [116] ASTM E1640 – 04. *ASTM E1640-04 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis*. West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA: ASTM International, 2004. DOI: 10.1520/E1640-04.
- [117] FOREMAN, J., S. R. SAUERBRUNN a C. L. MARCOZZI. Thermal Analysis Review: Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis: TA082. In: *TA Instruments* [online]. 1997 [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: [http://www.tainstruments.com/main.aspx?n=2&id=181&main\\_id=348&siteid=11](http://www.tainstruments.com/main.aspx?n=2&id=181&main_id=348&siteid=11)

## Přílohy

Tab. P.1 Souhrn nashromážděných fyzikálních, mechanických a elektrických parametrů LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE, XLPE s odkazy na normované předpisy ASTM v originálním znění získané z [42-4] [48].

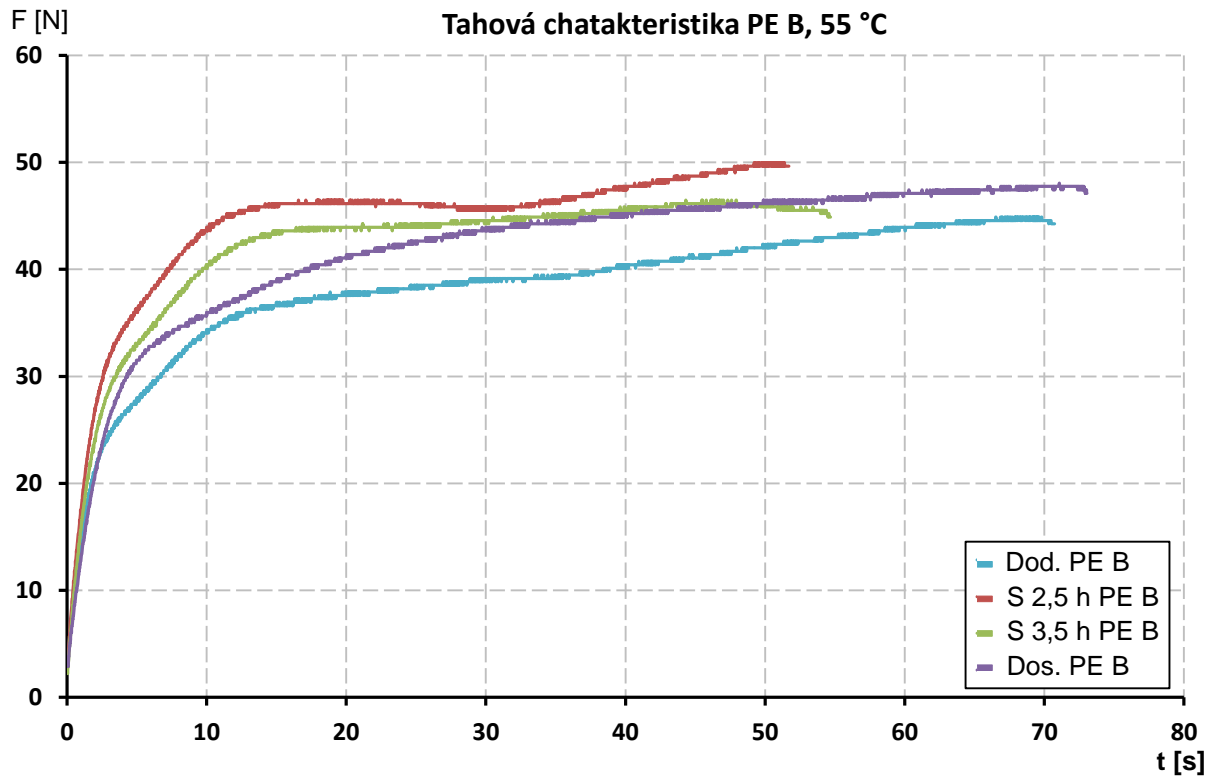
Property	ASTM	LDPE	LLDPE	MDPE	HDPE	UHMWPE	XLPE
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	D1505	0,92	0,92	0,94	0,945	0,96	0,93
Surface Hardness	D785	SD48	SD48	SD50	SD68	RR50	SD58
Tensile Strength [MPa]	D638	10	20	14	32	35	18
Flexural Modulus [GPa]	D790	0,25	0,35	0,5	1,25	0,5	0,6
Notched Izod [kJ/m]	D256	1,06	1,06	0,4	0,15	1,06	1,06
Linear Expansion [°C x 10 <sup>-5</sup> ]	D5033	20	20	18	12	13	20
Elongation at Break [%]	D5034	400	500	300	150	500	350
Strain at Yield [%]	D638	19	20	16	15	25	N/Y
Max. Operating Temp.[°C]	E595	50	50	50	55	55	90
Water Absorption [%]	D570	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Oxygen Index [%]	D2863	17	17	17	17	17	17
Flammability UL94	D3801	HB	HB	HB	HB	HB	HB
Volume Resistivity [log ohm.cm]	D257	16	16	16	17	18	16
Dielectric Strength [MV/m]	D4325	27	25	27	22	28	21
Dissipation Factor, 1kHz	D150	0,0003	0,0003	0,0006	0,0005	0,0002	0,0004
Dielectric Constant, 1kHz	D150	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,2
HDT @ 0.45 MPa [°C]	D648	50	45	62	75	69	60
HDT @ 1.80 MPa [°C]	D790	35	37	43	46	42	60
CLTE, Flow [cm/cm/°C]	D696	0,00023	0,00020	0,00028	0,00022	0,050	0,00019
Melt Mass Flow Rate [g/10 min]	D1238	0,12 - 10	0,10- 4.0	0,040 – 6,8	0,020 – 9,0	0,10 – 0,69	0,32 – 2,2
Melting Temp. Range [°C]	D7138	220- 260	220 - 260	220 - 260	220 - 310	N/Y	150 - 170
Mould Shrinkage [%]	D955	3	3	3,5	3	N/Y	3
Mould Temp. Range [°C]	D648	20 - 40	20 - 60	20 - 60	30 - 70	N/Y	20 - 80



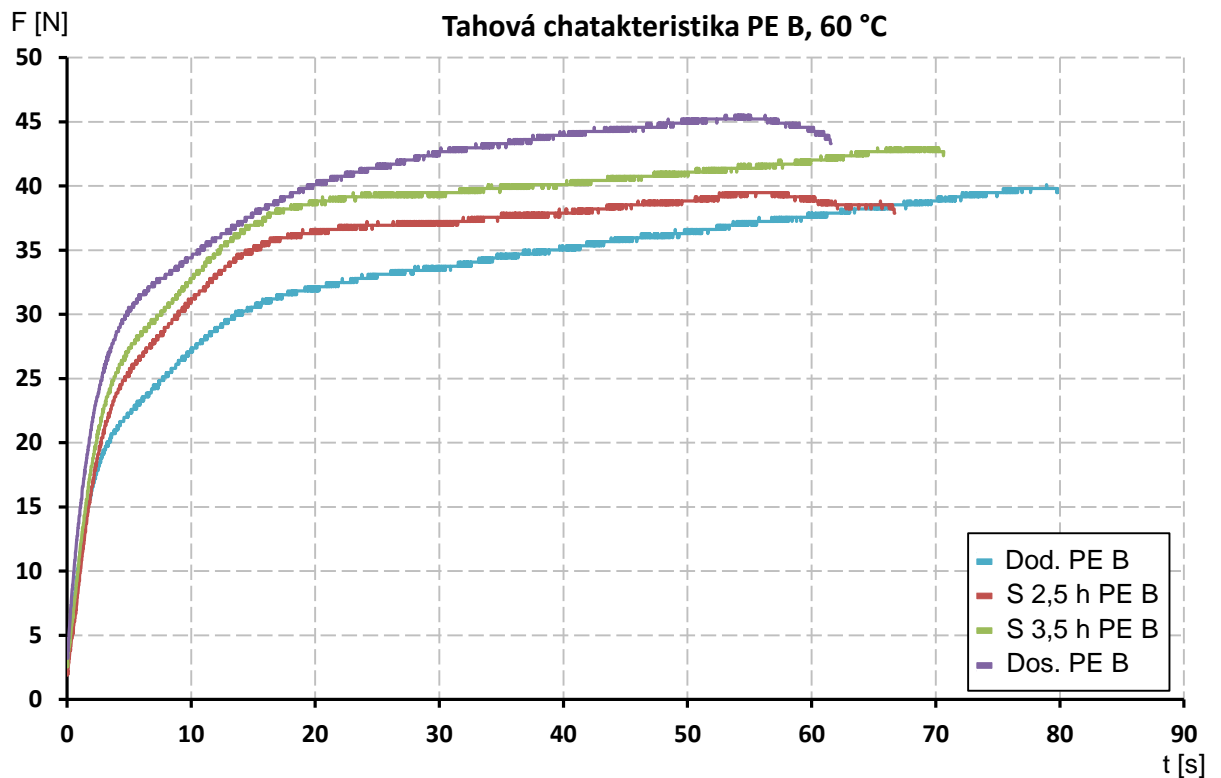
*Obr. P.1 Uchycení zkušebního tělíska v teplotní komoře, která byla upevněna na zkušební trhačku LabTest 3.100 Toto tělísko rozměrově odpovídá zkušebnímu tělesu 5B dle normy ČSN ISO 60811-1-1.*



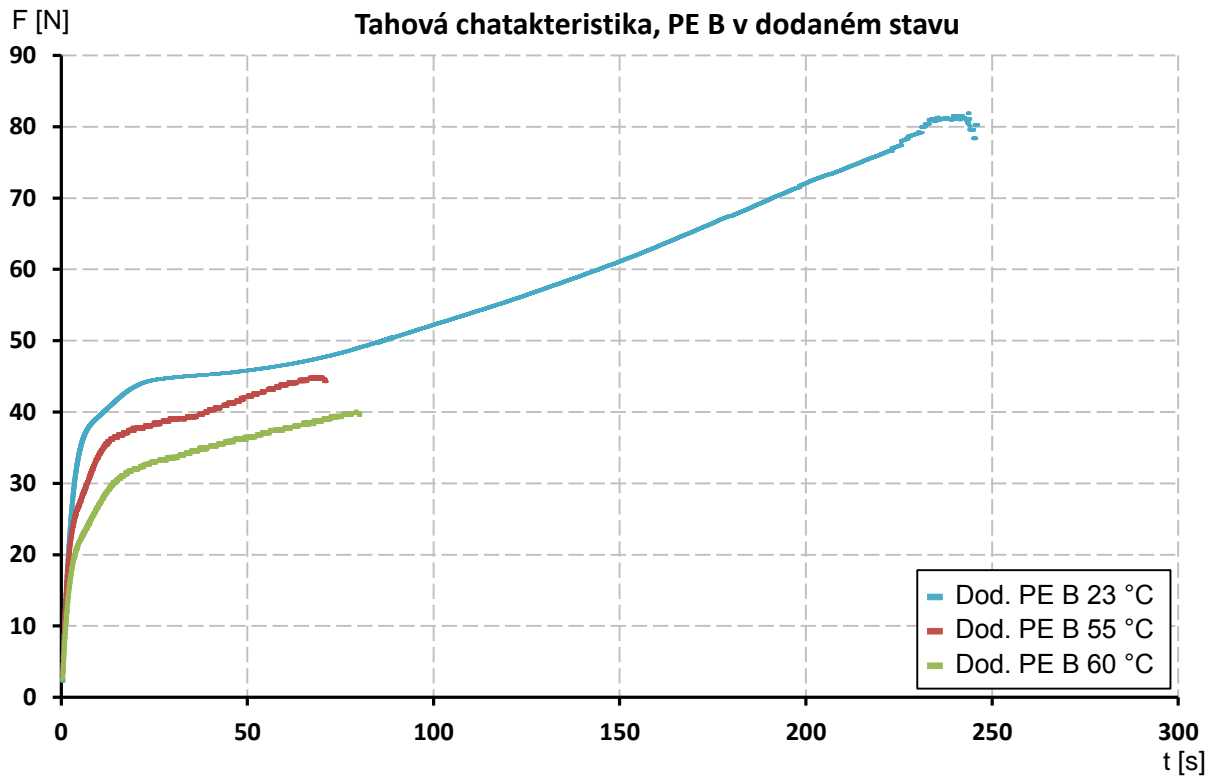
*Obr. P.2 FTIR spektrometr Thermo Scientific Nicolet 380.*



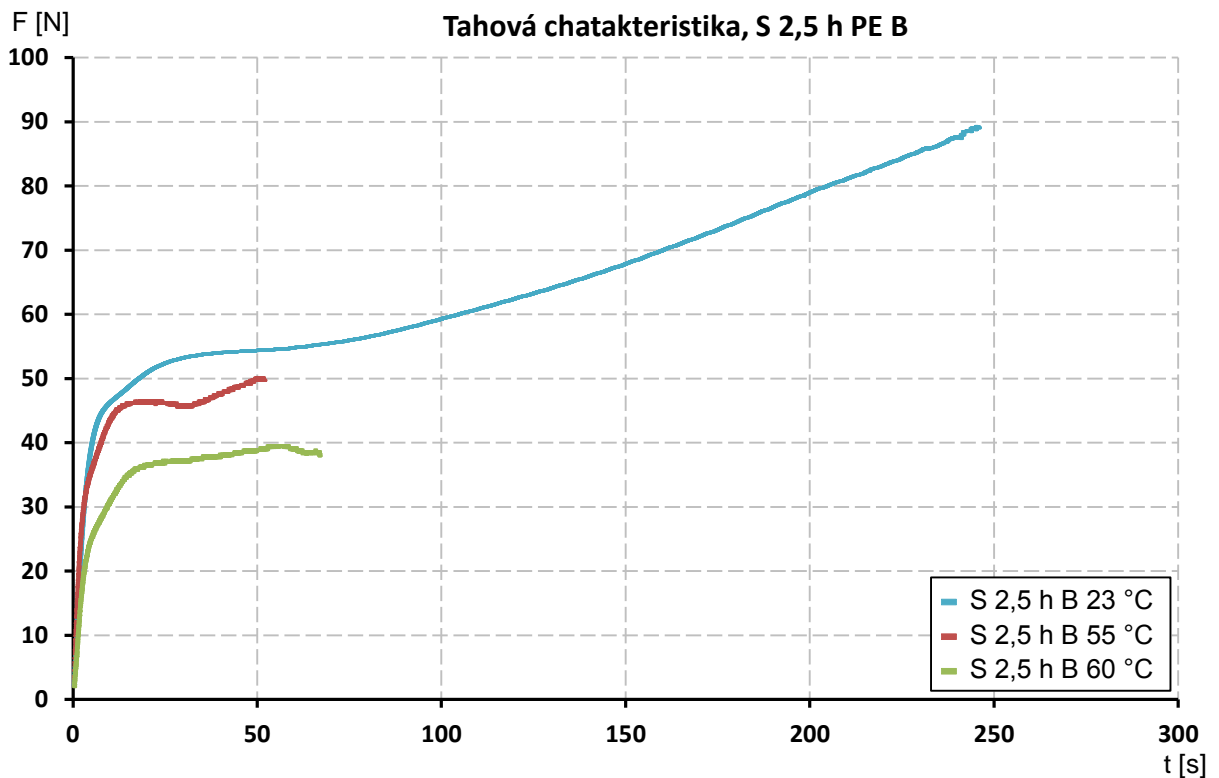
Obr. P.3 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) skupiny vzorků PE B při teplotě 55 °C. „Roztřesenost“ průběhů je způsobena teplotní komorou.



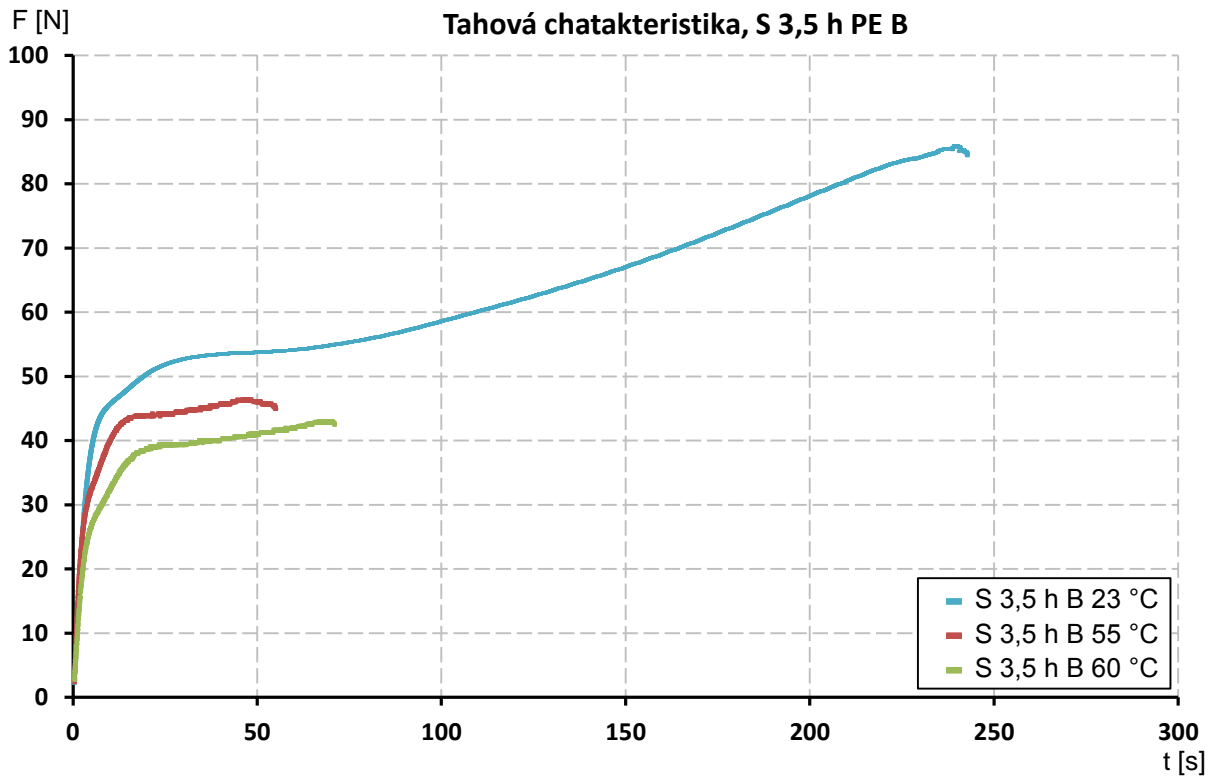
Obr. P.4 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) skupiny vzorků PE B při teplotě 60 °C.



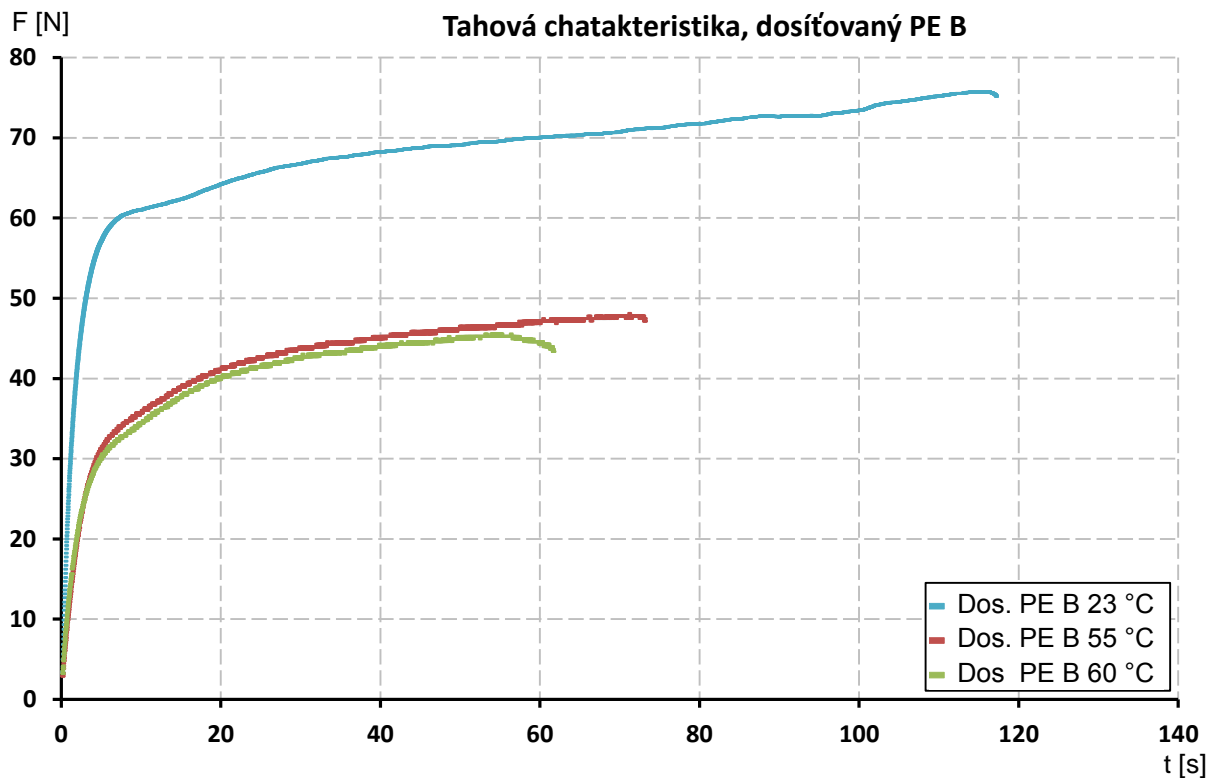
Obr. P.5 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) se zaměřením na vzorek PE B v dodaném stavu a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



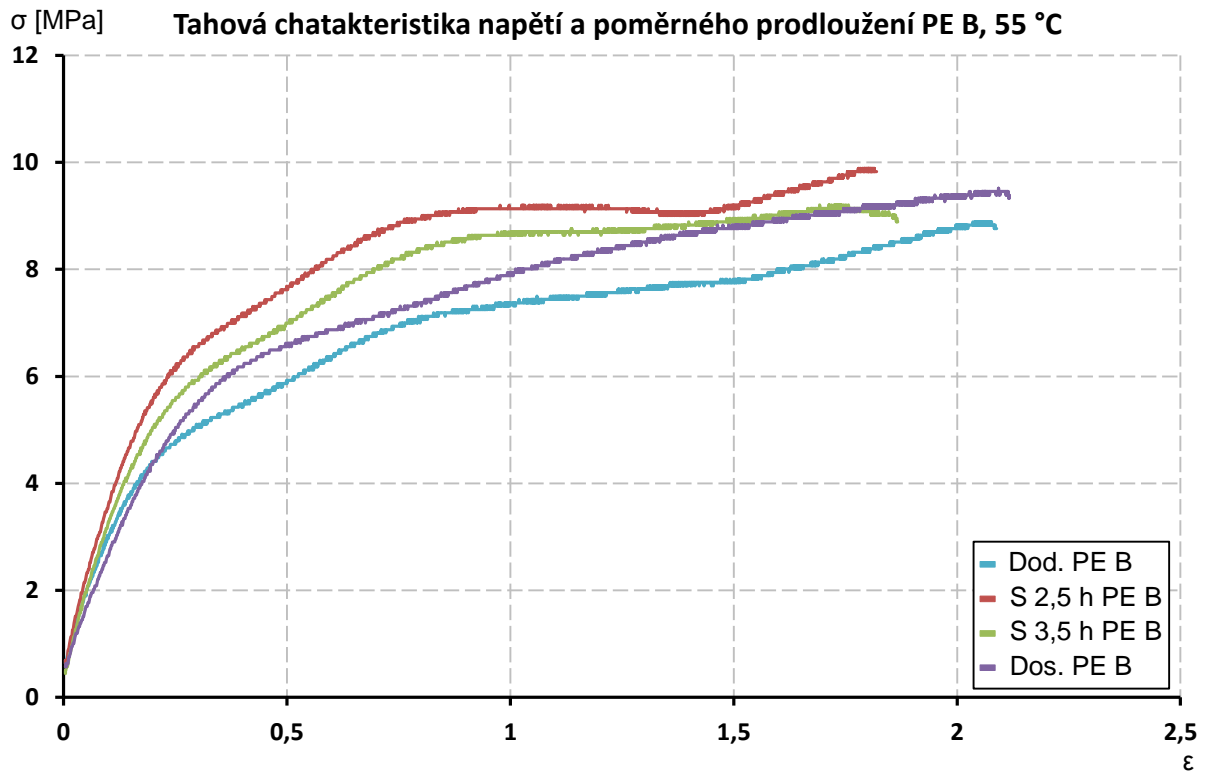
Obr. P.6 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) se zaměřením na vzorek S 2,5 h PE B a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



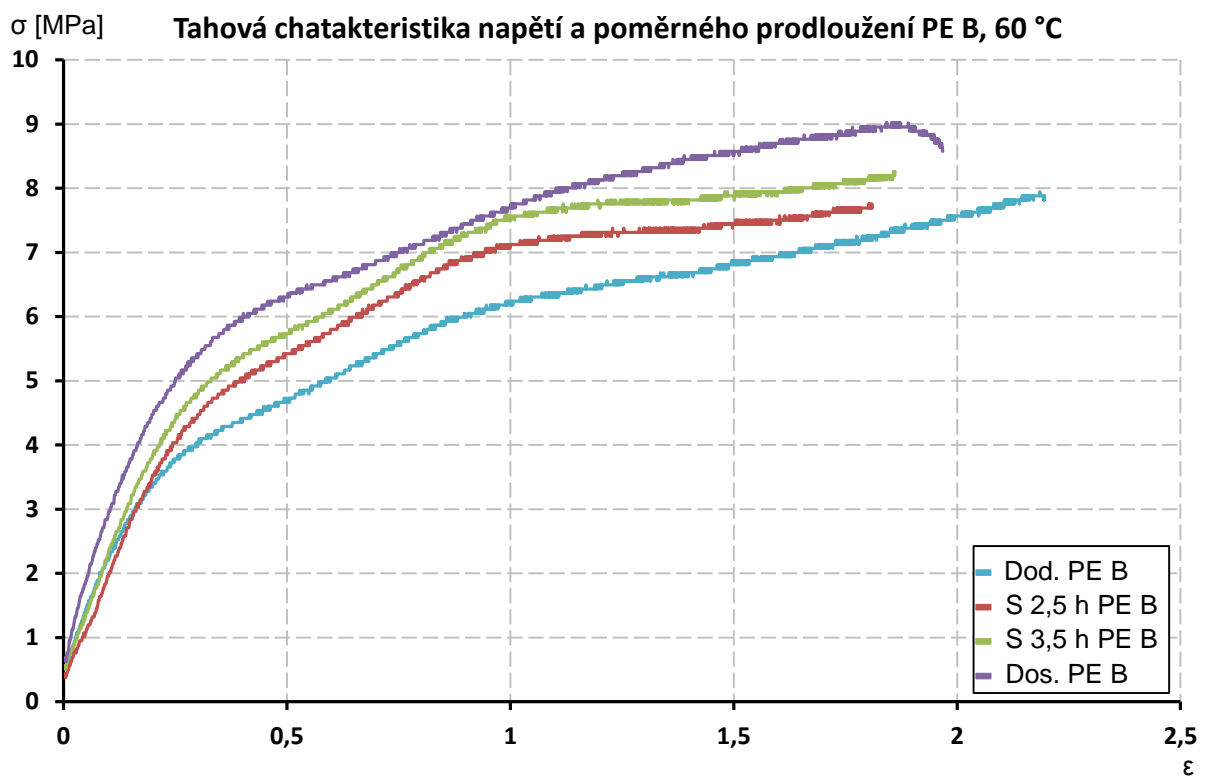
Obr. P.7 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) se zaměřením na vzorek S 3,5 h PE B a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



Obr. P.8 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) se zaměřením na dosíťovaný PE B vzorek a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.

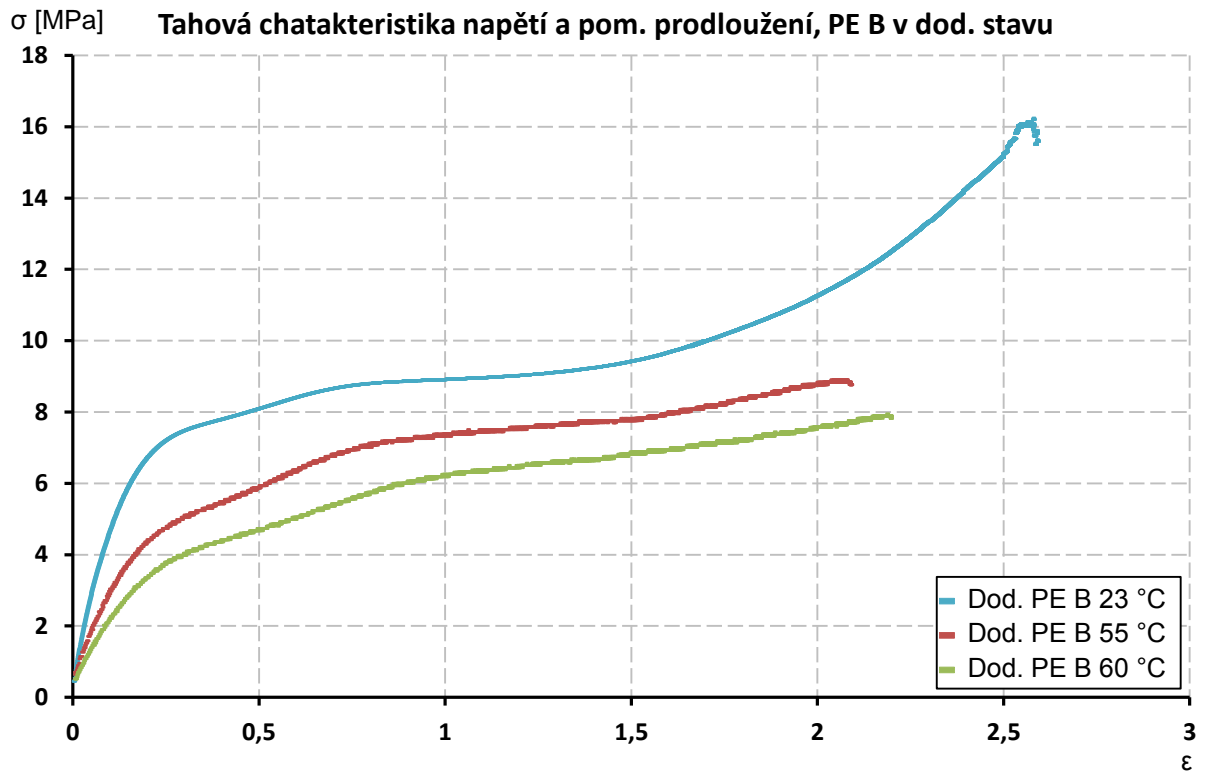


Obr. P.9 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků PE B při teplotě 55 °C.

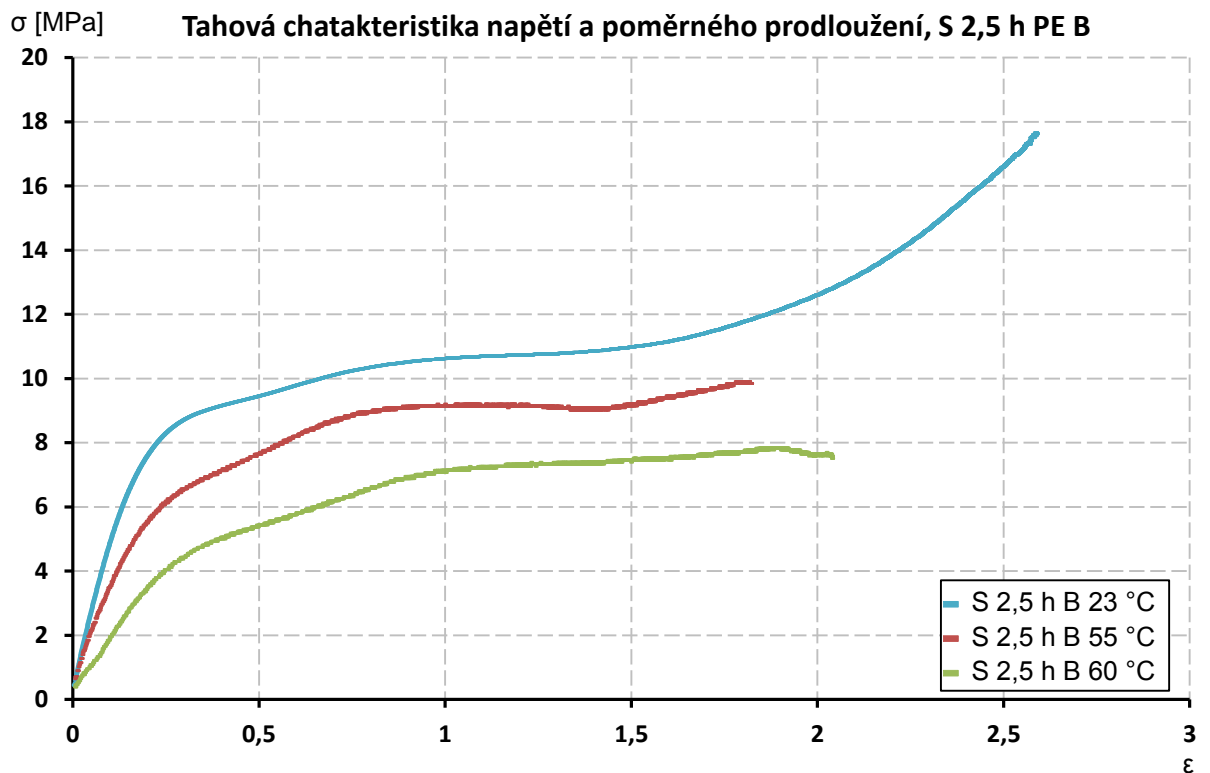


Obr. P.10 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků PE B při teplotě 60 °C.

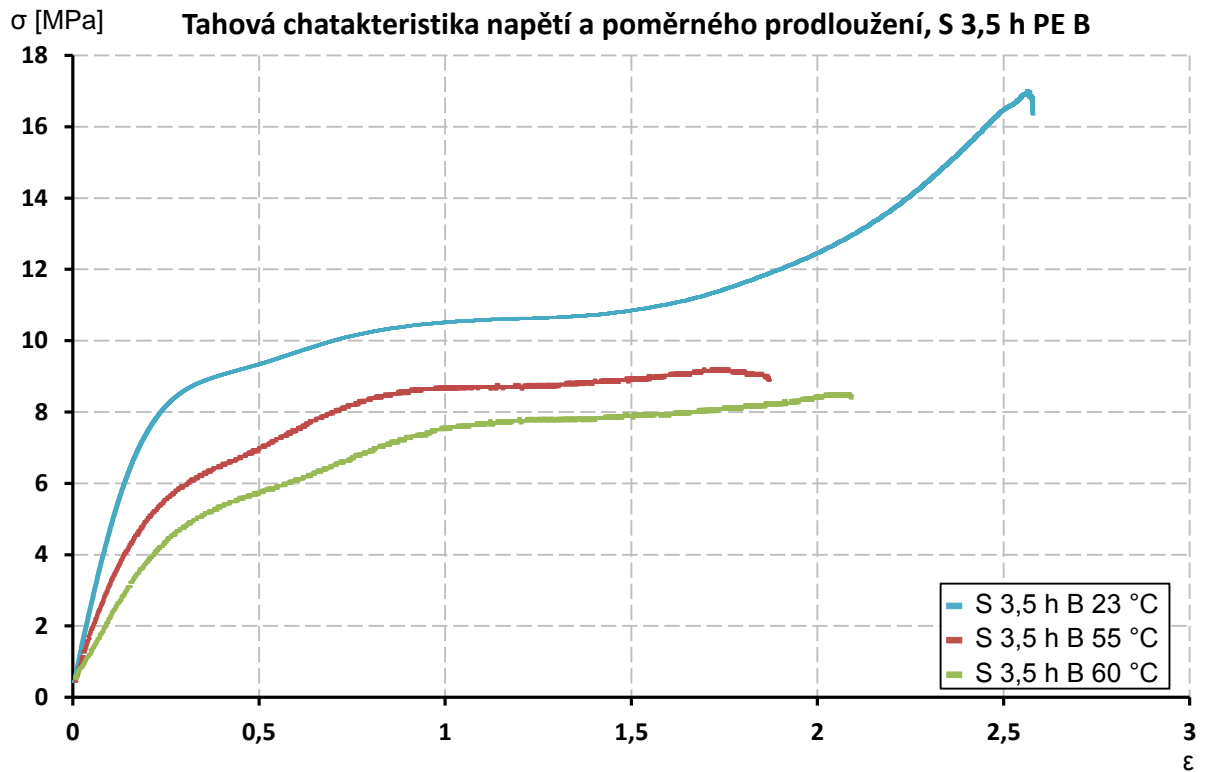




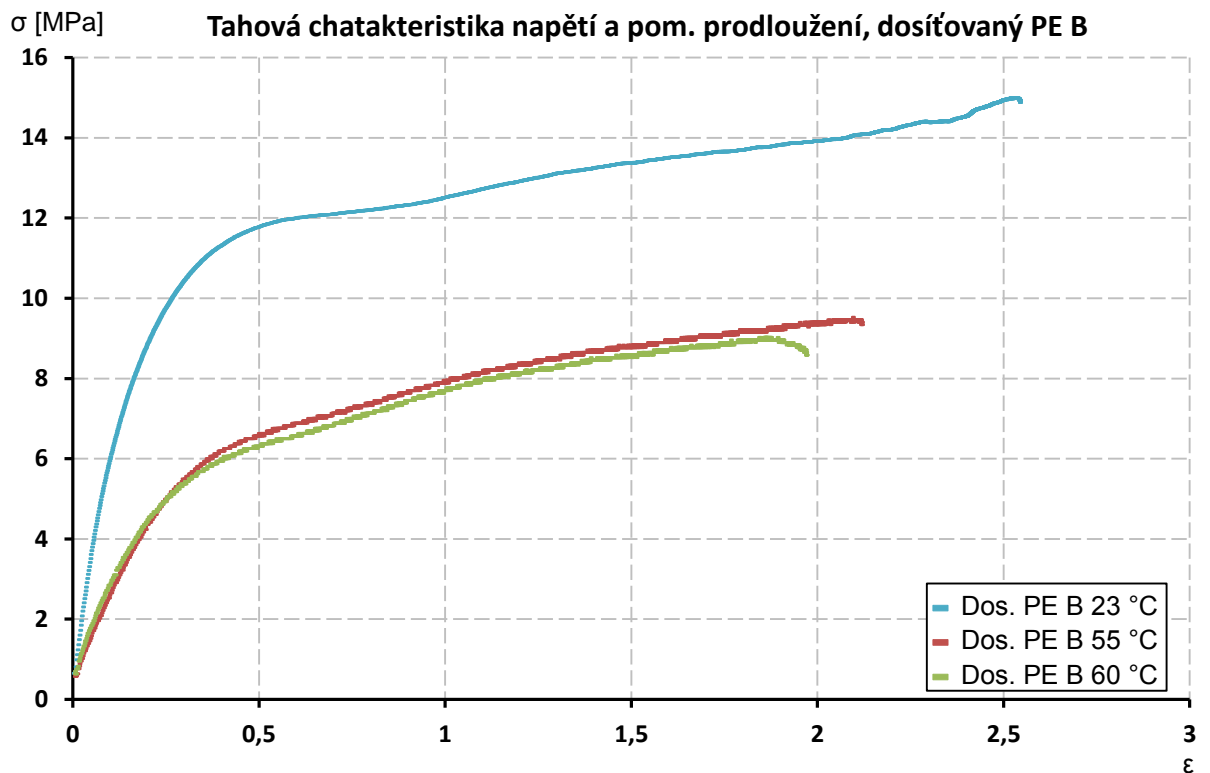
Obr. P.11 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na vzorek PE B v dodaném stavu a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



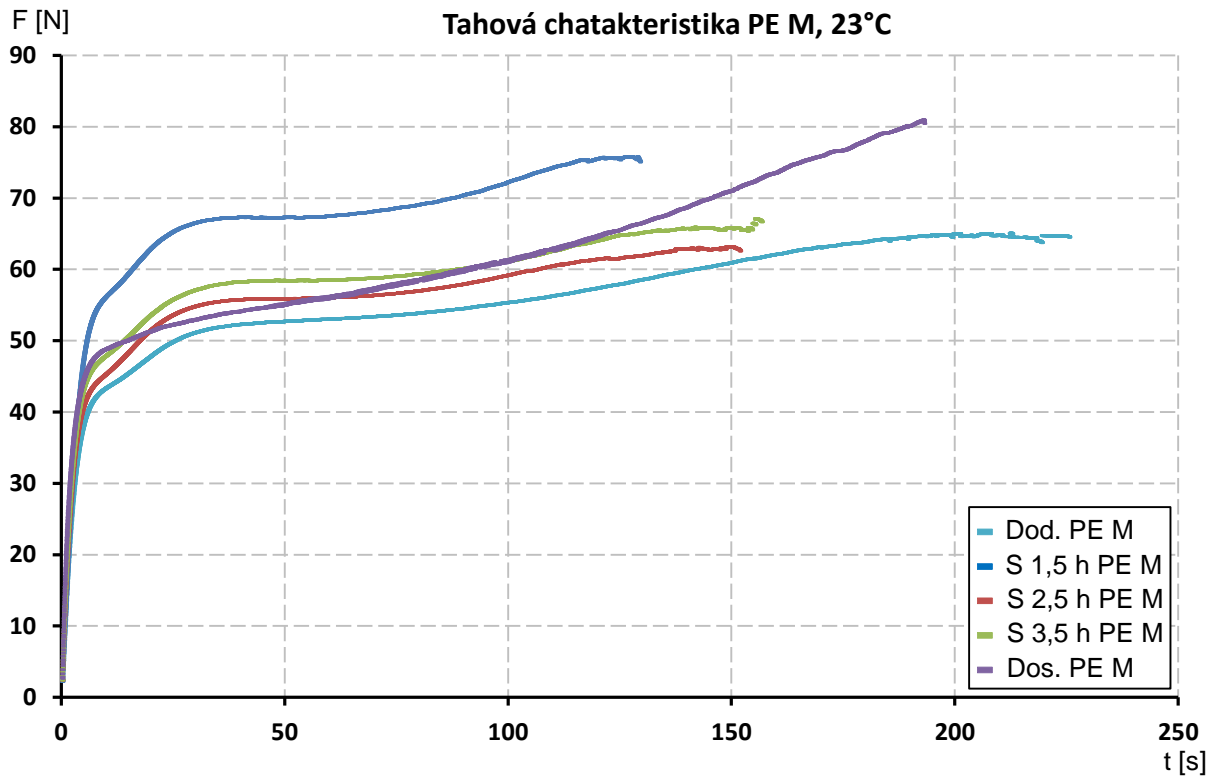
Obr. P.12 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na vzorek S 2,5 PE B a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



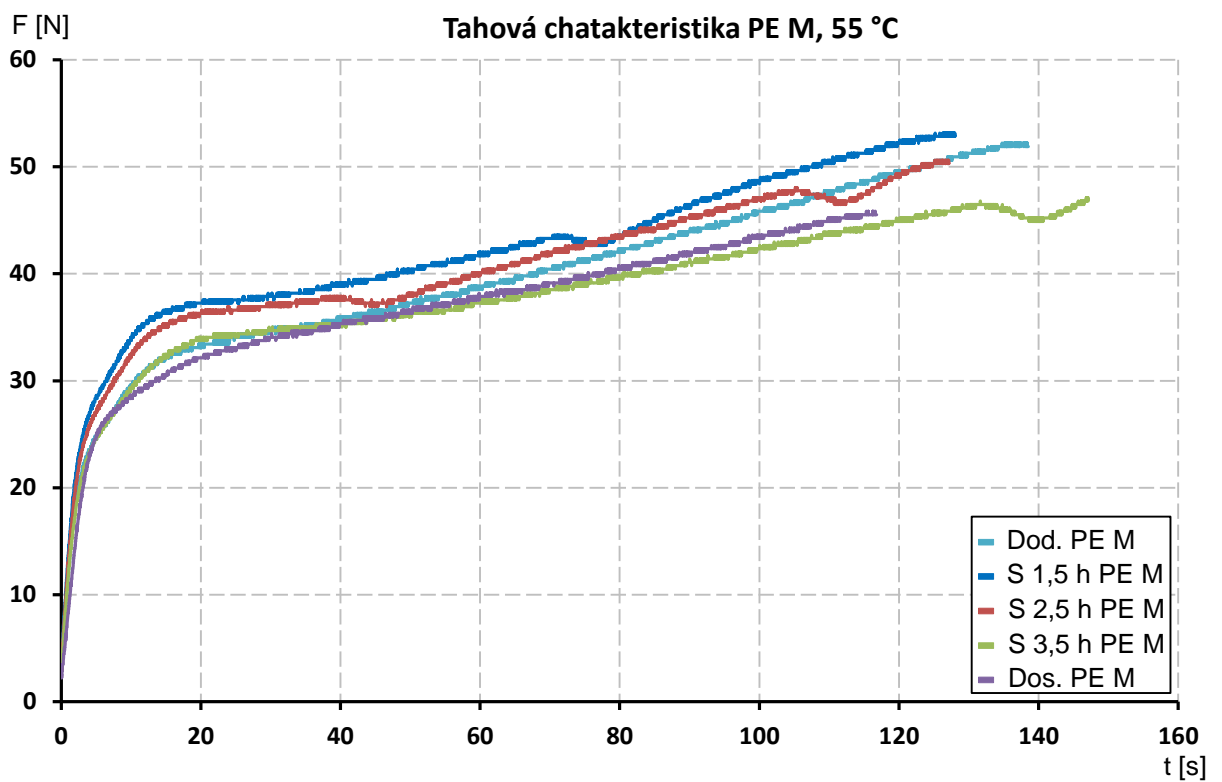
Obr. P.13 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na vzorek S 3,5 PE B a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



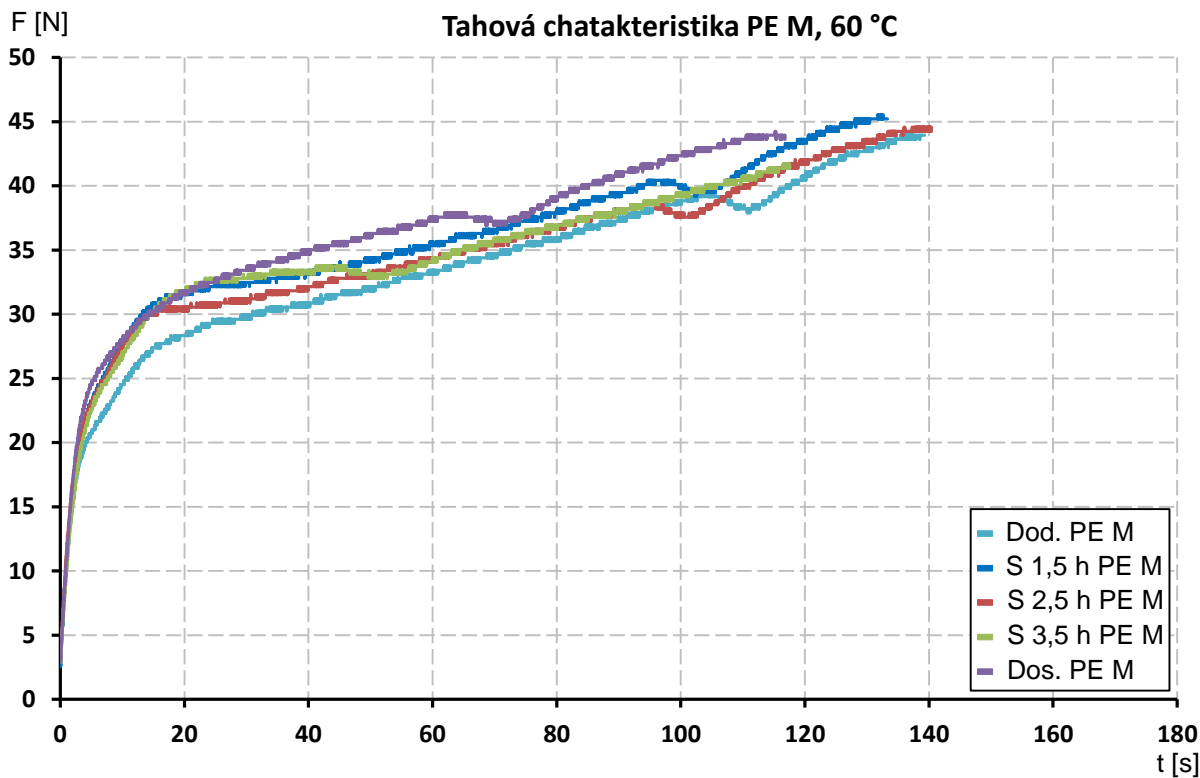
Obr. P.14 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na dosíťovaný vzorek PE B a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



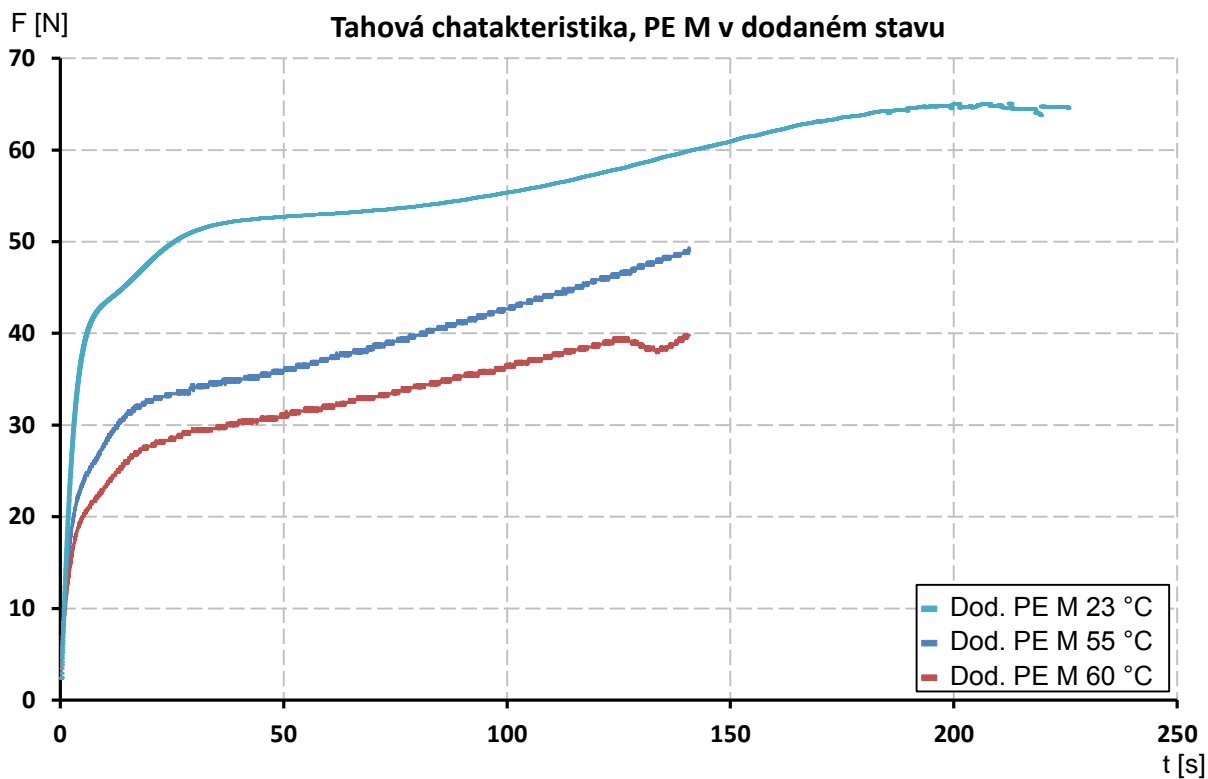
Obr. P.15 Tahová charakteristika (t - F) skupiny vzorků PE M při teplotě 23 °C



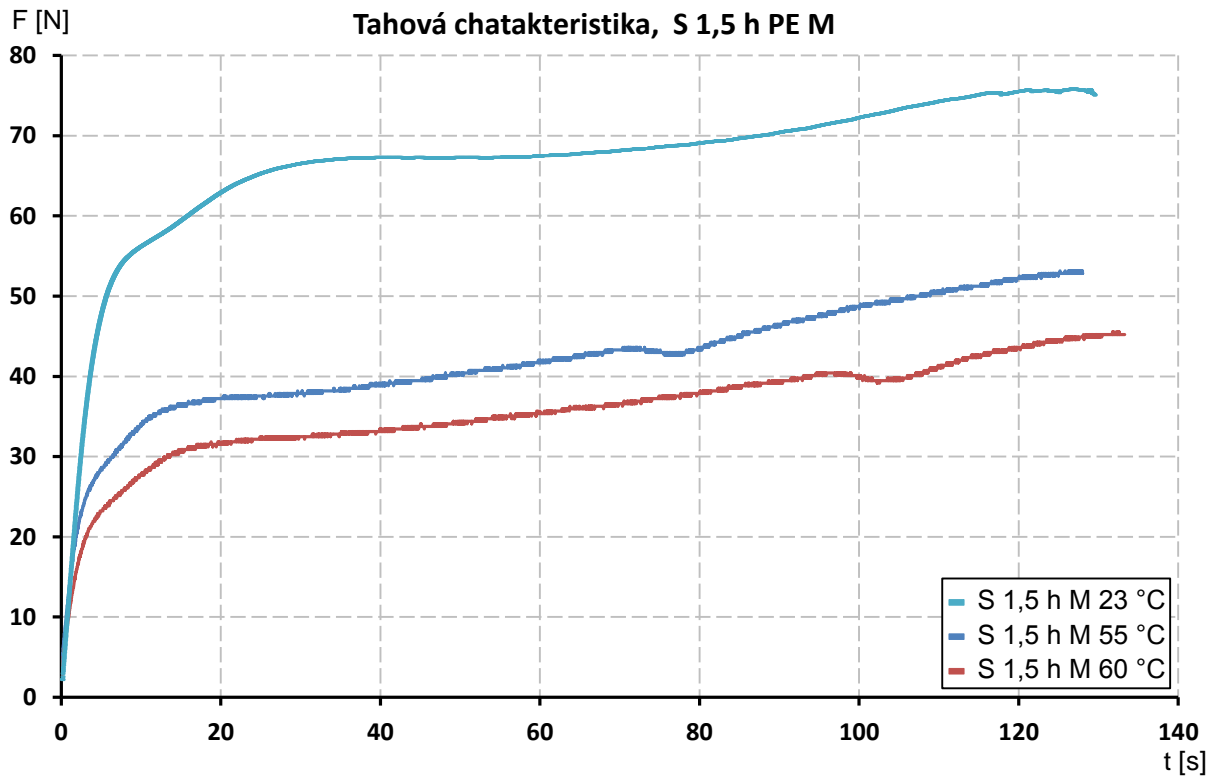
Obr. P.16 Tahová charakteristika (t - F) skupiny vzorků PE M při teplotě 55 °C.



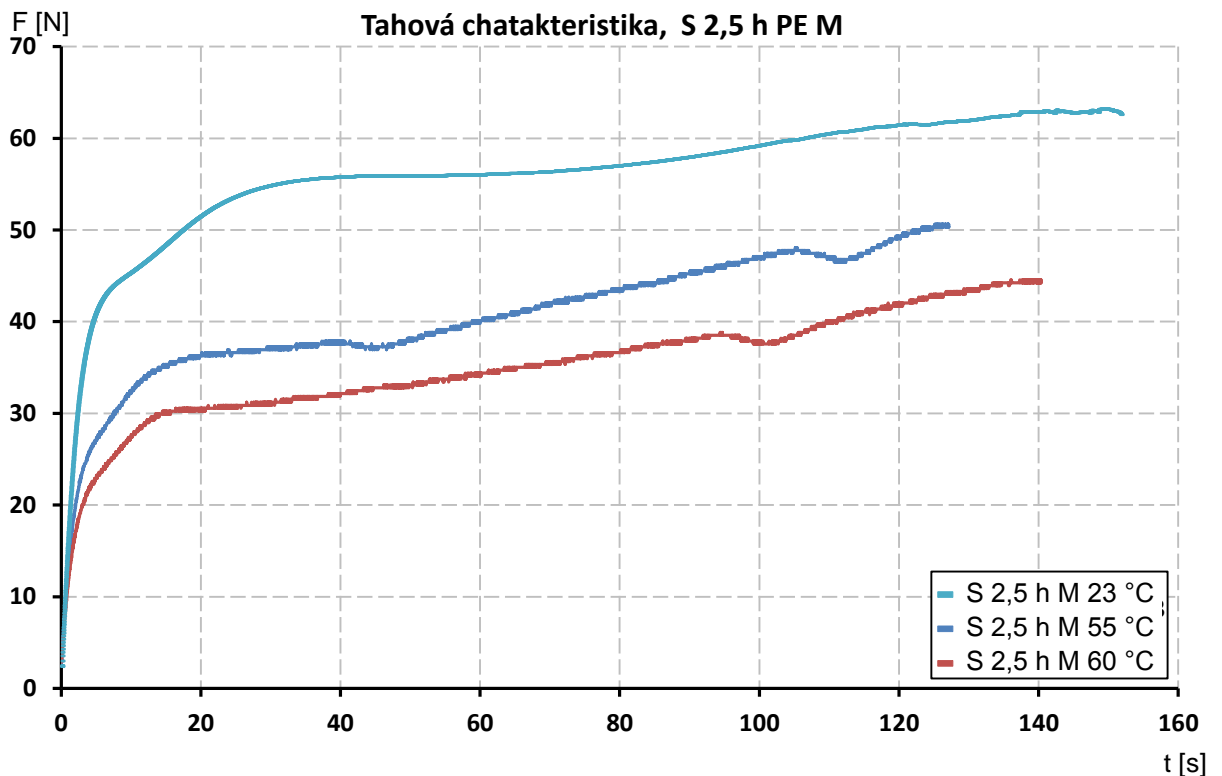
Obr. P.17 Tahová charakteristika (t - F) skupiny vzorků PE M při teplotě 60 °C.



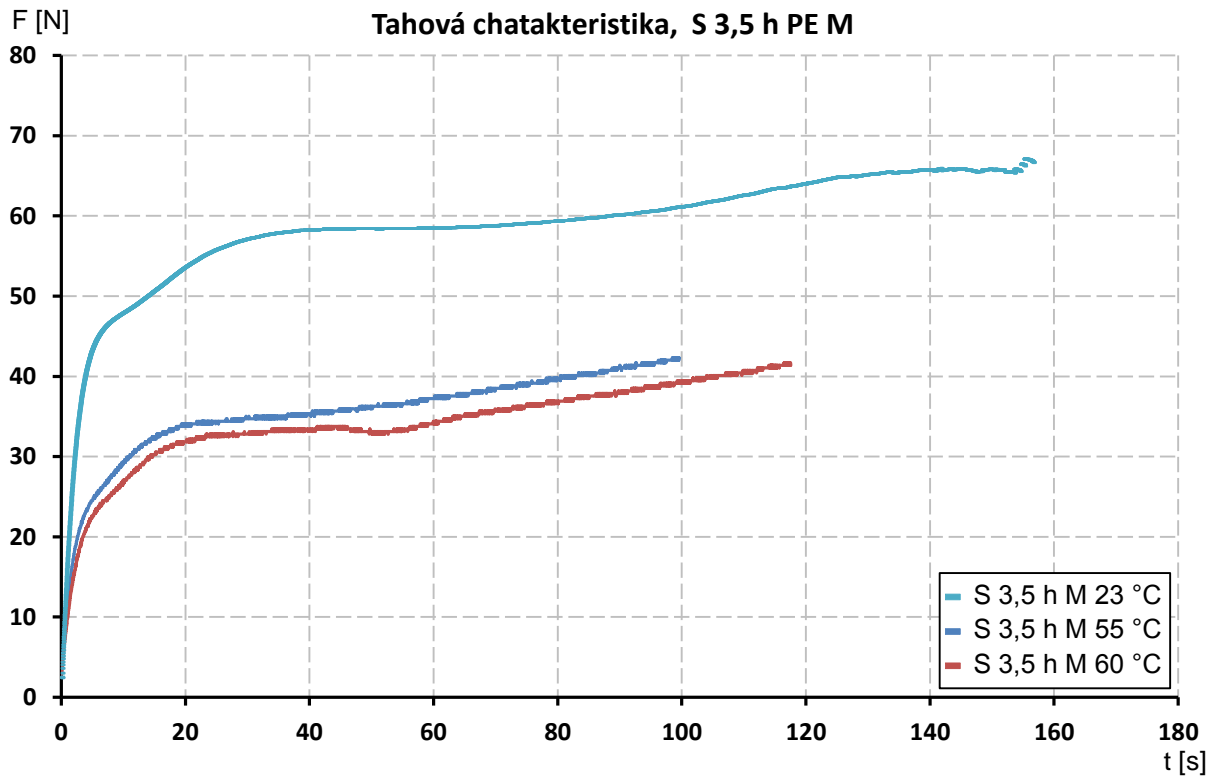
Obr. P.18 Tahová charakteristika (t - F) se zaměřením na vzorek PE M v dodaném stavu a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



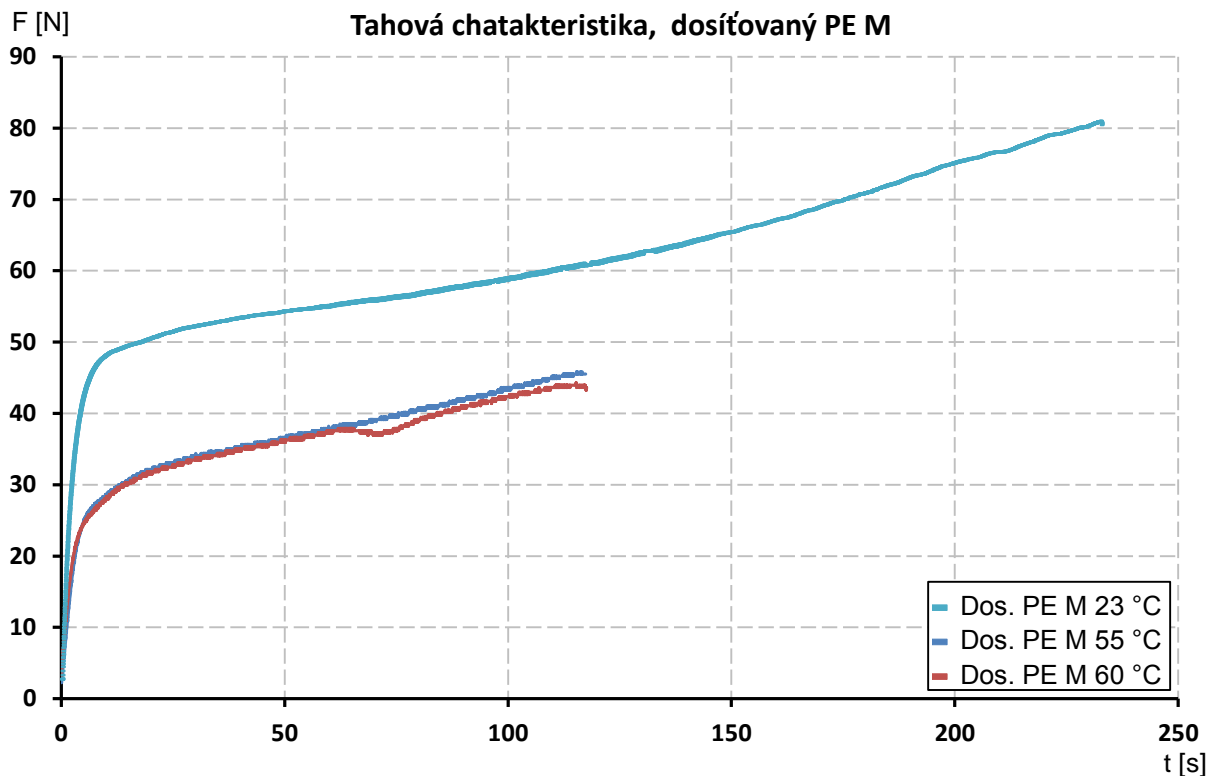
Obr. P.19 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) se zaměřením na vzorek S 1,5 h PE M a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



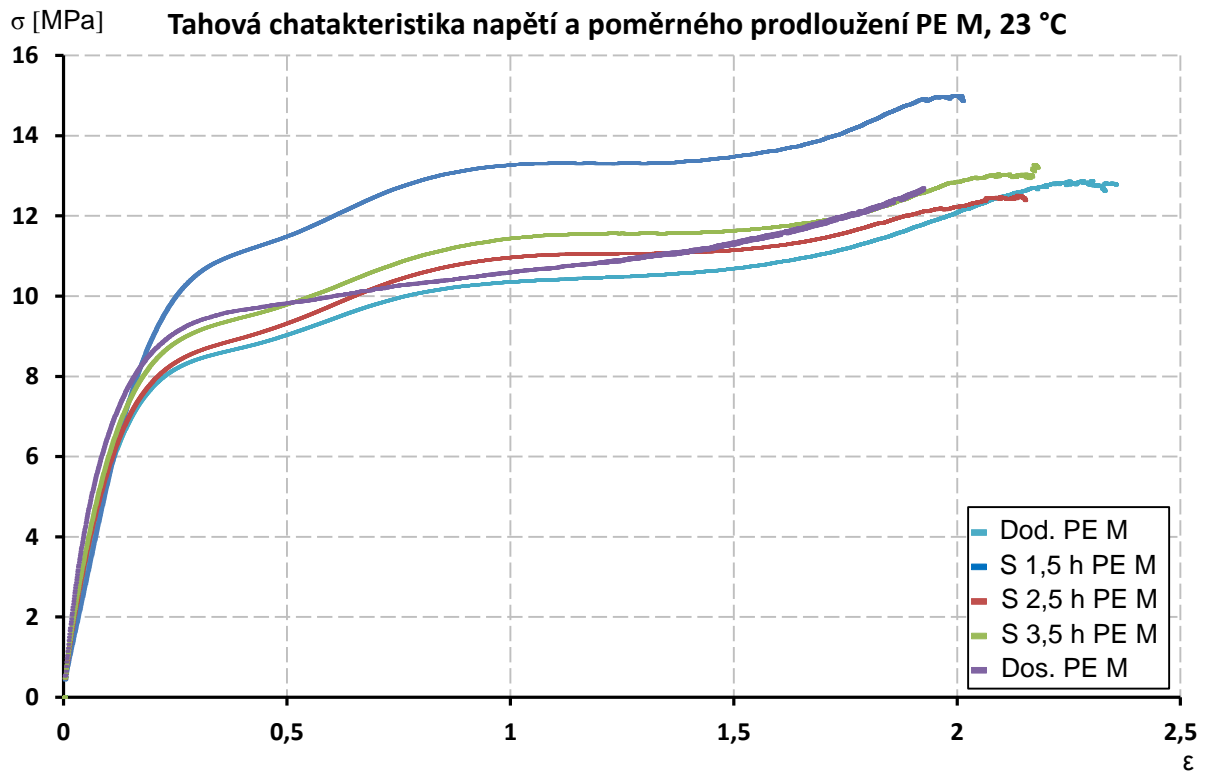
Obr. P.20 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) se zaměřením na vzorek S 2,5 h PE M a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



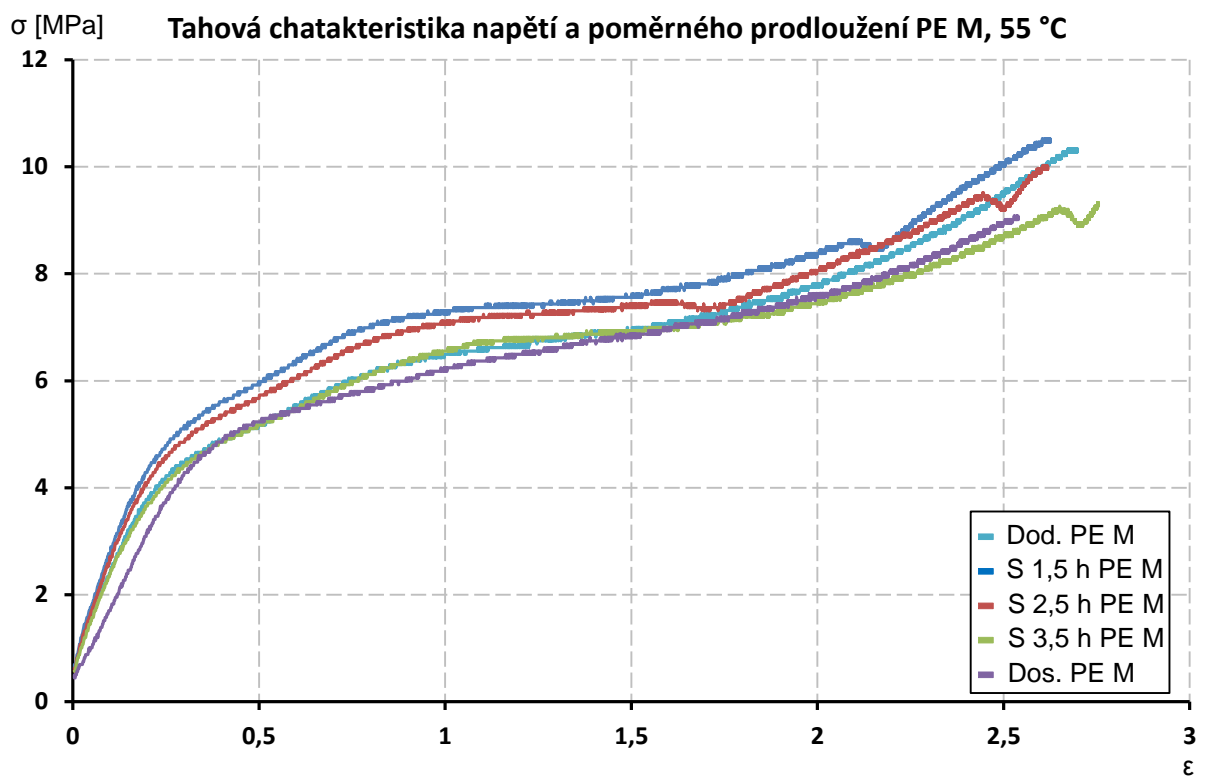
Obr. P.21 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) se zaměřením na vzorek S 3,5 h PE M a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



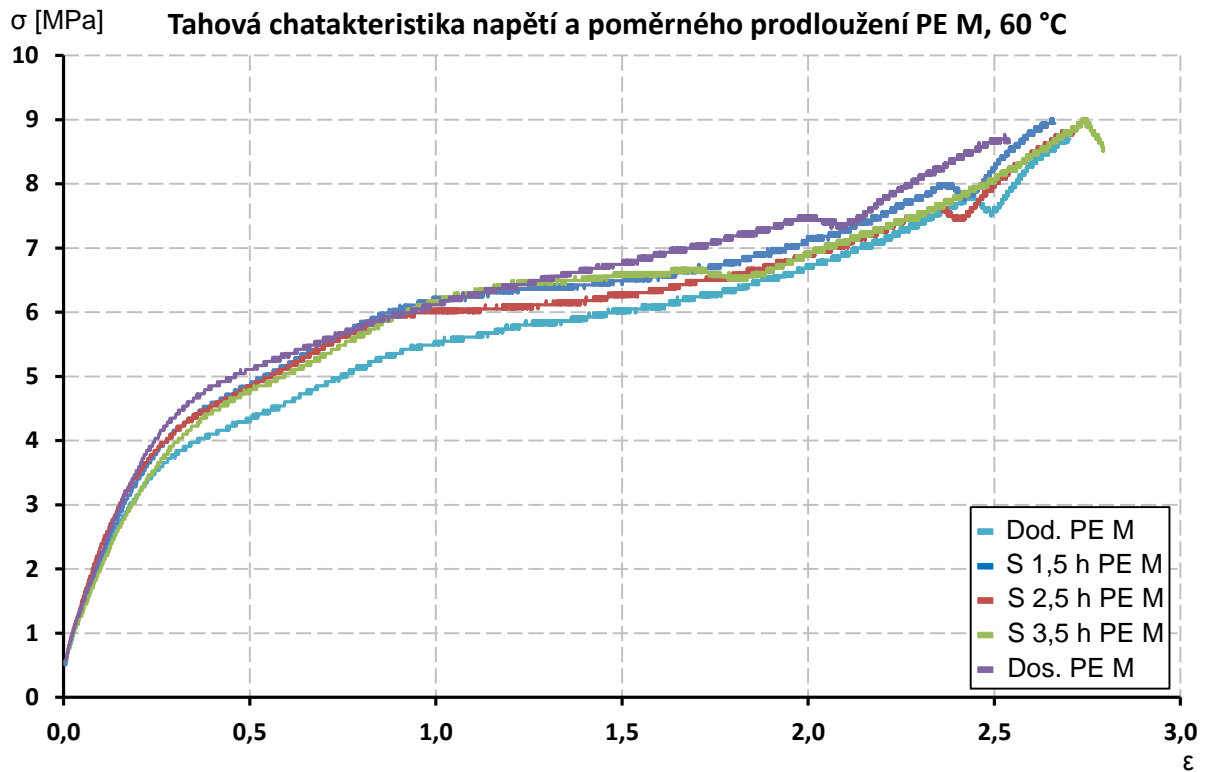
Obr. P.22 Tahová charakteristika ( $t - F$ ) se zaměřením na dosíťovaný vzorek PE M a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



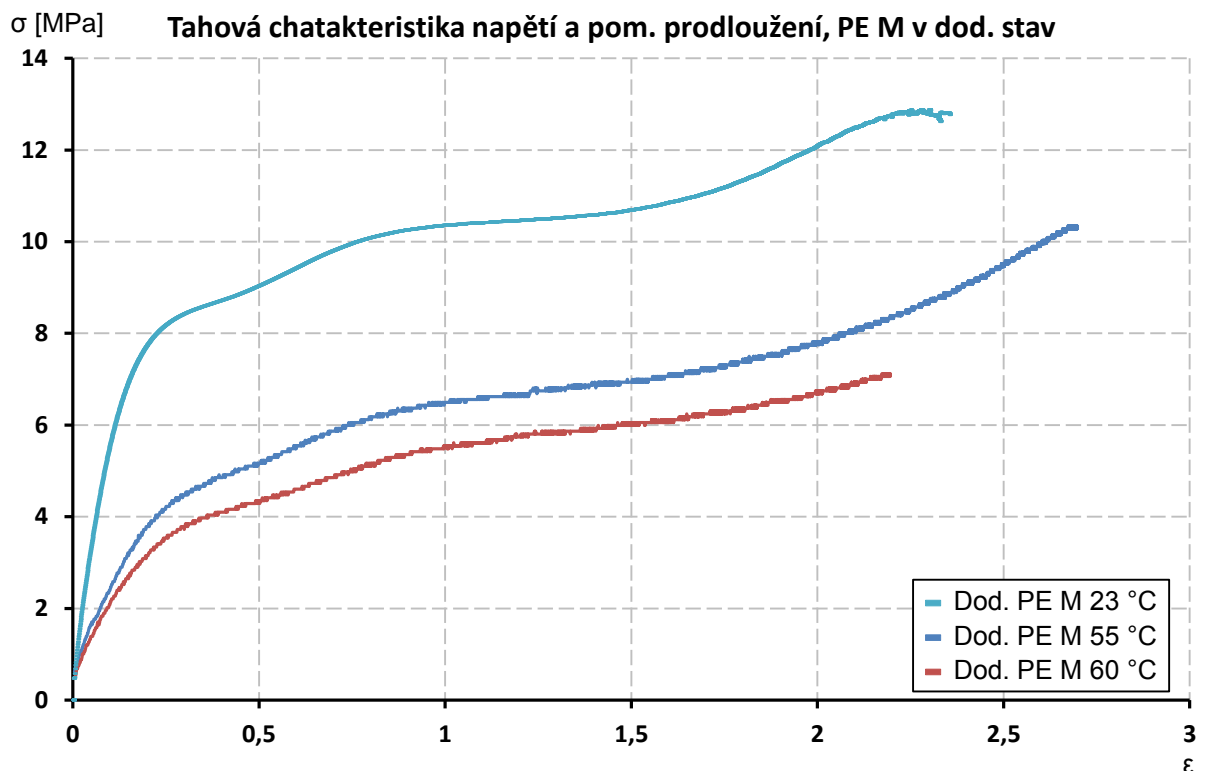
Obr. P.23 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků PE M při teplotě 23 °C.



Obr. P.24 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků PE M při teplotě 55 °C.

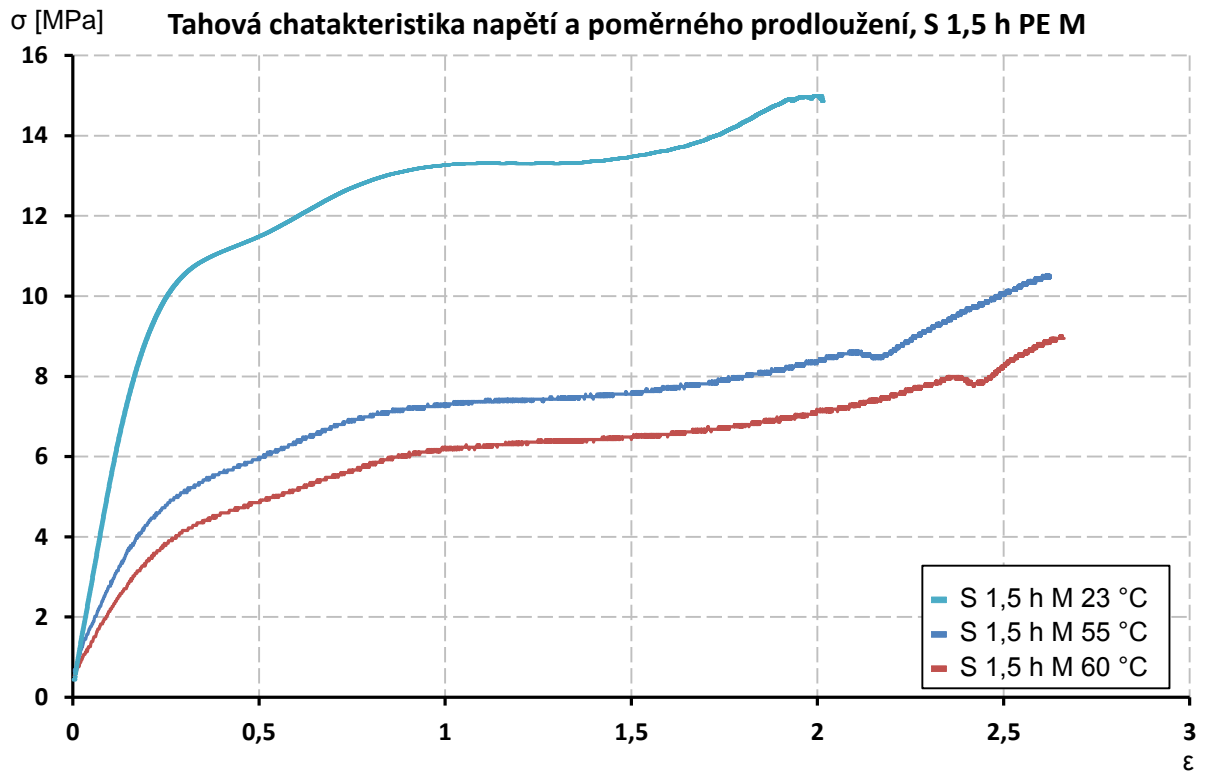


Obr. P.25 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) skupiny vzorků PE M při teplotě 60 °C.

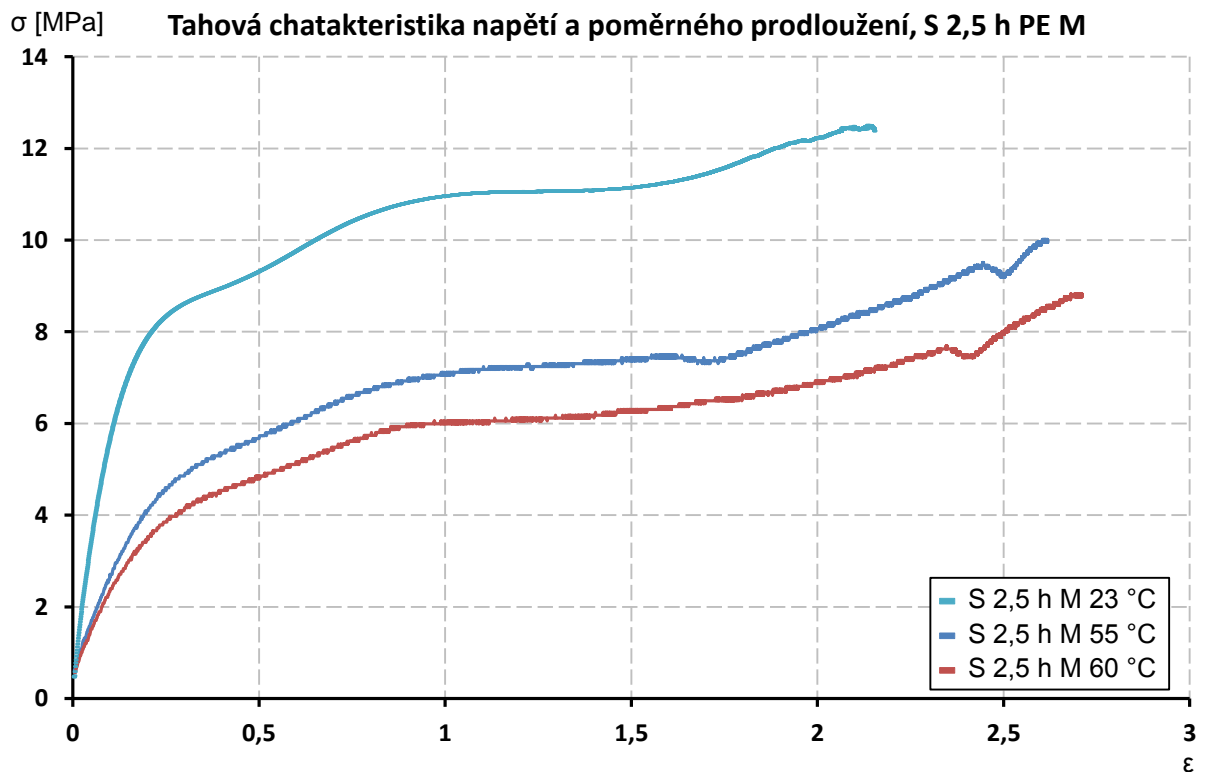


Obr. P.26 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na vzorek PE M v dodaném stavu a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.

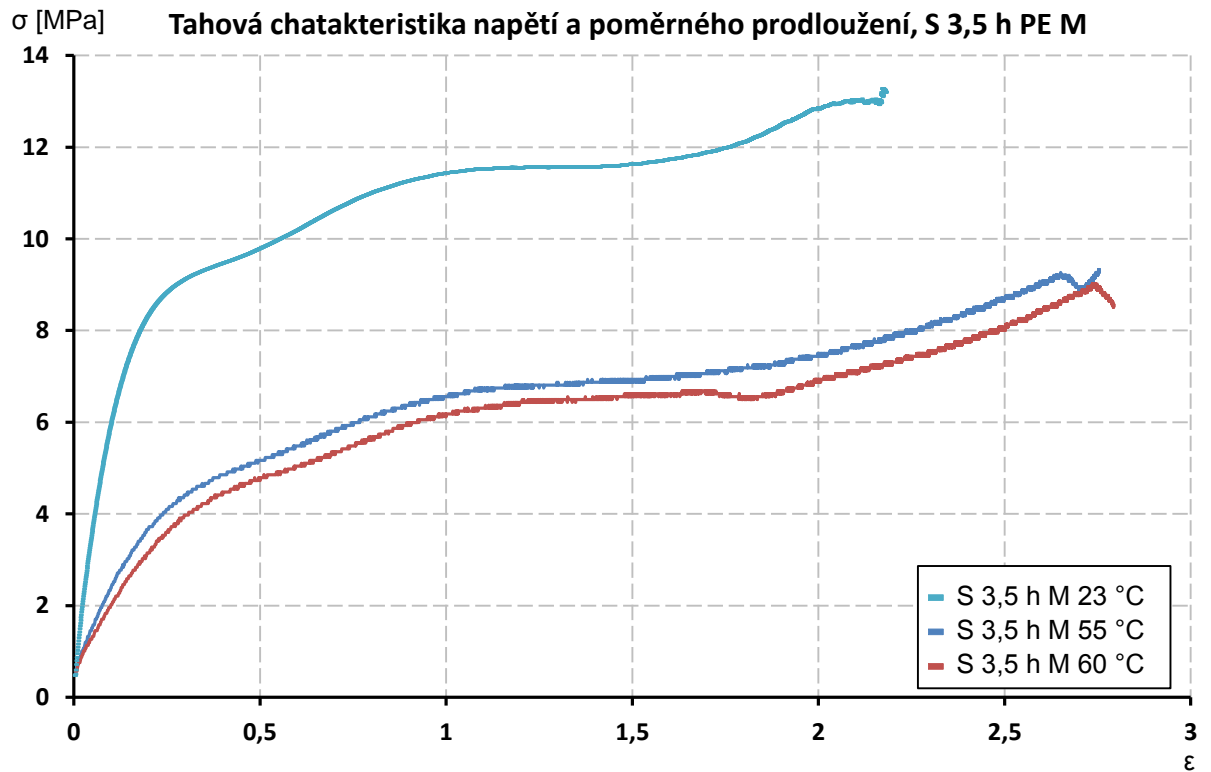




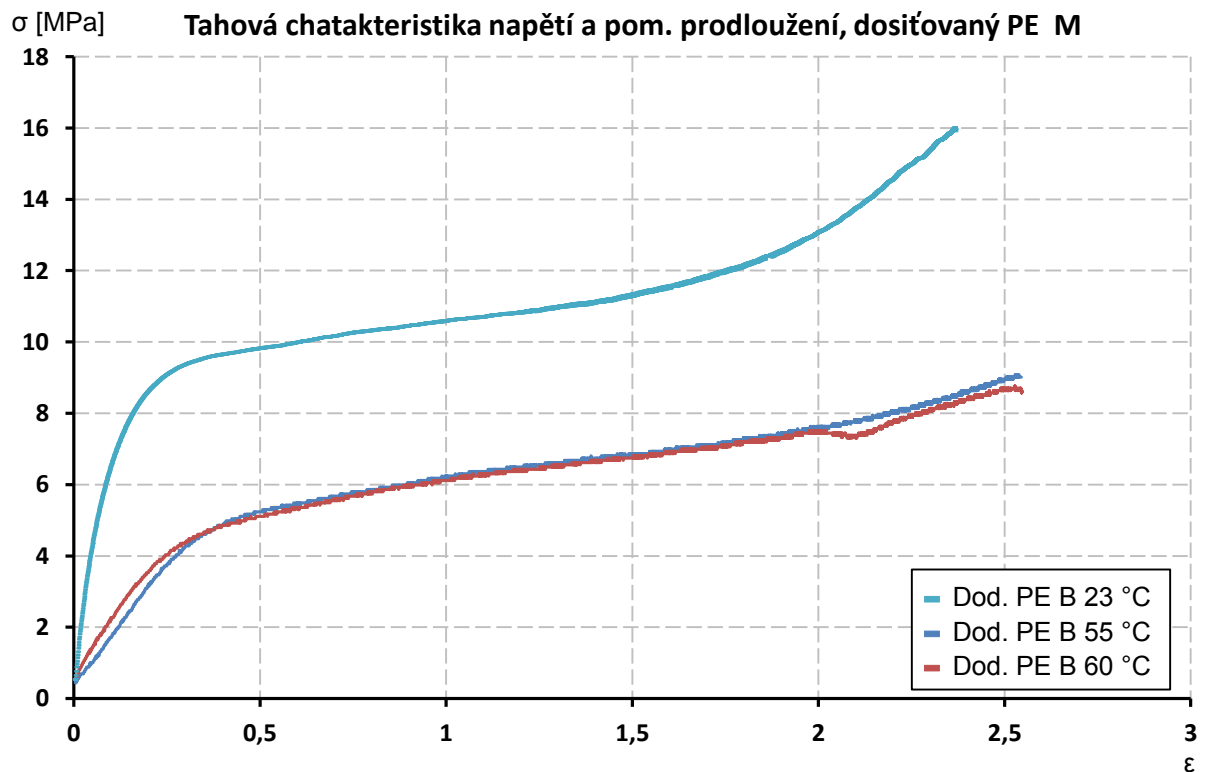
Obr. P.27 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na vzorek S 1,5 PE M a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



Obr. P.28 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na vzorek S 2,5 PE M a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



Obr. P.29 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na vzorek S 3,5 PE M a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.



Obr. P.30 Tahová charakteristika ( $\epsilon - \sigma$ ) se zaměřením na dosítovaný vzorek PE M a jeho chování při teplotě 23 °C, 55 °C, 60 °C.

Tab. P.2 Naměřené parametry prodloužení při hot set testu, skupina vzorků PE B.

Dod. PE B	Při napínání [mm]	Po ochlazení [mm]	Čas přetržení [min]	S 3,5 h	Při napínání [mm]	Po ochlazení [mm]	Čas přetržení [min]
1	-	18,78	07:11	1	17,98	05:48	-
2	-	19,00	09:42	2	17,66	06:32	-
3	-	18,45	08:48	3	16,74	05:38	-
4	-	19,05	11:47	4	18,23	03:21	-
5	-	18,03	02:59	5	17,95	02:44	-
6	-	18,59	04:47	6	17,62	03:33	-
7	-	18,81	10:57	7	17,93	06:49	-
8	-	18,29	04:00	8	18,48	02:10	-
9	-	18,73	09:37	9	18,36	05:59	-
10	-	18,62	0:06	10	17,48	03:00	-
11	-	18,08	05:48	11	17,78	06:02	-
12	-	18,35	05:28	12	18,24	04:27	-
<b>S 1,5h</b>				<b>Dos. PE</b>			
1	-	18,73	09:10	1	19,33	12:10	-
2	-	18,17	08:20	2	19,14	13:21	-
3	-	17,99	05:01	3	19,05	14:26	-
4	-	17,58	01:54	4	19,46	12:16	-
5	-	18,40	04:32	5	19,32	14:07	-
6	-	18,36	09:15	6	19,43	13:51	-
7	-	17,64	07:10	7	19,21	13:45	-
8	-	17,52	09:30	8	19,10	14:31	-
9	-	17,76	06:11	9	19,07	13:42	-
10	-	17,69	06:15	10	19,44	12:39	-
11	-	17,78	05:51	11	19,02	14:02	-
12	-	18,02	06:39	12	19,15	14:00	-
<b>S 2,5 h</b>							
1	-	18,69	06:32				
2	<del>28,73</del>	18,89	-				
3	-	18,35	08:10				
4	-	18,20	02:50				
5	-	18,72	03:36				
6	-	18,38	06:02				
7	-	18,93	05:54				
8	-	17,91	03:11				
9	-	18,20	04:03				
10	-	18,62	05:05				
11	-	18,31	05:00				
12	-	18,47	05:07				

Tab. P.3 Naměřené parametry prodloužení při hot set testu, skupina vzorků PE M.

<b>Dod. PE M</b>	<b>Při napínání [mm]</b>	<b>Po ochlazení [mm]</b>	<b>Čas přetržení [min]</b>	<b>S 3,5 h</b>	<b>Při napínání [mm]</b>	<b>Po ochlazení [mm]</b>	<b>Čas přetržení [min]</b>
1	35,63	20,14	-	1	33,87	19,06	-
2	36,10	20,36	-	2	32,34	19,15	-
3	-	18,81	10:09	3	-	17,36	06:20
4	-	18,43	06:16	4	30,01	18,65	-
5	35,93	19,92	-	5	34,21	19,58	-
6	36,52	19,91	-	6	33,95	19,85	-
7	-	19,23	07:11	7	33,45	18,87	-
8	-	19,42	09:42	8	33,47	18,89	-
9	-	18,96	08:48	9	33,80	19,10	-
10	-	18,41	05:12	10	33,37	19,10	-
11	35,10	19,93	-	11	33,15	18,35	-
12	35,89	19,69	-	12	32,98	18,78	-
<b>S 1,5 h</b>				<b>Dos. PE</b>			
1	-	17,58	05:24	1	29,12	18,52	-
2	-	18,52	08:55	2	28,65	19,21	-
3	33,24	19,91	-	3	28,83	19,21	-
4	33,61	19,90	-	4	28,92	18,34	-
5	32,16	19,45	-	5	29,15	19,01	-
6	33,90	20,80	-	6	29,00	18,88	-
7	32,47	19,25	-	7	28,71	19,10	-
8	33,54	19,70	-	8	28,61	18,92	-
9	34,38	19,35	-	9	29,07	19,15	-
10	33,59	19,77	-	10	28,92	18,87	-
11	33,87	19,67	-	11	28,74	18,71	-
12	33,06	19,78	-	12	28,68	18,91	-
<b>S 2,5 h</b>							
1	33,82	20,85	-				
2	36,81	20,50	-				
3	34,94	22,26	-				
4	36,80	22,60	-				
5	35,48	22,45	-				
6	36,44	21,60	-				
7	-	18,50	0:10:59				
8	33,83	19,32	-				
9	33,85	19,73	-				
10	33,87	20,09	-				
11	-	20,89	0:13:32				
12	35,04	21,32	-				



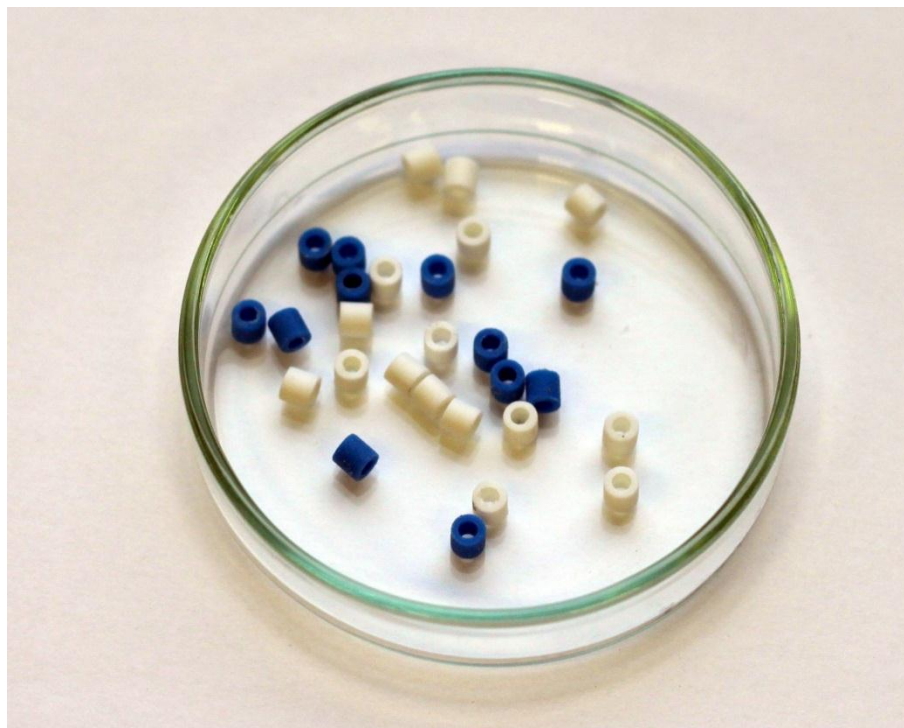
Obr. P.31 Pece použité při měření metodou hot set test, při vysoušení zkušebního materiálu a přípravků pro extrakční metodu; vlevo Venticell, vpravo Salvis LAB Thermometer.



Obr. P.32 Pracoviště s pomůckami pro přípravu vzorků pro měření na TMA Q400EM.



*Obr. P.33 Ochlazování aparatury TMA Q400EM od firmy TA Instruments pomocí tekutého dusíku.*



*Obr. P.34 Ukázka vzorků, které prošly zkouškou na TMA aparatuře; bílé vzorky jsou ze skupiny PE B, modré vzorky jsou ze skupiny PE M.*

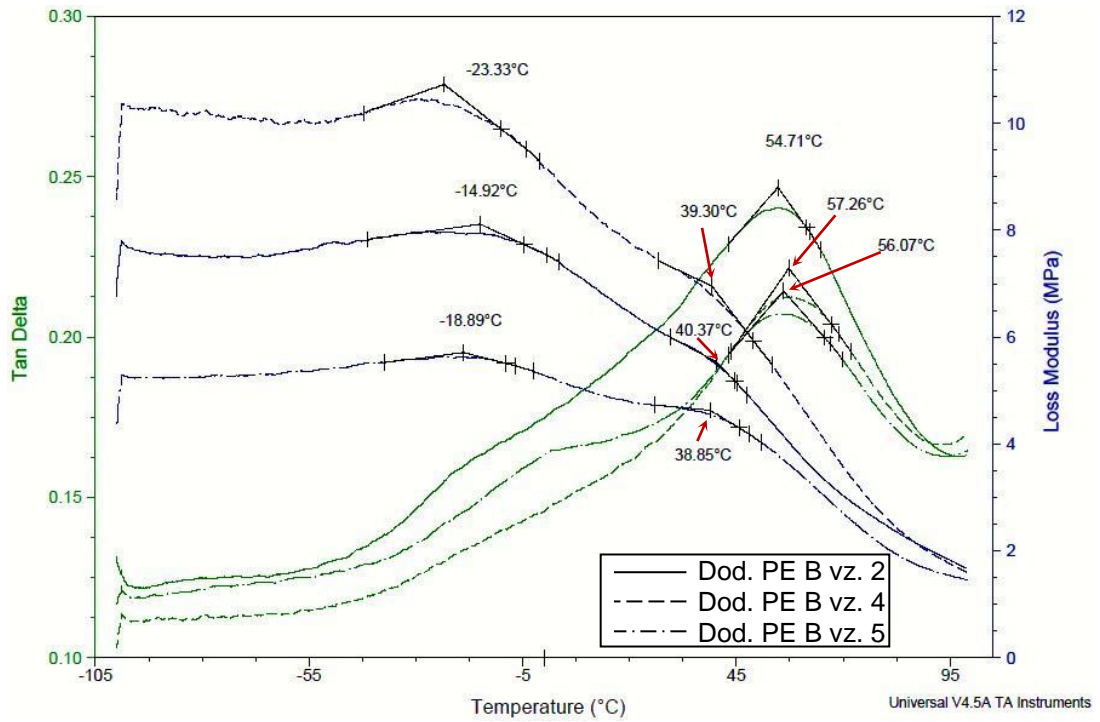
Tab. P.4 Naměřené hodnoty  $\alpha$ ,  $\beta$  přechodů měřených jak na  $E''$  tak i na  $\tan \delta$  pro zkoušenou skupinu PE B, vz. odkazuje na daný vzorek. Vzorky, které měly zcela odlišné průběhy, byly nahrazeny opětovným měřením, které proběhlo v lednu 2012, zkouška samotná probíhala v listopadu 2011.

PE B	$\alpha$ ( $E''$ ) [°C]	$\alpha$ ( $\tan \delta$ ) [°C]	$\beta$ ( $E''$ ) [°C]	vz.
<b>Dod.</b>	40,37	54,71	-14,92	2
	39,30	57,26	-23,33	4
	38,85	56,07	-18,89	5
<b>S 1,5 h</b>	45,48	56,20	-18,15	2
	40,91	55,79	-19,72	3
	42,56	58,76	-17,10	4
<b>S 2,5 h</b>	44,29	57,96	-16,66	2
	38,15	55,68	-15,37	3
	42,37	58,25	15,95	4
<b>S 3,5 h</b>	39,52	57,35	-18,61	3
	40,27	57,33	-16,00	4
	41,49	57,92	-17,17	5
<b>Dos.</b>	63,74	81,73	-23,08	1
	68,79	81,22	-20,00	2
	68,71	81,42	-25,07	3

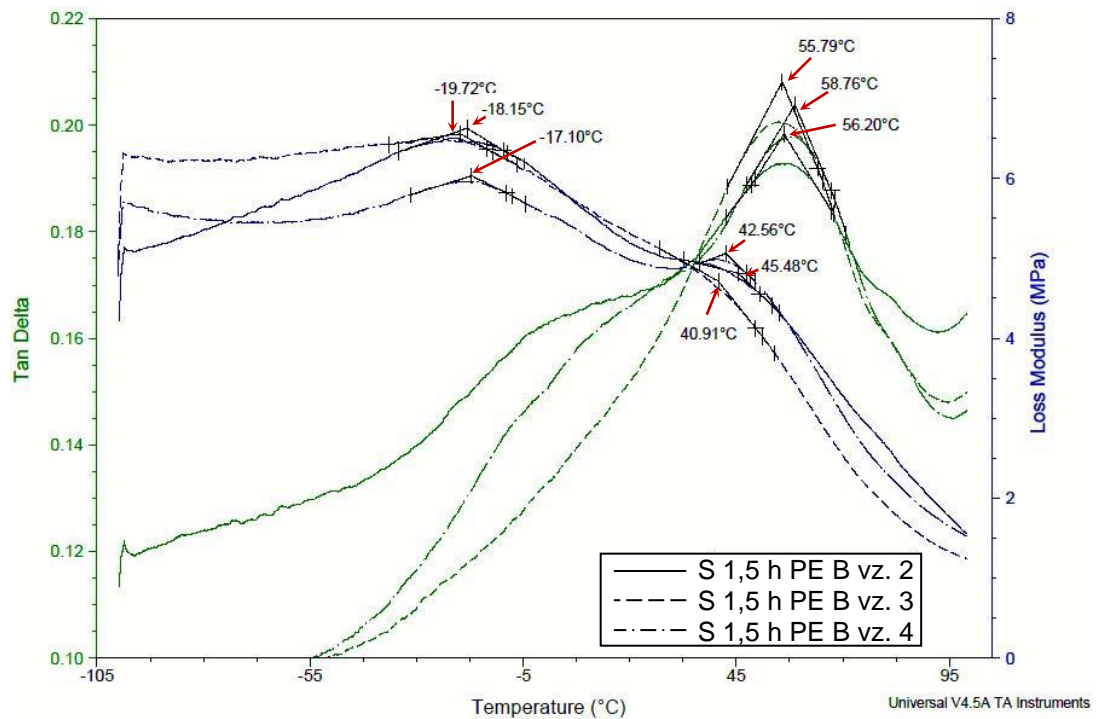
Tab. P.5 Naměřené hodnoty  $\alpha$ ,  $\beta$  přechodů měřených jak na  $E''$  tak i na  $\tan \delta$  pro skupinu PE M, vz. odkazuje na daný vzorek. Vzorky, které měly zcela odlišné průběhy, byly nahrazeny opětovným měřením, které proběhlo v lednu 2012, zkouška samotná probíhala v listopadu 2011. Pro samotné hodnocení byly vybrány 3 až 4 průběhy pro danou podskupinu.

PE M	$\alpha$ ( $E''$ ) [°C]	$\alpha$ ( $\tan \delta$ ) [°C]	$\beta$ ( $E''$ ) [°C]	vz.
<b>Dod.</b>	44,51	63,10	-29,42	1
	45,30	60,49	-30,59	2
	46,06	60,39	-39,47	4
<b>S 1,5 h</b>	37,54	61,86	-25,02	4
	42,37	62,72	-26,50	1
	42,99	62,39	-24,32	2
<b>S 2,5 h</b>	38,18	64,45	-32,34	4
	42,87	61,32	-33,77	1
	42,29	64,38	-33,23	2
<b>S 3,5 h</b>	61,04	61,34	-26,35	1
	51,96	62,39	-28,80	2
	50,55	64,62	-28,38	5
<b>Dos.</b>	70,95	87,08	-24,76	1
	69,75	86,17	-22,67	2
	69,67	83,78	-27,25	4



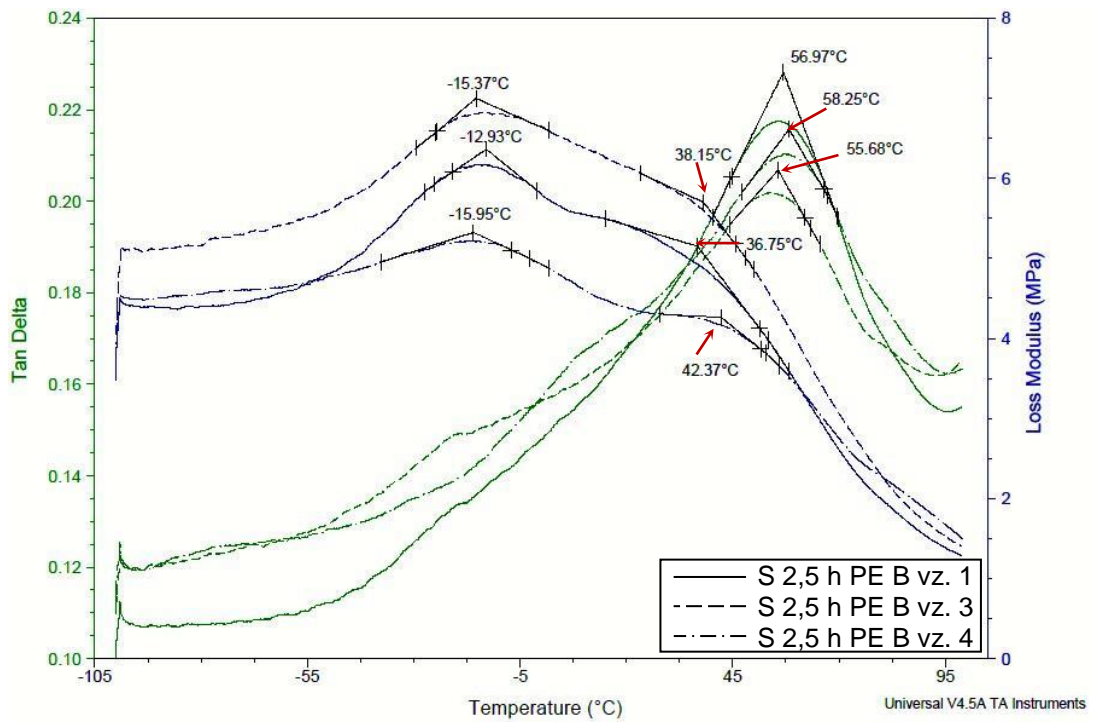


Obr. P.35 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky PE B v dodaném stavu.

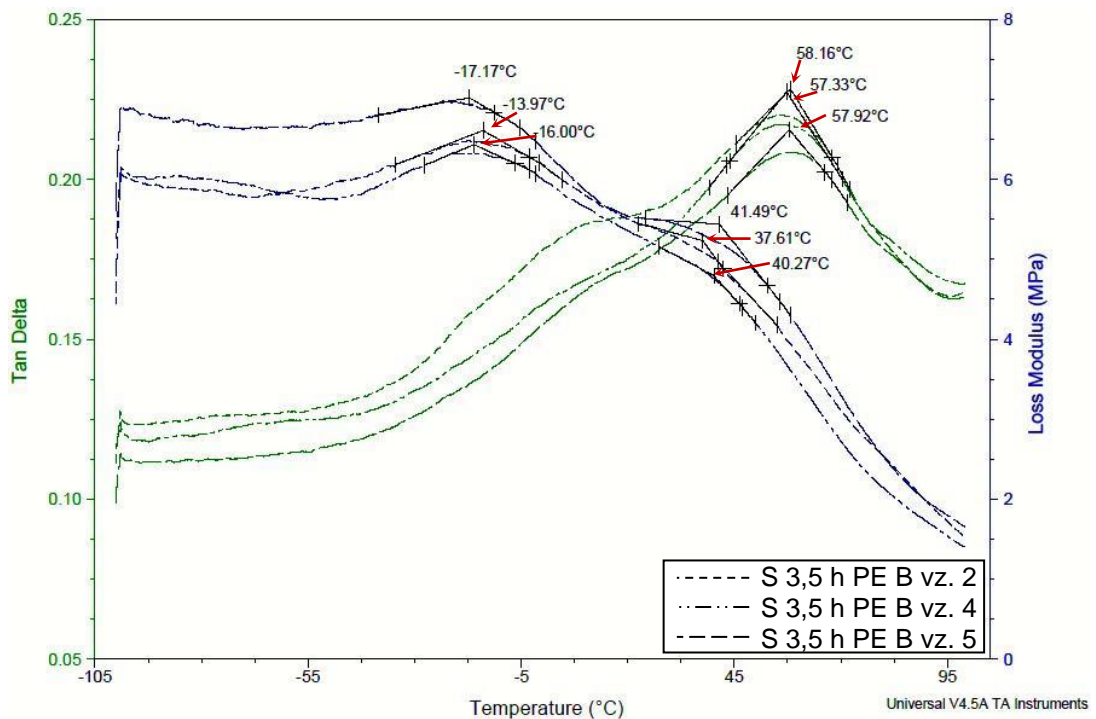


Obr. P.36 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky S 1,5 h PE B.

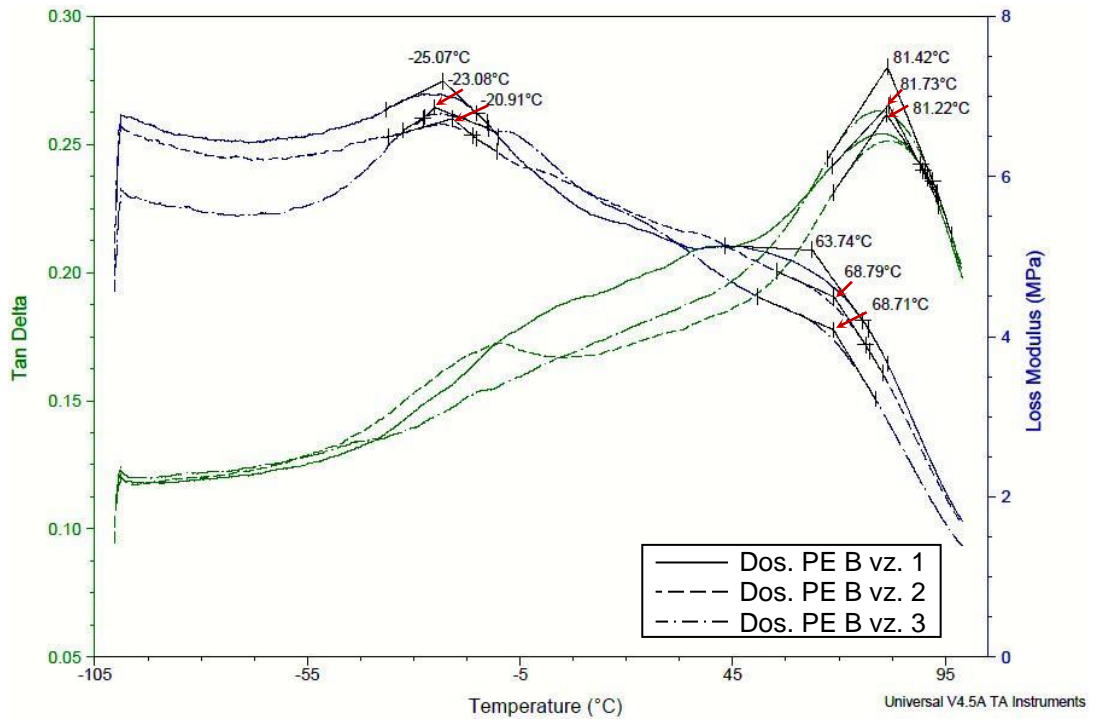




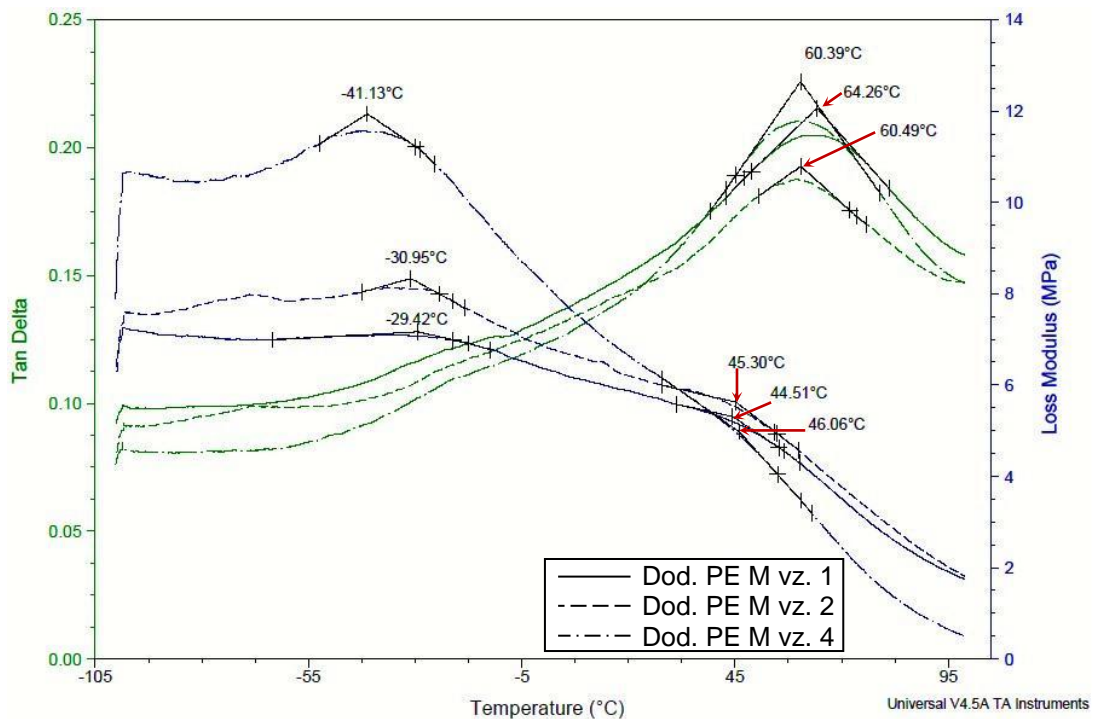
Obr. P.37 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky S 2,5 h PE B.



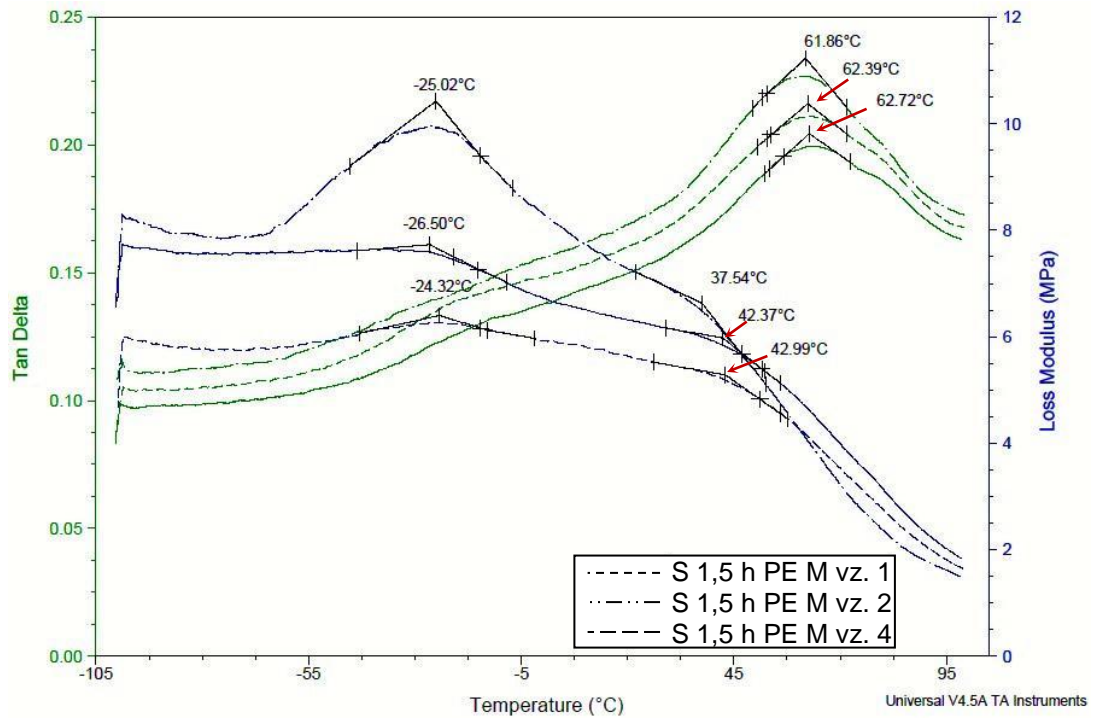
Obr. P.38 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky S 3,5 h PE B.



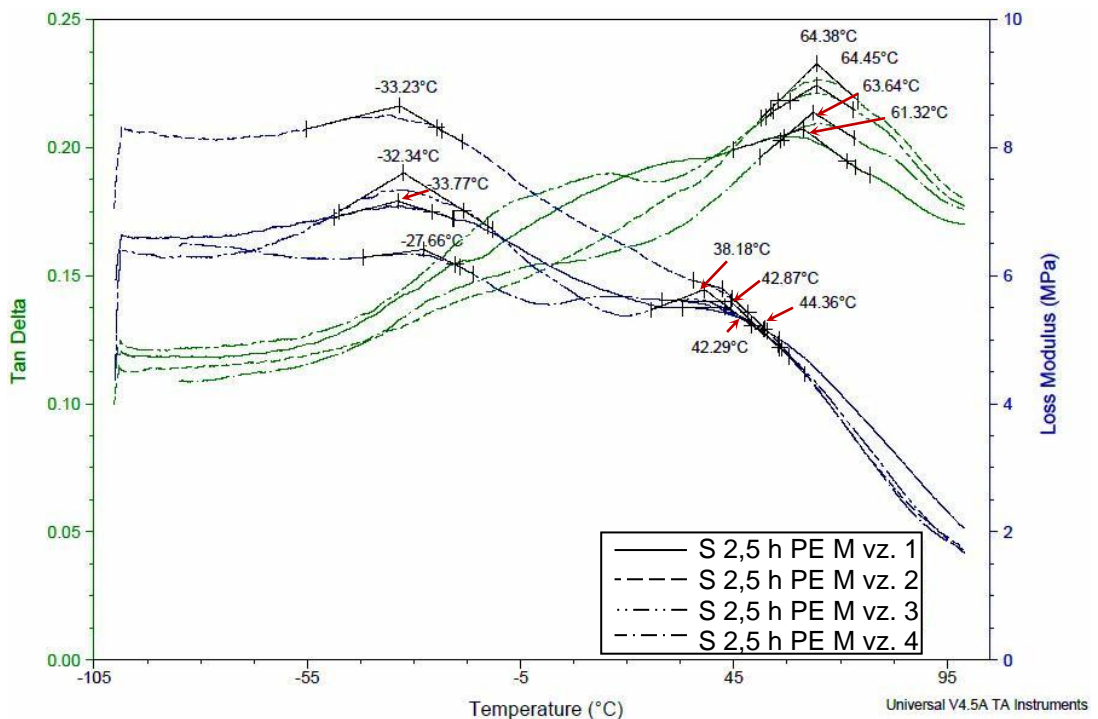
Obr. P.39 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky PE B laboratorně dosítované.



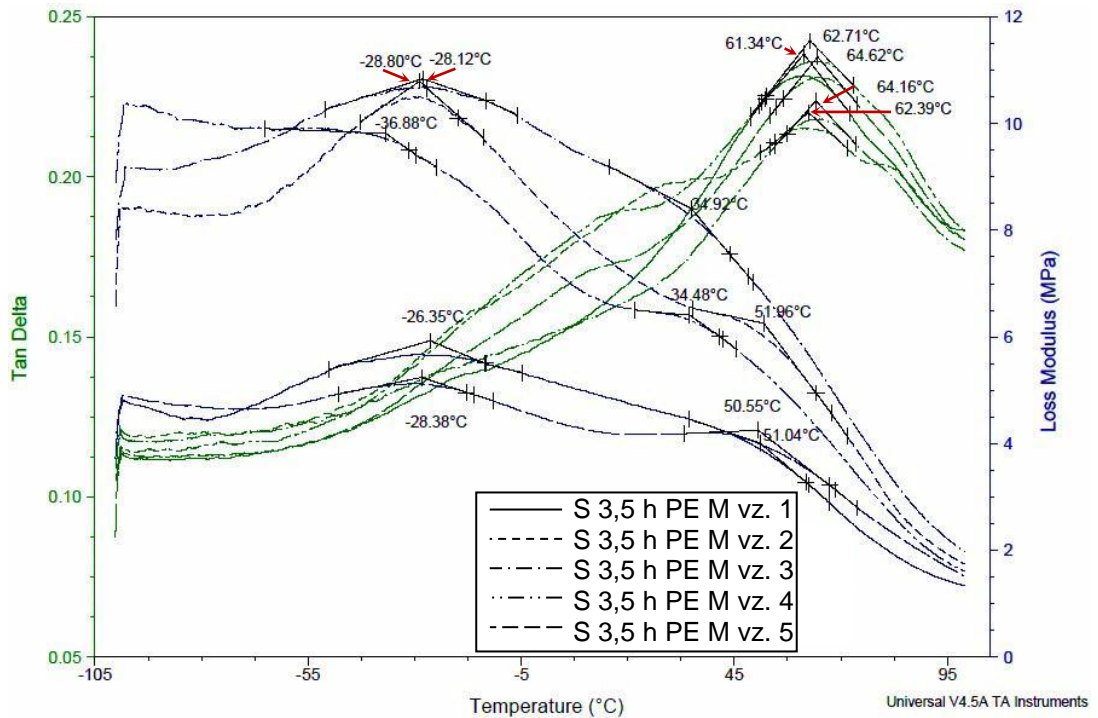
Obr. P.40 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky PE M v dodaném stavu.



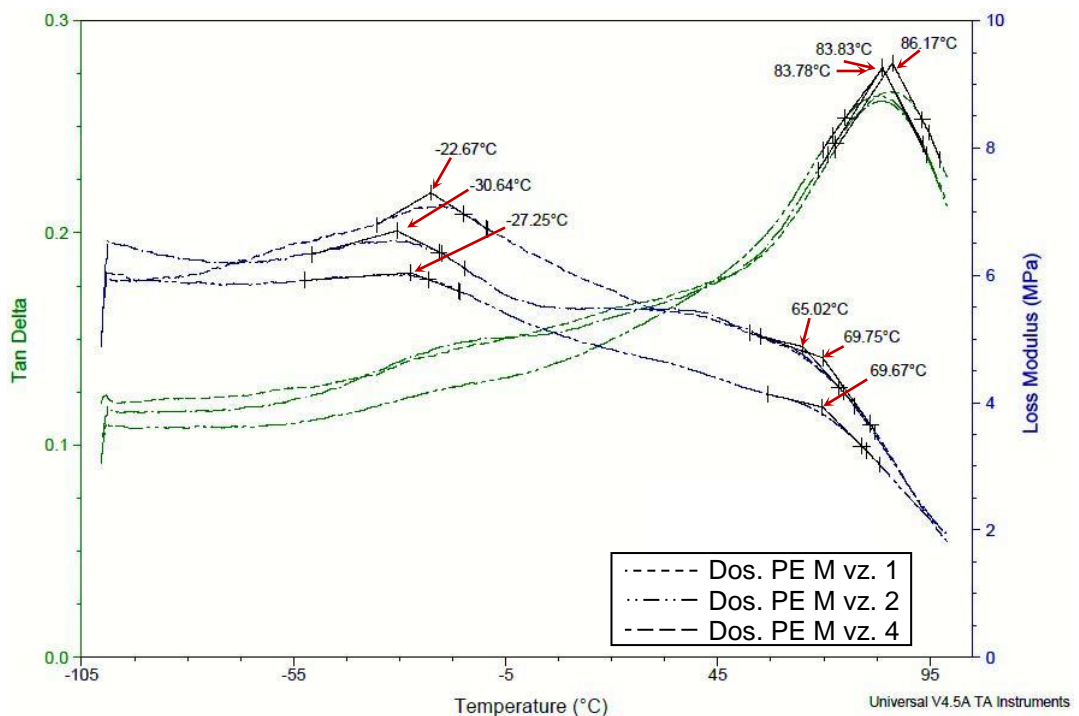
Obr. P.41 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky S 1,5 h PE M.



Obr. P.42 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky S 2,5 h PE M. Na obrázku je zobrazena celá měřená podskupina, kdy kvůli odlišnému průběhu byl vyčleněn vzorek 3.



Obr. P.43 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky S 3,5 h PE M. Na obrázku je zobrazena celá měřená podskupina, kdy kvůli odlišnému průběhu byly vyčleněny vzorky 3 a 4.



Obr. P.44 Výsledky naměřené pomocí TMA Q400EM s vyhodnocením jednotlivých sekundárních přechodů jak z maxima píku ztrátového činitele  $\tan \delta$ , tak i z maxima píku ztrátového modulu  $E''$  se zaměřením na vzorky PE M laboratorně dosítované.

Tab. P.6 Korelační tabulka naměřených parametrů na hladině statistické významnosti  $\alpha = 0,05$  se zaměřením na skupinu PE B.

Gelová složka	Gel. Složka	E [Mpa] 23 °C	E 55 °C	E 60 °C	F 23 °C	F 55 °C	F 60 °C	$\epsilon$ před 23 °C	$\epsilon$ před 55 °C	$\epsilon$ před 60 °C	$\epsilon$ po 23 °C	$\epsilon$ po 55 °C	$\epsilon$ po 60 °C	$\epsilon$ po HST	$\alpha$ (E'') [°C]	$\alpha$ (tan $\delta$ ) [°C]	$\beta$ (E'') [°C]
	1																
E [Mpa] 23 °C	<b>-0,934</b>	1															
E [Mpa] 55 °C	-0,703	0,422	1														
E [Mpa] 60 °C	<b>0,941</b>	-0,862	-0,646	1													
F <sub>MAX</sub> [N] 23 °C	-0,537	0,297	<b>0,922</b>	-0,519	1												
F <sub>MAX</sub> [N] 55 °C	0,483	-0,671	0,199	0,619	0,281	1											
F <sub>MAX</sub> [N] 60 °C	<b>0,995</b>	<b>-0,922</b>	-0,740	<b>0,908</b>	-0,489	0,403	1										
$\epsilon$ před [mm] 23 °C	<b>-0,932</b>	0,779	0,765	<b>-0,986</b>	0,668	-0,479	<b>-0,921</b>	1									
$\epsilon$ před [mm] 55 °C	0,669	-0,372	<b>-0,971</b>	0,695	<b>-0,970</b>	-0,106	0,687	-0,804	1								
$\epsilon$ před [mm] 60 °C	<b>-0,967</b>	<b>0,981</b>	0,509	<b>-0,943</b>	0,275	-0,685	<b>-0,943</b>	<b>0,901</b>	-0,498	1							
$\epsilon$ po [mm] 23 °C	<b>-0,935</b>	0,783	0,756	<b>-0,988</b>	0,648	-0,491	<b>-0,928</b>	<b>1,000</b>	-0,792	<b>0,911</b>	1						
$\epsilon$ po [mm] 55 °C	0,332	0,013	-0,895	0,344	<b>-0,977</b>	-0,477	0,370	-0,494	<b>0,914</b>	-0,110	-0,476	1					
$\epsilon$ po [mm] 60 °C	-0,762	<b>0,930</b>	0,076	-0,740	-0,176	-0,870	-0,720	0,632	-0,061	0,895	0,650	0,344	1				
$\epsilon$ HST [mm]	0,654	-0,529	-0,656	0,792	-0,805	0,344	0,544	-0,812	0,809	-0,544	-0,795	0,628	-0,244	1			
$\alpha$ (E'') [°C]	<b>0,919</b>	-0,775	-0,718	<b>0,994</b>	-0,625	0,538	<b>0,906</b>	<b>-0,997</b>	0,768	<b>-0,910</b>	<b>-0,998</b>	0,444	-0,665	0,810	1		
$\alpha$ (tan $\delta$ ) [°C]	<b>0,946</b>	-0,819	-0,737	<b>0,992</b>	-0,655	0,515	<b>0,920</b>	<b>-0,996</b>	0,779	<b>-0,914</b>	<b>-0,995</b>	0,458	-0,661	0,827	<b>0,994</b>	1	
$\beta$ (E'') [°C]	-0,779	0,510	<b>0,973</b>	-0,801	0,861	-0,028	-0,828	0,884	<b>-0,976</b>	0,661	0,879	-0,818	0,257	-0,721	-0,854	-0,854	1



Tab. P.7 Korelační tabulka naměřených parametrů na hladině statistické významnosti  $\alpha = 0,05$  se zaměřením na skupinu PE M.

	Gel. Složka	E [Mpa] 23 °C	E 55 °C	E 60 °C	F 23 °C	F 55 °C	F 60 °C	$\epsilon$ před 23 °C	$\epsilon$ před 55 °C	$\epsilon$ před 60 °C	$\epsilon$ po 23 °C	$\epsilon$ po 55 °C	$\epsilon$ po 60 °C	$\epsilon$ po HST	$\alpha$ (E'') [°C]	$\alpha$ (tan $\delta$ ) [°C]	$\beta$ (E') [°C]
Gelová složka	1																
E [Mpa] 23 °C	0,852	1															
E [Mpa] 55 °C	-0,627	-0,830	1														
E [Mpa] 60 °C	0,192	0,358	0,379	1													
F <sub>MAX</sub> [N] 23 °C	0,825	0,413	-0,178	0,379	1												
F <sub>MAX</sub> [N] 55 °C	-0,846	-0,920	0,860	0,272	-0,446	1											
F <sub>MAX</sub> [N] 60 °C	-0,486	-0,673	0,371	-0,667	-0,208	0,330	1										
$\epsilon$ před [mm] 23 °C	-0,154	-0,142	-0,228	0,082	-0,072	0,238	-0,126	1									
$\epsilon$ před [mm] 55 °C	-0,985	-0,913	0,671	-0,251	-0,746	0,850	0,620	0,120	1								
$\epsilon$ před [mm] 60 °C	-0,945	-0,966	0,816	-0,097	-0,611	0,917	0,612	0,048	0,975	1							
$\epsilon$ po [mm] 23 °C	-0,249	-0,337	-0,037	0,087	-0,034	0,390	0,051	0,970	0,247	0,209	1						
$\epsilon$ po [mm] 55 °C	-0,726	-0,292	-0,050	-0,508	-0,965	0,295	0,199	0,228	0,647	0,472	0,160	1					
$\epsilon$ po [mm] 60 °C	-0,826	-0,619	0,158	-0,665	-0,817	0,469	0,642	0,285	0,833	0,698	0,329	0,857	1				
$\epsilon$ HST [mm]	-0,544	-0,321	0,603	0,479	-0,541	0,578	-0,286	-0,267	0,444	0,490	-0,270	0,330	0,069	1			
$\alpha$ (E'') [°C]	0,970	0,910	-0,797	0,043	0,704	-0,915	-0,489	-0,024	-0,971	-0,984	-0,155	-0,553	-0,622	-0,622	1		
$\alpha$ (tan $\delta$ ) [°C]	0,967	0,859	-0,551	0,406	0,788	-0,753	-0,676	-0,127	-0,986	-0,929	-0,239	-0,722	-0,343	-0,343	0,920	1	
$\beta$ (E') [°C]	0,653	0,185	-0,130	0,026	0,905	-0,375	0,210	-0,059	-0,520	-0,410	0,036	-0,841	-0,747	-0,747	0,558	0,520	1