

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Analýza mechanických vlastností kabelového pláště v
průběhu jeho provozního života**

Originál (kopie) zadání BP/DP

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá problematikou ověřování životnosti polymerních materiálů pomocí metodiky zrychleného tepelného stárnutí na základě vyhodnocení mechanických vlastností. První kapitola této práce zmiňuje historii polymerních látek. Pojednává také o struktuře, fázovém stavu, krystalizaci nebo základních vlastnostech těchto látek. Zmiňuje se též o základních termoplastech používaných v kabelovém průmyslu. Druhá kapitola je rozdělena na dvě části, které se zabývají problematikou související s predikcí životnosti polymerních materiálů. První část se zabývá základními degračními mechanismy způsobující degradaci polymeru. Jsou zde zpracovány některé metodiky použitelné pro predikci životnosti polymerních materiálů a také se kapitola zmiňuje o normách, které se zabývají zrychleným tepelným stárnutím. Druhá část této kapitoly přibližuje problematiku již konkrétního použití metodiky predikce životnosti v praxi tj. určování životnosti kabelů používaných v jaderných elektrárnách. Třetí kapitola – experimentální část se zabývá praktickým experimentem. Experiment ověřuje životnost dodaných kabelových plášťů, které jsou používány v náročných provozních prostředích. Ověření životnosti je prováděno na základě změny tažnosti během simulovaného zrychleného tepelného stárnutí.

Klíčová slova

Polymery, termoplasty, predikce životnosti, tepelné stárnutí

Abstract

Presented diploma thesis concerns issue of polymer materials lifetime check out using method of accelerated thermal ageing based on evaluation of mechanical characteristics. First chapter of this thesis mentions history of polymer materials. It also discusses structure, phase state, crystallization or basic properties of these materials. Moreover, it mentions basic thermoplastics used in cable industry. Second chapter points out the issue related to lifetime prediction of polymer materials and it has two parts. First part discuss the basic degradation mechanisms causing degradation of polymer. Some methods useable for polymer materials lifetime prediction are stated here and the chapter also mentions regulations related to accelerated thermal ageing. Second part of the chapter draws issues of specific utilization of lifetime prediction method in practice, i.e. assessment of the insulation degradation of cables used in nuclear power plants. Third charte - experimental part concerns a practical experiment. The experiment verifies lifetime of provided cable sheath that are used in extreme work environments. Verifying of lifetime is based on change in ductility during simulation of accelerated thermal ageing.

Keywords

The polymers, thermoplastic, lifetime prediction, thermal ageing.

Prohlášení

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, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 5.5.2014

Pavel Hahn

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Radkovi Polanskému, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Také bych velmi rád poděkoval společnosti Kabelovna Kabex a.s. za pomoc s experimentální částí této práce. Tato práce vznikla s podporou Evropského fondu pro regionální rozvoj a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu Regionální inovační centrum elektrotechniky (RICE), číslo projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0094.

Obsah

OBSAH	7
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	11
1 POLYMERY	12
1.1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	13
1.2 HISTORIE POLYMERNÍCH LÁTEK	14
1.2.1 Přírodní kaučuk	14
1.2.2 Syntetický kaučuk	14
1.2.3 Plasty	15
1.2.4 Vývoj výroby kabelů a vodičů	15
1.2.5 Vývoj kabelového průmyslu na území tehdejší ČSSR	17
1.3 STRUKTURA, FÁZOVÝ STAV, KRYSTALIZACE A ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI POLYMERŮ	17
1.3.1 Fázový stav	17
1.3.2 Krystalizační schopnost	18
1.3.3 Molekulová hmotnost	19
1.3.4 Mechanické vlastnosti závislé na fázovém stavu termoplastů	20
1.4 VYUŽITÍ TERMOPLASTŮ V KABELOVÉM PRŮMYSLU	22
1.4.1 Rozdělení izolačních materiálů používaných v kabelovém průmyslu	22
1.4.2 Vulkanizované elastomerické polymery používané v kabelovém průmyslu	23
1.4.3 Termoplastické polymery používané v kabelovém průmyslu	23
2 ZÁKLADNÍ ASPEKTY URČOVÁNÍ ŽIVOTNOSTI POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	36
2.1 ZÁKLADNÍ DEGRADAČNÍ MECHANISMY OVLIVŇUJÍCÍ ŽIVOTNOST POLYMERNÍCH LÁTEK	36
2.1.1 Oxidační mechanismy	36
2.1.2 Tepelné mechanismy	37
2.1.3 Klimatické mechanismy	38
2.1.4 Mechanismy související s ionizujícím zářením	39
2.1.5 Mechanismy způsobující tečením materiálu	39
2.1.6 Faktory způsobující mechanickou únavou polymerního materiálu	39
2.2 PREDIKCE ŽIVOTNOSTI V RŮZNÝCH PROSTŘEDÍCH	40
2.2.1 Tepelné stárnutí	40
2.2.2 Klimatické prostředí	41
2.2.3 Ionizující záření	42
2.3 PREDIKCE ŽIVOTNOSTI NA ZÁKLADĚ MECHANICKÉ ÚNAVY MATERIÁLU	43
2.3.1 Zbytková pevnost v tahu	44
2.4 STANDARDNÍ ZRYCHLENÉ METODY STÁRNUTÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	45
2.4.1 Zkušební metody založené na principu absorpce kapalin	45
2.4.2 Zkušební metody založené na principu tepelné stability	45
2.4.3 Zkušební metody ESC - konstantní tahové deformace	46
2.5 NORMY ZABÝVAJÍCÍ SE DEGRADACÍ PLASTŮ POMOCÍ TEPLOTNÍHO STÁRNUTÍ	46
2.6 PROBLEMATIKA PREDIKCE ŽIVOTNOSTI VYBRANÝCH POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	47
2.6.1 Predikce životnosti kabelů používaných v JE	47
2.6.2 Stanovení degradace izolace u kabelů používaných v jaderných elektrárnách	48
2.6.3 Simulace zrychleného stárnutí	50
2.6.4 Pokračující klasifikace	51
2.6.5 Stanovení parametrů pro simulaci teplotního stárnutí polymerních materiálů	53
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	56
3.1 PŘEDSTAVENÍ EXPERIMENTU	56
3.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ	57

3.3	ZRYCHLENÉ TEPELNÉ STÁRNUTÍ.....	58
3.4	VYŠETŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POMOCÍ ZKOUŠKY TAHEM.....	63
4	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	65
4.1	ZÁKLADNÍ STATISTICKÁ ANALÝZA NAMĚŘENÝCH DAT POMOCÍ PROGRAMU MINITAB	65
4.2	VÝSLEDKY NAMĚŘENÝCH DAT PO PROVEDENÍ ZÁKLADNÍ STATISTICKÉ ANALÝZY	68
5	ZÁVĚR	72
6	POUŽITÁ LITERATURA.....	74
	PŘÍLOHY	78

Seznam symbolů a zkratk

T_g [$^{\circ}\text{C}$; K] teplota skelného přechodu, teplota zesklnění
T_m [$^{\circ}\text{C}$; K] teplota tání
T_t [$^{\circ}\text{C}$; K] teplota tečení (toku)
T_r [$^{\circ}\text{C}$; K] teplotní rozklad
E_a [J/mol] aktivační energie
R [J K ⁻¹ mol ⁻¹] univerzální plynová konstanta
T [K] absolutní teplota
A [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	součinitel úměrnosti vyjadřující intenzitu vzájemných srážek molekul
k [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	konstanta vyjadřující závislost rychlosti chemické reakce na teplotě
Ω ohm – základní jednotka elektrického odporu
m metr – základní jednotka délky
D [Gy] absorbovaná dávka záření
S [mol/g.kPA] rozpustnost kyslíku ve vodě
P [Pa] tlak
$T_{1/2}$ [s] čas pro absorpci polovičního obsahu kyslíku v materiálu
A [cm ² /s] difúzní koeficient
L [cm] tloušťka materiálu
T_1 [K] zrychlená teplota pro zrychlené stárnutí
T_2 [K] provozní teplota prostředí
t_1 [s ⁻¹] čas zrychleného stárnutí
t_2 [s ⁻¹] plánovaná životnost materiálu
ε [%] poměrné prodloužení
ΔL_0 zvětšení upínací vzdálenosti čelistí trhačického stroje [mm]
L_0 počáteční vzdálenost čelistí trhačického stroje [mm]
n četnost zkušebních vzorků
P_0 počáteční hodnota vlastností polymeru
H_0 nulová hypotéza (statistický údaj)
DLO difúzně omezená oxidace
DSC diferenční skenovací kalorimetrie
$EPDM$ etylen-propylenový kaučuk s nekonjugovaným dienem
EPR etylenpropylenový kaučuk

<i>ESC</i>	<i>environmental stress cracking</i>
<i>ETFE</i>	<i>etylen-tetra-fluoro-etylen</i>
<i>EVA</i>	<i>kopolymer etylen-propylen</i>
<i>FEP</i>	<i>fluoro-etylen-propylén</i>
<i>HCL</i>	<i>chlorovodík</i>
<i>HDPE</i>	<i>polyetylen s vysokou hustotou</i>
<i>JE</i>	<i>jaderná elektrárna</i>
<i>LDPE</i>	<i>polyetylen s nízkou hustotou</i>
<i>LLDPE</i>	<i>lineární polyetylen s nízkou hustotou</i>
<i>MFA</i>	<i>metoxy-fluoro-alcoxy</i>
<i>OIT</i>	<i>oxidačně-indukční čas</i>
<i>OITp</i>	<i>termo-oxidační degradace</i>
<i>PE</i>	<i>polyetylen</i>
<i>PFA</i>	<i>perfluor-alcoxy</i>
<i>PIB</i>	<i>polyizobutylem</i>
<i>PP</i>	<i>polypropylen</i>
<i>PS</i>	<i>polystyren</i>
<i>PTFE</i>	<i>polytetrafluoretylen</i>
<i>PVC</i>	<i>polyvinylchlorid</i>
<i>SANTROPEN</i> [®]	<i>termoplastický druh materiálu vydávaný pod obchodním názvem</i>
<i>TPE</i>	<i>termoplastický elastomer</i>
<i>TPU</i>	<i>termoplastický polyuretan</i>
<i>XLPE</i>	<i>zesíťovaný polyetylen</i>

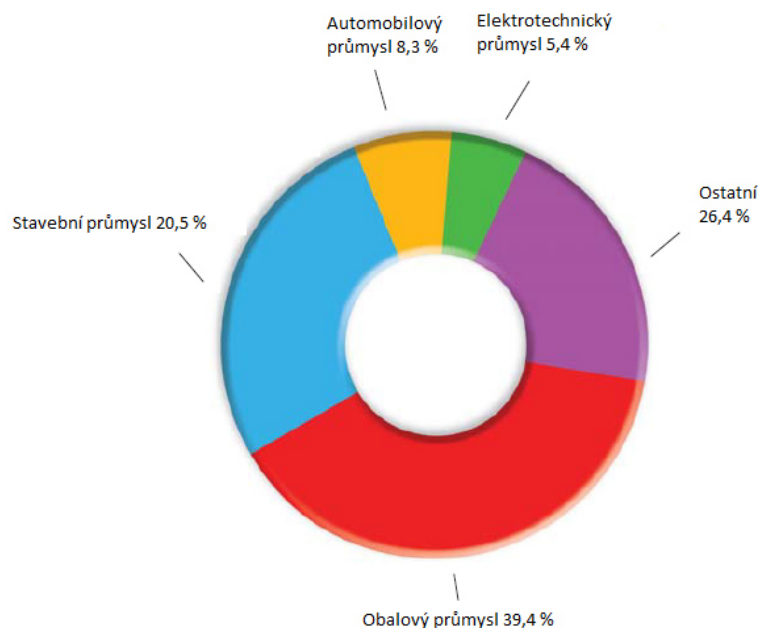
Úvod

V kabelovém průmyslu se využívají metody, kterými lze obvykle spolehlivě a hospodárně ověřit, že vyrobená polymerní směs splňuje standardizované parametry. V praxi je ověřování životnosti polymerních materiálů řešeno především metodikou tepelného stárnutí, která se využívá pro simulaci urychlení degradačních mechanismů. Degradační mechanismy ovlivňují vlastnosti materiálů a tím tedy i jejich životnost. Vzhledem k dlouhé plánované životnosti polymerních materiálů je třeba urychlit degradační mechanismy, aby mohlo dojít k ověření životnosti za krátkou dobu. K urychlení některých degradačních mechanismů se používá metodika zrychleného tepelného stárnutí, kdy se polymerní materiál vystaví zvýšené provozní teplotě stanovený čas. Po ukončení procesu zrychleného tepelného stárnutí se měří změna některých mechanických vlastností, které po tomto procesu nastaly. Na základě změny tažnosti lze rozhodnout, zda je daný materiál v provozuschopném stavu či nikoliv. Právě experiment této práce si klade za cíl získání některých dat, které ověří životnost dodané kabelové směsi pomocí výše uvedené metodiky. Tato práce přináší především úsporu času výrobcí kabelové směsi, jelikož zmíněná metodika obnáší značnou časovou náročnost. Pro výrobce kabelů je tento způsob ověření životnosti důležitý především v případě, že chtějí dodávat své výrobky zákazníkům s vysokým požadavkem na bezpečnost. Jedním z takových zákazníků mohou být jaderné elektrárny (JE) či jiné typy energetických celků. Velký důraz je zde kladen na bezpečnost, funkčnost a životnost výrobků i během havárie v JE. V těchto prostředích je nutné, aby jednotlivá zařízení fungovala ještě po stanovenou dobu během havárie. Důvodem je schopnost odpojit jednotlivé energetické úseky aby došlo k zabezpečení energetického celku. K získání kontraktu pro dodávku výrobků do takto náročných podmínek je třeba, aby výrobky splňovaly patřičné normy. Ověření zda výrobek splňuje tyto normy, provádí akreditovaná společnost formou testů podle předepsaných norem. Každý takový test obnáší značné finanční náklady, které musí výrobce vynaložit pro získání certifikátu. Certifikát je vydán akreditovanou společností na základě úspěšného splnění požadavků normy. Výrobci se snaží na testy k akreditovaným společnostem posílat výrobky, u kterých sami ověřili, že splňují požadavky konkrétní normy. Přičemž tak dojde k výrazné úspoře finančních a časových nákladů. Výrobce je schopen tak samostatně získat data, které ho informují o splnění či nesplnění požadavků patřičné normy. Na základě získaných dat může být konkrétní výrobek upraven před odesláním do laboratoře akreditované společnosti. Použití zmíněného postupu je v praxi běžné.

1 Polymery

Polymery jsou přírodní, nebo syntetické látky. Vznikají spojováním nízkomolekulárních látek tzv. monomerů. Monomery se skládají, a vznikají tak makromolekuly, které lze popsat jako rozsáhlé články velkých molekul složených z atomů uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chloru a dalších prvků. Často jsou makromolekulární řetězce tvořeny stejnými či různými stavebními jednotkami, které jsou spojeny kovalentní vazbou. Podmínkou pro vznik makromolekuly je, aby byl monomer vytvořen z cyklických molekul, nebo aby měl alespoň jednu dvojnou vazbu. Příkladem nejjednoduššího polymeru je polyetylen. [1] [2]

Polymery jsou v současnosti jedny z nejvíce se rozšiřujících látek. Je to především z důvodu možnosti náhrady běžných materiálů, jako je kov, keramika, sklo, dřevo aj. Nízké výrobní náklady umožňují jejich použití místo drahých a nedostatkových materiálů. Jsou také snadno zpracovatelné (například tvářením z taveniny). Jejich nízká hustota a dobré elektroizolační vlastnosti z nich dělají ideální materiály k použití v elektrotechnickém průmyslu. Jejich nevýhodou je omezená použitelnost na rozmezí pracovních teplot. Důvodem je závislost mechanických vlastností na teplotě (tj. při různých teplotách může docházet k měknutí či tuhnutí materiálu). Polymery jsou také nevýhodné z hlediska elektrostatického nabití. Pro demonstraci použití polymerních látek ve světovém průmyslu je na obr. 1. 1 graficky zobrazena četnost užití polymerů v jednotlivých průmyslových sektorech.

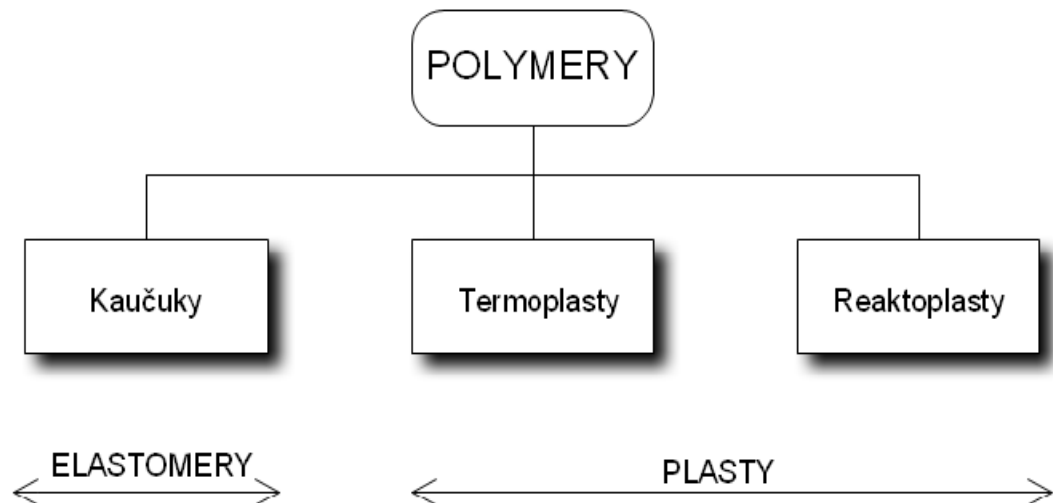


Obr. 1. 1 Světová poptávka po polymerních materiálech v jednotlivých průmyslových sektorech v roce 2011 [3]

Přesto, že je z obrázku 1. 1 patrné, že elektrotechnický průmysl není se svými 5,4 % největším odběratelem polymerních materiálů, je význam polymerů právě v tomto oboru zásadní. Rostoucí trend vykazuje se svými 40 % obalový průmysl. [4]

1.1 Základní rozdělení polymerů

Existuje více možností, jak polymery rozdělit do skupin, např. podle původu, výroby, molekulární struktury nebo podle chemického složení. Obrázek 1. 2 zobrazuje rozdělení podle teplotního chování. Z tohoto hlediska dělíme polymery na elastomery a plasty. Plasty můžeme dále dělit na termoplasty a reaktoplasty. [5]



Obr. 1. 1 Základní rozdělení polymerů podle teplotního chování; překresleno z [1]

Elastomery

jsou vysoce elastické polymery se schopností značného ohybu a navrácení do původního tvaru po deformaci při pokojové teplotě. Do skupiny elastomerů řadíme kaučuky, což jsou vulkanizované elastomery, nazývané pryže nebo někdy také nespisovně guma. [1]

Plasty

jsou polymery, které se za běžných podmínek při působení deformace nenavrací zpět do původního tvaru. Zachovávají si tedy nový tvar. Plasty se dají většinou tvářet za působení zvýšené teploty. Jestliže se po působení deformace za zvýšené teploty plast navrací do původního stavu, jedná se o tzv. termoplast. Termoplasty se díky působení tepla stávají

tvárnými. Jinak je tomu u reaktoplastů, které se za zvýšené teploty vytvrzují (nevratná reakce). Dříve byly reaktoplasty nazývány jako termosety. [1] [4]

1.2 Historie polymerních látek

Díky výpravám Kryštofa Kolomba v 15. století se evropská civilizace poprvé setkala s přírodním kaučukem. S tímto datem lze spojovat objevení polymerních látek. Praktické využití těchto látek nastalo až v 19. století. [2]

1.2.1 Přírodní kaučuk

Vývoj polymerů byl podmíněn objasněním struktury a podstatou přírodních polymerních látek, jako jsou škroby, kaučuky, bílkoviny a celuloza. Přírodní kaučuk byl významnou látkou, jelikož jako jediný obsahoval makromolekulu přírodního polymeru, která se získávala pyrolýzou neboli převodem na malé molekuly. Přírodní kaučuk byl objeven na výpravě Kryštofa Kolumba do Jižní Ameriky mezi lety 1493 až 1496. Místní indiáni zde získávali kapalinu z poraněných stromů nazývaných Hevea. Po vyschnutí kapaliny ji používali ke zhotovení hracího míče, plátna a obuvi. V Evropě se začal přírodní kaučuk používat nejdříve na výrobu lodních plachet či pytlů na přepravu pošty. Avšak způsoboval značné problémy při užívání a to především v horkých letních měsících, kdy se kaučuk lepil nebo v zimě křehnul. Tento problém odstranil Američan Charles Goodyear a Angličan Thomas Hancock, kteří objevili vulkanizaci kaučuku. Jejich objev umožnil vznik materiálu, který byl vytvořen směsí kaučuku a síry za působení tepla a který se dnes nazývá pryž. Díky vylepšování vlastností ještě nedokonalé pryže došlo k položení základům v gumárenském průmyslu. Potřeba kaučuku rostla do značné míry, až došlo k nedostatku přírodního kaučuku. To byl důvod k zakládání umělých plantáží stromu *Hevea Brasiliensis* (kaučukovníku) a také k těžbě mimo území Jižní Ameriku a v neposlední řadě také k přípravě syntetického kaučuku. [1]

1.2.2 Syntetický kaučuk

Profesor Granvil Williams byl první, komu se podařilo izolovat čistou látku z přírodního kaučuku. Tuto látku nazval izopren. O několik let později chemik Bouchardat vyrobil polyizopren, který lze uznat jako jediný opravdový umělý kaučuk. Výroba polyizoprenu byla patentována v roce 1910 Angličanem Strongem a Mathewsem za firmu Bayern. Pokrok ve výrobě syntetického kaučuku zajistili ruští chemici, kteří vytvořili syntetický kaučuk z dimetylbutadienu zahříváním se sodíkem a hydroxidem draselným. Během první světové

války v roce 1914 se začaly vyrábět první ebonitové skříně ze syntetického kaučuku, které sloužily jako kryty pro akumulátory v ponorkách. Tento syntetický kaučuk byl polydimetylbutadien. [1] [6]

1.2.3 Plasty

Prvnímu obchodnímu využití plastů se dostalo gutaperče, což je pryskyřice vytékající ze stromů Palaquiumgutta. Tyto stromy se nachází v jihovýchodní Asii, dosahují délky až 30 m a průměru až 1 m. Objevitelem gutaperči se stal malajský lékař Dr. William Montgomerie. Lékař si všiml při pozorování domorodých obyvatel, že používají na své nástroje zajímavý materiál. Byla to právě gutaperča, kterou používali na rukojeti svých nástrojů. Gutaperča je výborným elektrickým izolantem, dokonce i v prostředí kapalné vody, což potvrdil fyzik Michael Faraday. Díky tomu mohlo dojít k propojení Evropy s Amerikou transatlantickým kabelem. Prvním syntetickým plastem, který byl uměle vytvořen, se stal polyvinylchlorid (PVC) připravený francouzským chemikem H. V. Regnaultem v roce 1835. Regnault také ve stejném roce zavedl termín polymer. Průmyslového využití se tomuto materiálu dostalo v roce 1925, když se PVC ujala německá firma Farbenindustrie (I. G. Farben), která také zavedla obchodní název Igelit. Velký úspěch sklídl v plastikářském průmyslu John W. Hyatt, který v roce 1868 vynalezl novou hmotu a uvedl ji na trh pod názvem Celluloid. Tato látka nahradila nitrocelulóзовé plasty, které byly dosud nebezpečné možným výbuchem. Tento průkopník se v roce 1873 spojil se svým bratrem Isaiahem Smithem Hyattem a založili společně v New Jersey první plastikářskou továrnu v USA pod názvem Celluloid Manufacturing Company. V roce 1897 oddělil W. Kirsche z mléka bílkovinu kasein. Díky tomu mohl v Německu vyrábět plasty Adolf Splittler, který také objevil, že při hnětení kaseinu s formaldehydem se vytváří ve vodě nerozpustná hmota se zajímavými vlastnostmi. V roce 1909 se inspiroval americký vědecký pracovník Leo Hendrik Baekeland prací Adolfa von Baeyera. L. H. Baekeland se stal autorem několika patentů, ochraňujících výrobu nového plastu. Novým plastem se stal syntetický reaktoplast (fenolformaldehydová pryskyřice), který je znám také pod názvem Bakelit. [7] [1] [8]

1.2.4 Vývoj výroby kabelů a vodičů

Výroba kabelů patří do historicky nejstaršího oboru v elektrotechnickém průmyslu. Aby mohlo dojít ke vzniku samotných zařízení fungujících v závislosti na dodávce elektrické energie, bylo podmínkou vytvoření sítě, která propojí jednotlivá zařízení. Silové a sdělovací

kabely jsou tak nástroji, díky kterým došlo k vytvoření těchto sítí. Poprvé se začalo využívat sdělovacích vodičů pro telegrafy, jejichž historie zasahuje až na konec 18. století. V roce 1812 se povedlo ruskému vědci P. L. Schillingovi odpálit minu, která ležela na dně řeky Něvy. Schilling pro to použil izolovaný vodič, kde izolace byla vyrobena z ne vulkanizované pryže, která se na jádro vodiče nanasla ručně. Do té doby se jako izolace vodičů používalo bavlněné pryže či hedvábí napuštěné asfaltem či pryskyřicí. Na konci 19. století došlo k dalšímu vývoji silových kabelů, které byly nutné pro přenos elektrické energie. Zpočátku byly použity kabely s pryžovou izolací umístěné v kameninových trubkách. Pokrokem se stalo použití gutaperči jako vhodného izolantu vodičů. Kabely s gutaperčovou izolací se umísťovaly do olověných trubek, aby byly ochráněny před mechanickým poškozením. Díky vynálezu olovo-lisu, ke kterému došlo v roce 1879, se začaly používat kabely s pancéřováním a izolace byla vyrobena z juty. To se psal rok 1885. O pět let později došlo k vyrobení prvního kabelu, který byl konstruován až pro napětí 10 kV. Jako izolace byl použit impregnovaný papír. V následujících letech se používaly impregnační hmoty z olejů a kalafuna. Jak rostlo množství používaných zařízení, docházelo také k růstu provozního napětí v energetických sítích postupně na 20, 30 a 60 kV. Používané kabely trpěly značnými poruchami. Razantním pokrokem se stalo vynalezení stíněných kabelů, které byly nazývány jako Hochstädterovy kabely. Použití těchto kabelů odstranilo značné množství poruch a také vývoj těchto kabelů umožnil vyrobit roku 1923 kabel na vysoké napětí 130 kV. Po druhé světové válce byly vyrobeny kabely na napětí až 440 kV a vyvíjel se kabel pro napětí 600 kV. [9]

Sdělovací kabely byly vyvíjeny v závislosti na vývoji sdělovací techniky. Jako izolace sloužily textilní pásy a později gutaperča. Jak už bylo zmíněno v předchozí kapitole, byl tento typ izolace použit také pro propojení Evropy s Amerikou tzv. transatlantickým kabelem pro telefonní spojení. Tento kabel byl položen v roce 1866. Až v roce 1890 se začaly používat dnešní kabely s izolací papír – vzduch. Ve sdělovací technice docházelo ke značnému rušení telefonních hovorů, proto se začaly používat páry vodičů. Jeden pár umožnil přenášet několik hovorů. U kabelů s papírovou izolací to bylo až 48 hovorů. Další krok kupředu byl vývoj vysokofrekvenčních kabelů, které byly izolovány styroflexovou izolací, a sousých kabelů. [9]

1.2.5 Vývoj kabelového průmyslu na území tehdejší ČSSR

Rychlý vývoj především polymerních materiálů umožnil vstoupit na trh novým investorům. Historicky prvním společností, která vstoupila na území tehdejšího státního uskupení, se stala kabelovna v Bratislavě. To se psal rok 1895. Tato kabelovna montovala konce šňůr do zvláštních uskupení, které se označovaly jako flexo – výrobky. V jiných městech také vznikly kabelovny, bylo tomu například v Kladně, Děčíně, Praze - Hostivaři, Vrchlabí a Velkém Meziříčí. Široké portfolio výrobků vedlo k nízké produktivitě. Až hospodaření ČSSR vedlo ke specializovaným programům daných podniků a umožnilo tak větší produktivitu konkrétních společností. [9]

1.3 Struktura, fázový stav, krystalizace a základní vlastnosti polymerů

Makromolekulární řetězce můžeme rozdělit na lineární, rozvětvené nebo uspořádané do prostorové sítě. Makromolekulární řetězce vykazující neustálý pohyb molekul rozprostřených do určitých segmentů a zaujímají různá geometrická uspořádání neboli tzv. konformaci. Vlastnosti polymerů jsou určeny fázovým stavem, molekulovou hmotností či chemickým složením. Určení makroskopických vlastností polymerů na základě molekulární struktury je i v dnešních propracovaných teoriích velmi obtížné. Je to především z důvodu velkého množství nejrůznějších vlastností, které makromolekulární látky vykazují. Různé fyzikální stavy jsou komplikující, jelikož závisejí na molekulové hmotnosti a chemickém složení. [1]

1.3.1 Fázový stav

Bod varu u polymerních látek je určen především molekulovou hmotností. Při velmi vysoké molekulové hmotnosti dochází k posunutí bodu varu na velmi vysokou hodnotu. Dojde tak k posunutí nad teplotu rozkladu látky. Tato vlastnost tedy potlačuje existenci plynného stavu polymerů. Geometrické uspořádání makromolekulárních řetězců v pevném stavu určuje, zda je polymer v krystalickém, tj. vysoce uspořádaném stavu, a sklovitém, tj. neuspořádaném (amorfním) stavu. O sklovitém stavu lze tvrdit, že polymer je částečně v kapalném stavu, ovšem schopnost pohybu polymerních řetězců je potlačena. Není tedy možné, aby ve sklovitém stavu látka mohla téci. Tento stav je znám u všech amorfních látek. Polymerní látky jsou ještě schopny vykazovat tzv. kaučukový stav. Což je přechodový stav, kdy se nachází polymer mezi sklovitým a kapalným stavem. Tento stav lze charakterizovat především tím, že polymer lze v tomto stavu malou silou deformovat. Nelze však tvrdit, že se

polymer nachází v tuhém stavu, nebo kapalném stavu. Důvodem je deformace nezpůsobující nevratný tok, který je charakterizován jako plastický – kapalný. [1]

Polymery se mohou nacházet v těchto fázových stavech:

a) krystalický

b) amorfní – (sklovitý, kaučukový, plastický).

Stav, v jakém se polymer nachází a jaké jsou teplotní pochody v látce, je dán především molekulovou hmotností a chemickým složením. Každý stav polymeru určuje jiné fyzikální vlastnosti a různé chování polymerů. [1]

1.3.2 Krystalizační schopnost

Lineární a rozvětvené polymery rozeznáváme podle schopnosti či neschopnosti krystalizace na následující polymery [1]:

Polymery se sklonem k samovolné krystalizaci jsou především termoplastické, vláknotvorné a tvořící určitou vrstvu na povrchu tzv. filmotvorné, s vysokou pevností a houževnatostí, elastické, často špatně rozpustné či nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Mají úzkou kaučukovou oblast, tj. rychlý přechod z tuhé fáze do taveniny. Proto nejsou vhodné ke zpracování válcováním, vytlačováním, atd. Vhodný způsob zpracování je především rychlé roztavení, tedy vstřikování, zvlákňování, atd. Příkladem jsou polyetylen, polypropylen, polyamidy, gutaperča, polyformaldehyd.

Polymery samovolně nekystalizující jsou polymery, které krystalizují až při snížení teploty, nebo při působení deformační síly. Jsou kaučukovitěho charakteru, termoplastické, elastické a dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Zpracovávají se válcováním, vytlačováním a lisováním. Příkladem jsou přírodní kaučuk, syntetický izoprenový kaučuk, polyizobutylem, butylkaučuk nebo chloroprenový kaučuk.

Polymery nekystalizující za žádných podmínek jsou termoplasty i reaktoplasty. Jejich vlastnostmi je křehkost, transparentnost, jsou dobře rozpustné v řadě organických rozpouštědel. Lze je zpracovávat téměř všemi dostupnými technologiemi kromě zvlákňování

(důvodem je nízká pevnost připravených vláken pro praktické použití). Příkladem jsou polystyren, polymethylmethakrylát, polyvinylchlorid, nevytvrzené rezolové pryskyřice.

Krystalizace polymerů je ovlivněna následujícími faktory [1]:

- polaritou skupin polymerního řetězce,
- geometrickou pravidelností,
- objemem substituentů na něm vázaných (u rozvětvených makromolekul počet rozvětvení a délka postranních řetězců),
- ohebností polymerního řetězce.

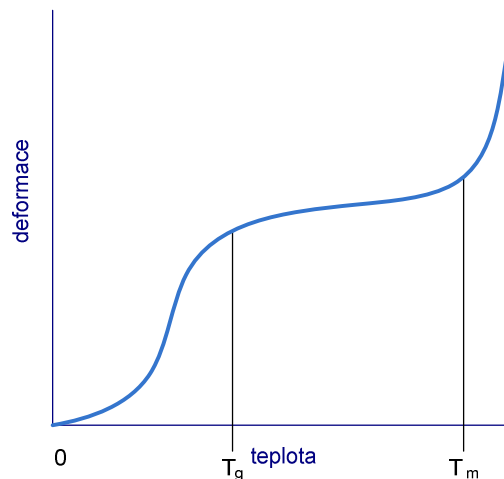
Ideálním případem amorfního polymeru by měla být nejneuspořádanější konformace makromolekulárních řetězců. Ve skutečnosti však převládají konformace energeticky nejvýhodnější. Mezimolekulární síly jsou urovnány do energeticky nejnižších konformací. Tyto konformace způsobují vzájemné přibližování řetězců. Vlivem soudružnosti neboli kohezní energie řetězců dochází k uvolnění tepelné energie. Jestliže je tato tepelná energie větší než energie jejich tepelného pohybu, jsou vytvořeny ideální podmínky pro sduřování makromolekulárních řetězců do větších celků, a dochází tak ke krystalickému uspořádání. U polymerů dochází obvykle k méně symetrickým krystalickým soustavám. [1]

1.3.3 Molekulová hmotnost

Rozlišení makromolekulární látky od nízkomolekulární je možné určením molekulové hmotnosti. Molekulová hmotnost charakterizuje samotný polymer a především určuje chování polymeru v různých podmínkách. Mechanické vlastnosti polymeru jsou závislé na polymeračním stupni tj. počet merů v makromolekule. Pro minimální mechanickou pevnost by měla makromolekula obsahovat množství merů od 40 do 80. Polymery převyšující tuto hodnotu jsou zajímavé pro praxi, jelikož takové polymery dosahují uspokojivých mechanických vlastností. Navíc růst makromolekulárního řetězce zvyšuje mechanickou pevnost. Při uvádění molekulové hmotnosti je třeba uvést, zda se jedná o makromolekulární nebo nízkomolekulární látku. Důvodem je rozdílná délka řetězců. [1]

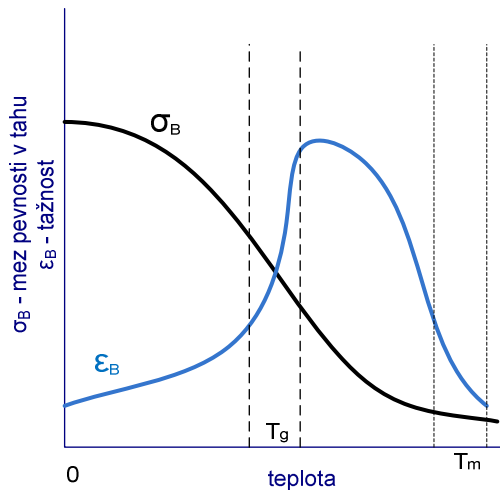
1.3.4 Mechanické vlastnosti závislé na fázovém stavu termoplastů

Amorfní podíl, který určuje teplotní chování polymeru je určen teplotou skelného přechodu, která je také nazývána jako teplota zesklnění (T_g). Krystalický podíl je určen teplotou tání (T_m). Chování polymeru za daných podmínek je popsáno tzv. termomechanickou křivkou, která je zobrazena na obrázku 1. 3.



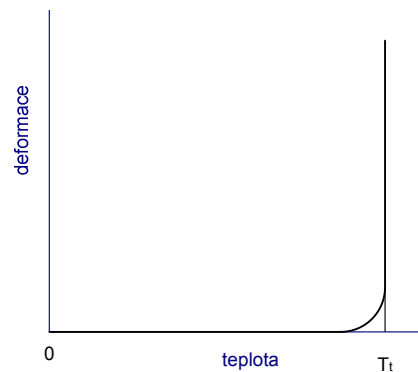
Obr. 1. 3 Termomechanická křivka amorfního polymeru; překresleno z [10]

Oblast, kde přechází polymery ze sklovitého stavu do kaučukového stavu, je oddělena právě jasně stanoveným přechodem T_g . Každý polymer je charakterizován jinou teplotou přechodu mezi skelným a kaučukovým stavem. Oblast mezi T_g a T_m je tedy nazývána jako kaučuková oblast. V této oblasti probíhá značně malá deformace, která je převážně vratná. V oblasti vpravo od bodu T_m se nachází oblast tečení. V této oblasti nastává díky zahřívání značná deformace, která mění pevné skupenství polymeru na kapalný polymer, a dochází tak k jeho nevrátným deformacím. Pokud je teplota vyšší než teplota T_m , hovoří se o tzv. plastickém stavu. Z mechanického hlediska dochází v okolí skelného přechodu u amorfních polymerů k náhlé změně tepelné odolnosti vůči mechanickému napětí, které se projevuje náhlým snížením pevnosti látky. Na druhou stranu, zde dochází ke zvýšení tažnosti látky, což zobrazuje obrázek. 1. 4. V oblastech, kdy je pevnost materiálu již velmi malá, nastává také pokles tažnosti a mechanická soudržnost materiálu se tak vytrácí. Oblast maxima tažnosti je využívána při tzv. hlubokém tažení a vakuovém tvarování, jelikož jsou zde nejvhodnější teploty pro daný technologický proces. U některých látek jako je například termoplastický polyvinylchlorid (PVC), nastává v oblasti tečení počínající rozklad. Tento jev se projevuje náhlým zbarvením a dehydrochlorací, který lze ovlivnit přidáním teplotních stabilizátorů. [10]



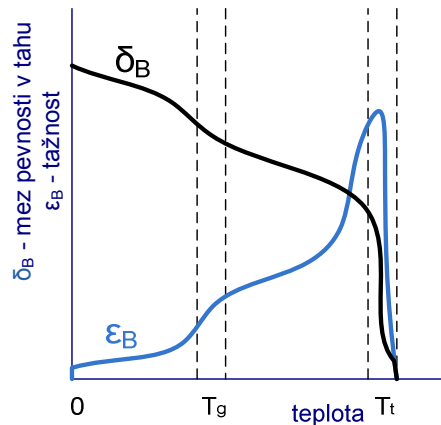
Obr. 1. 4 Teplotní závislost meze pevnosti v tahu σ_B a tažnosti ϵ_B polyvinylchloridu
 T_g – oblast teploty skelného přechodu; T_m – oblast teploty tání; překresleno z [10]

U krystalického polymeru je termomechanická křivka popsána na následujícím obrázku 1. 5.



Obr. 1. 5 Termomechanická křivka krystalického polymeru; překresleno z [10]

Vysoce krystalické polymery, které nemají extrémně velkou relativní molekulovou hmotnost, nemají téměř žádný kaučukový stav. U těchto polymerů nastává náhlý přechod z tuhého do kapalného stavu a ještě rychlejší přechod pokud obsahuje více krystalické fáze. Růst amorfní fáze způsobuje v termomechanických křivkách výraznější oblast kaučukovitého stavu, jak je tomu možno vidět na obrázku 1. 6. Z obrázku vyplývá, že se mechanické vlastnosti výrazněji začínají měnit až v oblasti teploty skelného přechodu. V oblasti teploty tání nastávají razantní mechanické změny, tj. ztrácí se prakticky pevnost v tahu (σ_B) a tažnost (ϵ_B). Výrazné maximum, které se objevuje před razantním poklesem tažnosti, je charakterizováno hranicí soudružnosti materiálu. [10]



Obr. 1. 6 Teplotní závislost meze pevnosti v tahu σ_B a tažnosti ε_B krystalického polyetylenu
 T_g – oblast teploty skelného přechodu; T_m – oblast teploty tání; překresleno z [10]

1.4 Využití termoplastů v kabelovém průmyslu

Elektrický kabel je komponent, který slouží k přivedení elektrické energie od zdroje ke spotřebiči. Základní dvě části kabelu jsou jádro a plášť. Jádro je vyrobeno z vodivého materiálu. V současnosti je tímto materiálem především měď či hliník. Jádro slouží k vedení elektrického proudu. Druhou základní částí kabelu je plášť. Právě izolace je poměrně různorodý materiál složený z polymerních materiálů. O tom, jaký polymerní materiál je nejvhodnější pro izolaci jádra, rozhoduje především použití kabelu a jeho provozní prostředí, v neposlední řadě také zákazník. Trend vývoje izolačních směsí pro kabelový průmysl je především směřován na bezpečnost osob pohybujících se v blízkosti elektrických vodičů a také na zabezpečení zařízení při jakékoliv havárii a to vše se zřetelem na finanční náklady. Proto se vyvíjejí polymerní směsi, které tyto požadavky naplňují.

1.4.1 Rozdělení izolačních materiálů používaných v kabelovém průmyslu

Některé často používané izolační materiály, které slouží pro výrobu izolačních směsí, jsou rozděleny na kategorie v následující tabulce 1. 1. Tabulka neobsahuje všechny používané izolační materiály, ale jen výčet některých často používaných materiálů na základě informací z webových stránek společnosti Encables. [11]

Tab. 1. 1 Rozdělení některých izolačních materiálů užívaných pro výrobu kabelů [11]

Vulkanizované elastomerické polymery	EPR, EPDM, silikonový kaučuk
Termoplastické polymery	PVC, PP, PET, TPE, TPU, EVA, SANTROPEN ¹ , Fluoropolymery ²
Zesíťené izolační polymery	XLPE

1.4.2 Vulkanizované elastomerické polymery používané v kabelovém průmyslu

Tyto materiály jsou dobře ohebné a odolné proti otěru. Provozní teploty se pohybují v rozmezí 70 °C ÷ 90 °C, což jsou pro použití v praxi poměrně nízké provozní teploty. Tyto látky málo odolávají vůči olejům, pohonným hmotám či oxidačním chemickým činidlům jako je například kyselina sírová nebo ozón. Existují ale i kaučuky odolné vůči olejům a uhlovodíkovým látkám. Je to například polychloropren (Neopren). Další látkami, které lze zařadit do této skupiny jsou silikonové kaučuky, které se běžně nazývají Silikony, a které jsou velmi odolné vůči vysokým teplotám v rozmezí 180 °C ÷ 250 °C, ovšem nejsou odolné proti otěru nebo přetržení. [11]

1.4.3 Termoplastické polymery používané v kabelovém průmyslu

Termoplastické materiály jsou tužší než vulkanizované elastomery a jejich provozní teploty se pohybují v rozmezí od 60 °C ÷ 70 °C (u materiálů PE a PVC nižší kvality) až do teploty 260 °C (PTFE). Všechny termoplastické polymery jsou charakterizovány teplotou tání, nad kterou materiál ztrácí veškeré elektrické a mechanické vlastnosti. Zvláštní skupinou termoplastů jsou termoplastické elastomery, příkladem můžou být materiály s obchodním názvem SANTROPEN®, které vykazují podobnou ohebnost a pružnost jako u vulkanizovaných kaučuků. Fyzikální vlastnosti a provozní teploty jsou charakteristické pro základní polymer, z kterého jsou tyto látky vyrobeny.

¹ SANTROPEN® - termoplastický elastomer používaný jak pro izolaci, tak pro plášť elektrických kabelů. Materiál je vyroben z izotaktického polypropylenu a ataktického (gumového) polypropylénu. Ataktický PP je pružný materiál díky chemickým vazbám [11]. Tento materiál se používá v automobilovém průmyslu vzhledem ke své pružnosti, šetrnosti k životnímu prostředí, hmotnosti, nízkým výrobním nákladům oproti běžným termoplastickým polymerům a kaučukům. [12]

² Fluoropolymery – jedná se o polymery s vysokou tepelnou a chemickou odolností, nízkou hořlavostí a výbornou odolností proti stárnutí v atmosférických podmínkách. Fluoropolymery jsou velmi drahé materiály. [4]

Polyvinylchlorid (PVC)

Je jedním z nejdůležitějších termoplastů. Má široké možnosti použití a to nejen v kabelovém průmyslu. Je jedním z nejvíce používaných materiálů mezi termoplasty společně s polyetylenem a polypropylenem. To především díky malé finanční náročnosti výroby a snadné možnosti zpracování jeho polymeru. Vyrábí se například válcováním, vytlačováním, vstřikováním, vyfukováním, vakuovým tvarováním atd. Je odolný proti působení agresivních činidel a organických rozpouštědel. Chemicky je PVC odolný proti hydroxidům a kyselinám, pokud nemají oxidační charakter. Nejvíce reaktivními jsou atomy chloru a nenasycené vazby. Se vzrůstající teplotou roste množství pohlcené vody především u měkčeného PVC. Asi při 25 °C je absorpce vody cca 1 %. Množství absorpce vody je způsobeno především emulgátory nebo ochrannými koloidy, což jsou zbytky po polymeračním procesu. Pro užití v kabelovém průmyslu je požadavek na co nejmenší nasákavost. Proto se především užívá PVC vyrobené suspenzní polymerací³, které emulgátory neobsahuje. [10] [1]

Výroba PVC

Průmyslově se polyvinylchlorid vyrábí suspenzní, emulzní⁴ a blokovou polymerací⁵, čímž vzniká bílý prášek termoplastického charakteru. Výroba PVC se jeví méně výhodná oproti výrobě PE, PP, PS. To především z důvodu větší energetické náročnosti na rozklad taveniny polymeru. Proto je třeba při výrobě používat maziva a změkčovadla i stabilizátory. Ovšem použití změkčovadel zásadně zhoršuje odolnost vůči agresivním činidlům. Fyzikální a chemické vlastnosti PVC jsou závislé na způsobu výroby. Nejvýznamnější mechanickou vlastností PVC je jeho pevnost v tahu. Suspenzní polyvinylchlorid v ČR vyrábí Spolana Neratovice a.s. pod označením Neralit. [4] [1]

Pro zpracování tvrdého PVC je nutné použít maziva. Maziva zabraňují vzniku frikčního tepla, které vzniká třením zrn PVC o sebe a o kovové plochy uvnitř zpracovatelského stroje. Dále maziva také zabraňují nalepování taveniny na stěny stroje. Maziva zlepšují tokové

³ Suspenzní polymerace – způsob výroby polymerů, kdy se řetězová reakce velkého počtu molekul vyvolává v suspenzi. [1]

⁴ Emulzní polymerace - způsob výroby polymerů, kdy se řetězová reakce velkého počtu molekul vyvolává v emulzi. [1]

⁵ Bloková polymerace – vyvolaná řetězová reakce monomeru za podmínky, že je polymer v monomeru rozpustný, postupnou reakcí vzniká viskóznější roztok, který tuhne ve výrobní nádobě do požadovaného tvaru. [1]

vlastnosti a lze tak PVC přesně tvarovat. Jako maziva se používají kovová mýdla (stearan vápenatý, různé vosky, estery, amidy vyšších mastných kyselin, hydrogenované kyseliny rybích olejů aj.). Zajímavostí je, že malý přídavek polymetylmethakrylátu zlepšuje zpracovatelnost PVC. Dalším prvkem, který významně ovlivňuje vlastnosti a zpracování PVC, jsou změkčovadla (tzv. aditiva). Jsou to málo těkavé organické látky, které snižují teplotu tání a teplotu skelného přechodu, snižují křehkost a pevnost v tahu, ale naopak zvětšují průtažnost a odolnost proti mrazu a zpracovatelnost. Aditiva, která se dobře snáší s PVC jsou označována jako primární změkčovadla, naopak ta která nejsou příliš snášenlivá s PVC, jsou nazývána jako sekundární změkčovadla. Primární změkčovadla snižují kontakt polymer-polymer, což způsobí snížení teploty skelného přechodu a následně zvýšení plasticity za nižších teplot než je u polymerů bez změkčovadel. Jako primární změkčovadla se používají estery kyseliny ftalátové, estery alifatických dikarboxylových kyselin, estery kyseliny fosforečné. Na sekundární změkčovadla se používají estery kyseliny olejové a ricinoolejové, epoxidové sloučeniny, chlorované parafíny. [4]

Zpracování tvrdého PVC

PVC je tvarovatelný nad teplotou 150 °C. Při zpracování se přidávají k sypkému zrnitému prášku stabilizátory, maziva, barviva a vše se smísí v práškovém směšovači nebo v extrudéru, ze kterého dojde při teplotě mezi 150 °C až 200 °C k vytlačení materiálu, který se následně vytlačí přes síto a z takto vytlačené směsi se nasekají granule. Tvrdý PVC se používá na výrobu vodovodních trubek či folií. Ve světě převažuje výroba tvrdého PVC. [4]

Zpracování měkčeného PVC

Směs PVC se zpracuje společně se změkčovadly, stabilizátory či pigmenty na polotuhé až měkké meziprodukty, ze kterých se válčováním, vytlačováním či přetlačováním zpracovává PVC na požadovaný koncový výrobek. Směs je zahřívána na teplotu 160 °C až 180 °C, při této teplotě dochází k želatinaci (tj. dojde k vytvoření solů, který je u neúplných směsí průsvitný až průhledný). Měkčený PVC se používá například na výrobu izolačních směsí pro kabely. V ČR převažuje výroba měkčeného PVC. [4]

Odolnost PVC vůči teplu

Nevýhodou PVC je, že růstem tepla odštěpuje nízkomolekulární produkty. Z 95 % odštěpuje chlorovodík (HCl) a dochází tak k zásadním změnám v chemickém složení.

Chlorovodík může při vyšší vlhkosti způsobovat značnou korozi materiálu, což je nebezpečné pro zpracovatelská zařízení. Proto je kladen značný důraz na tepelné stabilizátory, které mají omezit vlastnosti uvolňujícího se chlorovodíku. Tepelná destrukce PVC je doprovázena změnou barvy postupně ze žluté až do černé, avšak tepelná destrukce nemá vliv na změnu mechanických vlastností. [10]

Odolnost PVC vůči atmosférickým vlivům

Účinek ultrafialového záření je znatelný především při venkovních aplikacích kabelu a to za určitých atmosférických podmínek (teplota, vlhkost, dešťové srážky, ozon, atd.) Ultrafialové záření má vliv především na mechanické a elektrické vlastnosti izolační směsi, které se projevují změnou barvy. U měkčeného PVC jsou významným faktorem povětrnostní vlivy, které způsobují ztrátu změkčovadel a následně tak pokles mechanické a elektrické odolnosti. I přes tyto negativní vlastnosti je PVC odolnější proti povětrnostním vlivům více než polyetylen, polypropylen či polyamid. [10]

Ještě před pár lety byly nejčastěji vyráběné kabely izolované PVC a byly také nejrozšířenějšími na trhu. To hlavně díky víceúčelovosti PVC a cenové dostupnosti. Ovšem problémem se u PVC stal dopad na životní prostředí. Jak již bylo řečeno, pro výrobu PVC je třeba použít změkčovadla (ftaláty) a stabilizátory (olovo), které mají negativní dopad na životní prostředí. Problémy s PVC byly také způsobeny obsahem molekul chloru. Chlor se začíná z PVC uvolňovat při hoření. Páry chlóru způsobují zdravotní komplikace osob, což je při havárii elektrického vedení nepřijatelné. Navíc zákaz používání olova způsobil horší termické vlastnosti a životnost při vyšších teplotách tohoto materiálu. [11]

Polyetylen (PE)

Polyetylen se uvádí pod několika obchodními názvy (Liten, Bralen, Hostalen, Vestolen, Alkathen). Povrch etylenu připomíná vosk, je měkký a poddajný, značnou výhodou je jeho chemická odolnost, především nereaguje s organickými rozpouštědly, s kyselinami a zásadami. Dále odolává vodě a vykazuje nízkou propustnost vodních par. Etylen je bezbarvou látkou, která vykazuje v tenké vrstvě průsvitnost a v silnější vrstvě mléčné zakalení. Dále se jedná o pružný, pevný a houževnatý materiál s pevností v tahu u lineárního PE 20 MPa – 33 MPa a u rozvětveného 9 MPa – 15 MPa [4]. V elektrotechnice, a to především v kabelovém průmyslu, je oblíben a hojně používán především jako izolant a to díky vynikajícím

dielektrickým hodnotám [4]. Specifický odpor je $10^{15} - 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ [9]. Průrazné napětí 30 kV/mm – 40 kV/mm [9]. Dielektrické vlastnosti polyetyleny jsou závislé na teplotě a frekvenci. Základní typy polyetyleny jsou LDPE (PE o nízké hustotě), HDPE (PE o vysoké hustotě), LLDPE (lineární PE o nízké hustotě). Teplota tání je uváděna u lineárního PE mezi 125 °C – 136 °C, a u rozvětveného mezi 105 °C – 115 °C [4]. V mrazu PE nekřehne až do -40 °C, s přidáním polyizobutylénu až do -60 °C [4]. Tvar polymerních řetězců je určen různými polymeračními mechanismy, tedy různou technologií výroby. PE se připravuje polymerací monomeru etylenu, což je hořlavý plyn, který není pro člověka jedovatý. Polyetylen hoří modrým plamenem a při hoření materiál měkne a odkapává. Strukturální charakteristika PE je lineární, krystalický, nepolární. V případě lineárně rozvětveného PE je krystalinita⁶ nízká. Polyetylen se dodává ve formě folií, bloků, pásků, trubek nebo také drti, která se užívá jako stříkací materiál. Životnost za běžných atmosférických podmínek je 2 až 3 roky, v tropických podmínkách za přítomnosti značného slunečního záření se zkrátí životnost až na 2 měsíce. Při užití přídatného materiálu (saze), dojde ke zvýšení životnosti až na 20 let. [13] [14]

Odolnost PE proti chemikáliím

Polyetylen je málo reaktivní látkou, proto je řazen mezi chemicky odolné plasty. Obecně odolává neoxidačním kyselinám (např.: kyselině chlorovodíkové, fluorovodíkové, fosforečné a zředěné kyselině dusičné a sírové). Kyselina dusičná a kyselina sírová reagují s PE zvláště při vysokých teplotách. Obecně je teplo důležité pro chemickou reakci polyetyleny s jinými látkami. Kyselina chlorovodíková reaguje s PE a nabourává jeho strukturu a mění mechanické vlastnosti. Koncentrovaná kyselina chlorovodíková (37%) snižuje po třech měsících pevnost v tahu jen o 7 % a protažení o 50 %. Působením stejné kyseliny s koncentrací 30 % při teplotě 60 °C se životnost PE pohybuje v řádech několik let. Odolnost PE vůči polárním rozpouštědlům (alkoholy, aldehydy, glycerol, atd.) je při běžné teplotě značná. Při zvýšené teplotě odolnost klesá. U nepolárních rozpouštědel (tetrachlormetan, benzen, toluen) je při zvýšené teplotě chemická odolnost značně zhoršena. U polyetyleny platí, že čím více obsahuje krystalické fáze, tím více je vůči rozpouštědlům odolnější. [10]

⁶ Krystalinita – udává podíl krystalické fáze v polymeru. Čím vyšší je podíl krystalinity v polymeru tím vyšší je jeho měrná hmotnost. [4]

Klimatické vlivy závislé na stárnutí PE

Jak již bylo řečeno polyetylen je málo odolný proti slunečnímu záření a povětrnostním vlivům, a to především za přítomnosti kyslíku. Na stárnutí PE má vliv především fotochemická oxidace. Před touto oxidací, lze PE chránit použitím některých vhodných antioxidantních činidel nebo UV – absorbérů. Před účinky UV záření lze PE ochránit použitím různých pigmentů, jako jsou třeba oxid železitý, zinečnatý, chroman olovnatý. Ovšem je nutno podotknout, že tato ochrana není dokonalá a to z důvodu slabé povrchové vrstvy pigmentu. Velký stabilizační účinek je dosažen použitím sazí, které se přidávají v množství 1 % hmotnosti polymeru. Saze ovšem neochraňují zcela dokonale při vysokých teplotách, proto je třeba je kombinovat s antioxidanty. Jiným projevem nestabilitu polyetylen je zkrhnutí při dvouosém nebo víceosém tlakovém zatížení. Tomu lze zabránit použitím PE s větší molekulovou hmotností nebo přimícháním 5 % až 10 % polyizobutylénu. [10]

Termo-oxidační degradace PE

V inertní atmosféře je PE při tepelném zatěžování dosti stálou látkou, a to až do teploty cca 300 °C. Kyslík má však zásadní vliv na rozklad. Při teplotě cca 150 °C PE tmavne a relativní molekulová hmotnost se zmenšuje. Termo-oxidační degradace je sledována pomocí absorpce kyslíku v uzavřeném systému. Termo-oxidační degradace způsobuje snížení relativní molekulové hmotnosti a tím i snížení mechanických vlastností. Dále tato degradace způsobuje zvýšení obsahu karbonylových skupin (označovaných jako CO), které mění dielektrické vlastnosti materiálu. Teplem PE nedepolymeruje⁷. Jen při vysokých teplotách se uvolňují nízkomolekulární tepelné a tepelně oxidační produkty (uhlovodíky, voda, formaldehyd, acetaldehyd, aceton, metylalkohol, vodík, CO, CO₂ aj.). Všechny tyto produkty obsahují asi 70 % absorbovaného kyslíku. V některých případech dochází i k síťování, a to především při působení vysokých teplot. Síť je tvořena kyslíkovými můstky mezi makromolekulami. Tyto můstky lze hydroliticky odstranit kyselinami nebo zásadami. To je také důvod proč PE kyselinám a zásadám při vysokých teplotách málo odolává. [10]

Užití polyetylen

V elektrotechnice se používá jako elektroizolační materiál, dále se používá v elektronice nebo pro výrobu akumulátorů. V obalové technice pro výrobu folií. V neposlední řadě je

⁷ Depolymerace – rozklad chemicky složitých látek na jednoduché prvky [59]

užíván pro vodoinstalační zařízení, potrubí, láhve na potraviny, nádoby na uskladnění chemikálií, povlakové vrstvy na ochranu proti korozi kovů a jiných materiálů, výrobu spotřebního zboží všeho druhu, zdravotnictví. [13]

Kabely izolované nezesítěným PE

Tento druh izolace není v praxi příliš využíván, především z důvodu provozní teploty na mezi 70 – 90 °C, což je pro praktické využití velmi omezující teplota. Existují kabely na bázi polyetyleny (např.: s vyššími provozními teplotami, které obsahují retardéry hoření a obsahují látky pro snížení emise kouřových plynů), které nacházejí použití pro oheň nešířící, oheň retardující či bezhalogenní kabely v kombinaci s pokročilejšími materiály na bázi silikonu. Příkladem takových kabelů je např.: poly-fire-resistant, fire resistant cable BS 6387 od výrobce CET ELETRIC. [11]

Polypropylen (PP)

Uvádí se pod několika obchodními názvy jako Mosten, Tatren, Moplen, Daplen, Propathene. Je to lineární, amorfní, nepolární látka. Teplota skelného přechodu je -24 °C a teplota tání je 176 °C. Průmyslově se PP vyrábí beztlakovou polymerací⁸ propenu na polypropylen v přítomnosti dalších sloučenin. Výroba je podobná výrobě nízkotlakého polyetyleny. Polypropylen je bezbarvá látka v tenké vrstvě transparentní. Vyšší teplota měknutí a tím i použitelnost při vyšších teplotách odlišuje PP od PE. Dále se od PE liší nižší hustotou, menší odolností vůči mrazu, oxidací a povětrnostní odolností. Ovšem polypropylen má na rozdíl od polyetyleny větší pevnost, tvrdost a odolnost vůči oděru. PP je odolnější proti chemickým rozpouštědlům než PE, zvláště při vysokých teplotách. Podobně jako polyetylen se rozpouští při teplotách okolo 80 °C v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Vykazuje vyšší odolnost proti nasákavosti vody než PE a je velmi odolný proti korozi. Monomer propylen je narkotikum s nežádoucími reakcemi krevního oběhu. [13] [1]

Užití polypropylenu

Zpracovává se podobně jako PE tj. vstřikováním a vyfukováním na menší a duté předměty. Vytlačováním se vyrábějí trubky, desky, profily. Desky a bloky se také vyrábějí

⁸ Polymerace – je řetězová chemická reakce velkého počtu molekul monomeru, při níž vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Pro nastartování polymeračního procesu je třeba aktivovat reakci určitým množstvím energie [1]

z granulovaných směsí PP. Použití PP je podobné jako u PE. Vzhledem k jeho lepším mechanickým vlastnostem se více využívá na konstrukční části strojů a přístrojů například v automobilovém průmyslu (přístrojové desky, větráky, nárazníky, součásti vysavačů atd.). Ve zdravotnictví se používá díky vysoké teplotě tání, která umožňuje sterilizaci nástrojů. Na rozdíl od PE se PP používá na výrobu mechanicky a chemicky odolných vláken. [1]

Kabely izolované v homopolymerním PP

Tyto kabely jsou složeny z molekulárních řetězců polypropylenu. Vyznačují se tuhou izolací, která má dobré mechanické vlastnosti s odolností proti oděru a s výbornou odolností proti nasákavosti vody. Oproti kabelům izolovaným v PE mají vyšší odolnost vůči teplotě a provozní teplota je vyšší o 125 °C. Tyto vlastnosti předurčují kabely izolované v PP k použití v prostředích značného tepelného namáhání (např.: kabely vedené v prostoru motoru u automobilu). Vzhledem ke své tuhosti, tedy špatné ohebnosti, nejsou tyto kabely příliš využívány. S ohledem na svou tuhost se používá průměr vodiče obvykle do 10 mm². [11]

Polystyren (PS)

PS je jeden z nejstarších syntetických polymerů a v současné době je řazen mezi nejpoužívanější polymery společně s polyolefiny⁹ (polyetylen, polypropylen) a polyvinylchloridem. Strukturně se jedná o lineární, amorfní, nepolární látku. Lze ho snadno připravit. Vzniká polymerací styrenu. Na trhu je uváděn pod různými obchodními názvy jako Polystyrol, Trolitul, Styren, Krasten, Koplén, Hostyren. PS je tuhý, křehký, neohebný a průhledný materiál s vysokým leskem (index lomu 1,60 [13]), který má výborné elektroizolační vlastnosti. Při běžných podmínkách je odolný proti oxidaci, ovšem není vhodný pro časté klimatické změny ve venkovním prostředí, jelikož fotooxidací dochází ke žloutnutí. Je použitelný do 75 °C. Nad teplotou 130 °C je tekutý. Teplota zesklňování ($T_g = 90$ °C). Výhodou PS je možnost vybarvení do značných odstínů. Je odolný proti kyselinám, zásadám, vodě, acetonu, alkoholu, atd. Při vysokých frekvencích vykazuje velmi malý ztrátový úhel. [1]

⁹ Polyolefiny – významná skupina velmi rozšířených polymerů, do které řadíme např.: PE, PP [1]

Odolnost PS proti chemikáliím

PS je méně chemicky odolný vůči agresivním činidlům ve srovnání s polyolefiny. Důvodem je amorfní stav polymeru, jelikož reaktivní vodík na terciárním uhlíku společně s fenylovými jádry jsou dobře chemicky reagující. Amorfní stav je také příčinou malé odolnosti vůči nepolárním rozpouštědlům. Naopak dobrá odolnost PS je proti vodě a roztokům neoxidačních solí. [10]

Tepelná a světelná degradace polystyrenu

Polystyren je látkou, která snadno tepelně depolymeruje při vysoké teplotě. Tato tepelná depolymerace je doprovázena žloutnutím polymeru. Tepelná degradace nastává při teplotě 130 °C. Množství kyslíku ovlivňuje rychlost reakce ale i zbarvení PS. Přídavek antioxidačních činitelů a alkalicky reagujících látek rychlost reakce zpomaluje. [10]

Kyslík má zásadní degradační vliv na PS. V inertní atmosféře by PS odolával světelnému záření několik let, ovšem v přítomnosti kyslíku dochází u polystyrenu ke žloutnutí, křehnutí a k poklesu relativní molekulové hmotnosti. Zhoršení odolnosti proti klimatickým vlivům je zapříčiněno fotochemickou oxidací. Odolnost PS vůči slunečnímu záření závisí také na obsahu zbytkového monomeru, který obsahuje dvojnásobné vazby, které reagují s UV světlem. Pro ochranu před slunečním zářením se aplikují stabilizátory, v podobě antioxidantů, tepelných a světelných stabilizátorů (UV-absorbéry) a plnidla (saze, kaolín), které slouží k zesílení účinnosti stabilizátorů [13]. Monomer styren (vinylbenzen) má narkotické účinky, proto není vhodné PS spalovat nebo používat v prostředí s nebezpečím vzniku požáru. Při hoření uvolňuje jedovaté produkty (styren, oxid uhelnatý aj.). Přes tyto poznatky patří polystyren mezi nejvíce odolávající polymery klimatickým vlivům, a odolává i mikroorganismům. [10]

Užití Polystyrenu

Má velmi malý ztrátový úhel při vysokých frekvencích, proto se využívá v elektrotechnice [1]. Užívá se pro výrobu izolace v podobě styroflexového kordelu a styroflexové pásky u sdělovacích vysokofrekvenčních kabelů [13]. Dále pro výrobu elektrotechnických součástek, skříněk a krytů audiovizuální a spojovací techniky [9].

Polytetrafluoretylen (PTFE)

Na trhu se tato látka objevuje od čtyřicátých let 20. století pod obchodním označením Teflon. Jedná se o látku s lineárním uspořádáním řetězců, krystalickou, nepolární. Teplota zesknutí je 127 °C a teplota tání 327 °C. PTFE se vyrábí polymerací tetrafluoretylenu, za použití organického peroxidu, jako iniciátoru, a při zvýšeném tlaku. PTFE je tvárný materiál bílé barvy s vysokým procentem krystalinity. Značná vysoká chemická i mechanická odolnost připomíná vlastnosti skla či smaltů nebo některých ocelí. Chemická odolnost vůči agresivnímu prostředí při teplotách od -250 °C až do 250 °C ho předurčuje k použití v mnoha aplikacích. Odolnost této látky je dána především kumulací elektronů atomy fluoru, která vytváří ochranou bariéru uhlíkového řetězce a zpevnění meziuhlíkové vazby, která je projevem tepelné odolnosti. Krátkodobé tepelné namáhání může být prováděno až do teploty 305 °C. Maximální teplota trvalého použití je 220 °C až 260 °C. PTFE depolymeruje až při teplotách 600 °C až 700 °C. Křehkost neklesá ani při teplotách -269 °C (tj. teplota kapalného Héliu). Téměř nepropouští vodu. Při vysokých teplotách, blízkých teplotě tání je struktura PTFE narušována kapalným fluorem, fluoridem boritým a fluorovanými uhlovodíky. Taktéž dobře odolává klimatickým vlivům. Projevuje se však degradace na UV a ionizující záření, bohužel i krátkodobého charakteru, což způsobuje zhoršení elektrických vlastností a mechanických vlastností. Tato degradace je doprovázena uvolňováním fluoru a monomeru. Zpracování PTFE je podobné práškové metalurgii, kdy se práškový polymer lisuje při vysokém tlaku za studena, což je první fáze. V druhé fázi se polymer spéká v požadovaném tvaru při teplotě okolo 390 °C. Třetí fázi je chlazení ve vodní lázni. Tepelný rozklad uvolňuje jedovaté látky, které negativně působí i na ozónovou vrstvu stratosféry. [13]

Užití PTFE

Díky vysoké tepelné odolnosti a chemikáliím se používá ve strojírenství a chemickém průmyslu (součástky čerpadel, těsnicí součásti, ochranné povrchy). V elektrotechnice je PTFE používán díky nezávislosti dielektrických vlastností na frekvenci, dále jako izolační opláštění kabelů určených pro vysoké teplotní namáhání či specifické součásti pro elektrotechnický a elektronický průmysl. Nevýhodou je energetická náročnost zpracování, ovšem i přesto je vyhledávanou látkou. [13]

Kabely izolované v PTFE

Izolace z PTFE je spékána ve speciálních trubkách a umožňuje tak kabelům provoz v rozsahu teplot -100 až + 260 °C. Tato izolace dovoluje kabelu fungování i za přítomnosti plamene nebo při požáru, neboť fluor obsažený v molekule plamen dusí a zabraňuje dalšímu šíření plamene, jako jiné halogeny. Požaduje-li zákazník kabel bez halogenů, nelze fluoropolymery použít. [11]

Kabely izolované ve fluoropolymerech

Struktura molekul je odvozena od struktury PTFE, ovšem tyto materiály lze vyrábět vytlačováním za tepla. Vlastnosti těchto materiálů jsou významné především: stálostí vůči chemikáliím, vysokou izolační odolností, specifickým odporem a stálostí elektrických a mechanických vlastností při širokém rozsahu teplot. [11]

Následující tabulka 1. 2 znázorňuje rozsah provozních teplot pro vybrané fluoropolymery, které patří k nejčastěji používaným dle výrobce Encables.

Tab. 1. 2 Vybrané fluoropolymery s rozsahem provozních teplot [11]

zkratka	název	rozsah provozních teplot
ETFE	etylen-tetra-fluoro-etylen	- 60 až + 155 °C
FEP	fluoro-etylen-propylén	- 100 až +205 °C
MFA	metoxy-fluoro-alcoxy	- 100 až +240 °C
PFA	perfluor-alcoxy	- 100 až + 250 °C
PTFE	poly-tetra-fluoro-etylen	- 100 až +260 °C

Kabely izolované fluoropolymery se používají například v odvětví osvětlovací techniky nebo ve vojenských odvětvích. Dále jsou kabely používány v aplikacích, při nichž je třeba zaručit dobrou izolaci s malou tloušťkou a obrysem a konečně v prostředích s agresivními chemickými činidly. [11]

Kabely izolované v termoplastických elastomerech (TPE)

Jsou to polymerní látky, které vykazují vlastnosti kombinované s kaučuky a termoplasty. Při pokojové teplotě vykazují vlastnosti elastomerů, ovšem lze je zpracovávat jako termoplasty. Při zpracování je třeba dbát na minimální teplotu taveniny, aby u výrobků nedocházelo k tzv. studeným spojům. Termoplastické elastomery jsou tedy značně citlivé na

rozdíly teplot. Provozní teplota těchto materiálů se pohybuje do 100 °C a maximální krátkodobé dovolené teplotní zatížení je 140 °C. Tento fakt svědčí o tom, že se jedná o termoplasty. [11] [15]

Struktura termoplastických elastomerů

Hlavním rozdílem mezi TPE a kaučuky je v rozdílných vlastnostech uzlu sítě. U TPE jsou uzly dány fyzikálními vlastnostmi oproti kaučukům, které mají uzly tvořeny chemickou povahou. Zpracování TPE je výhodné, jelikož lze rychle a vratně přejít ze zpracovatelské taveniny do pevného stavu (elastického stavu) a to pouze ochlazením taveniny. Kaučuky musejí při výrobě projít složitým vulkanizačním procesem, proto jsou TPE z hlediska zpracování výhodnější. Vlastnosti TPE jsou ovlivněny vlastnostmi elastomeru, poměrem obsahu tvrdé a měkké fáze. Zpracování je ovlivněno molární hmotností a stupněm mísitelnosti mezi měkkou a tvrdou fází. Vyšší odolnost proti olejům a rozpouštědlům mají TPE s tvrdou krystalickou fází. Dosažení vyšší odolnosti TPE nastane po přimíchání polymeru schopného krystalizace. Rychlost stárnutí je závislá na termooxidační a světelné odolnosti obou základních složek. [15]

Klasifikace TPE

Vzhledem k tomu, že složení TPE je tvořeno z různých polymerů, které mají mnohé vlastnosti, struktury, stupně mísitelnosti existuje více způsobů zařazení. [15]

TPE můžeme dělit podle [15]: chemické výstavby (blokové styrenové kopolymery, polyuretany, polyetherestery, kopolyamidy, směsi elastomerů s termoplasty) a fyzikálních vlastností. V následující kapitole bude zmíněna skupina směsí elastomerů s termoplasty, které jsou právě často používány v kabelovém průmyslu.

Směsi elastomerů s termoplasty

Tyto látky jsou vyráběny intenzivním mícháním elastomeru s termoplastem. V některých aplikacích je využívána výroba způsobem vulkanizování elastomerní fáze při intenzivním smykovém namáhání, kterým se získá materiál s dobrou disperzí¹⁰ síťovaného elastomeru ve

¹⁰ Disperze – je to proces, při kterém dochází k rozptýlení malého množství látky v látce jiné. [61]

tvrdém termoplastu. Tento proces se nazývá dynamická vulkanizace. Největší význam v této kategorii látek dosahuje látka SANTROPEN[®] nebo Levaflex EP. [15]

Aplikace TPE

Vysoká houževnatost některých TPE umožnila nahrazení termoplastů. První oblastí, ve které došlo ke komerčnímu využití těchto látek, byla náhrada za vulkanizované elastomery. Důvody tohoto využití byly především ekonomické, jelikož došlo k vyloučení přípravy směsí kaučuků s dalšími přísadami. Dále, jak již bylo řečeno, došlo k nahrazení složitého, drahého a zdlouhavého vulkanizačního procesu. Výhodou je také recyklovatelnost TPE. Měkké TPE jsou málo odolné vůči rozpouštědlům a olejům, proto jsou využívány v méně náročných podmínkách (např. obuvnictví, izolace vodičů). [15]

Zesítené polymery používané v kabelovém průmyslu

Jsou to polymery, které se vyrábí při zvýšené teplotě stejně jako termoplasty. Zesítené polymery jsou ještě chemicky upraveny proto, aby došlo ke změně vnitřní struktury a tím bylo dosaženo lepších mechanických a elektrických vlastností. Zesítení vytvoří nevratné příčné vazby mezi polymerními řetězci, které vytvoří podobnou vnitřní strukturu molekul jako například u krystalických látek. Zesítené polymery mají vysokou teplotu tavení a tato vlastnost je předurčuje k použití krátkým tepelným namáháním při vysoké teplotě. Ovšem nutno podotknout, že tuto vlastnost lze využít pouze pro krátký časový interval. Pokud jsou tyto materiály vystaveny dlouhodobě tepelnému namáhání, dojde k degradaci, ztrátě mechanických a elektrických vlastností. [11]

Příklady katalogových výrobků společnosti CET¹¹ znázorňuje následující tabulka 1. 3.

Tab. 1. 3 Vyráběné zesítené polymery z katalogu společnosti CET [11]

název – typ	provozní teplota
FE4/2 XLPE	- 40 + 125 °C
T3S Flex XLPE (G7)	- 40 + 125 °C
T3S Flex Plus XLPE (G7 Special)	- 40 + 145 °C
FE4-G11 XLPE-EVA	- 40 + 125 °C
Flex G9-115 XLPE Sintetic Rubber	- 40 + 115 °C

¹¹ CET- společnost, která vyrábí a distribuuje elektrické kabely (<http://www.cetelectric.com/home-e.htm>) [60]

2 Základní aspekty určování životnosti polymerních materiálů

Výrobci kladou důraz na delší životnost výrobků, určených pro součásti, jejichž selhání může způsobit provozní havárii. Dalším důvodem pro prodloužení životnosti součástí vyrobených z polymerních látek je i fakt, že existují místa, kde je obtížné provádět kontrolu těchto součástí. S rostoucím využitím polymerních látek se vyžaduje lepší pochopení degradačních mechanismů, způsobujících změnu vlastností polymerů při provozu. Pro pochopení degradačních mechanismů by bylo třeba ověřovat vlastnosti polymerních látek v reálném čase. Ovšem existují aplikace (např.: strojní součástky, plynovody, nádrže pro skladování chemikálií, podzemní kabely, komponenty pro letecký průmysl apod.), ve kterých je plánovaná životnost polymerních látek až desítky let (obvykle 40 let). Vzhledem k této dlouhé provozní době, nelze v reálném čase čekat na ověření vlastností těchto látek. Proto je třeba využít metod, které se používají pro predikci životnosti, a tyto metody jsou nazývány jako metody zrychleného stárnutí.

2.1 Základní degradační mechanismy ovlivňující životnost polymerních látek

Základními faktory ovlivňující životnost polymerních materiálů jsou oxidace, teplota, chemické látky, klimatické faktory a jejich kombinace (UV záření, ozon, kyslík, voda), ionizující záření, mechanické namáhání a biologické faktory. [16] [17] [18]

V následující kapitole budou podrobněji zmíněny některé tyto faktory. U polymerních kompozitů existují ještě další degradační faktory, které omezují životnost těchto látek, ovšem ty nesouvisí přímo s tématem této práce, proto zde nebudou uváděny.

2.1.1 Oxidační mechanismy

Všechny polymery jsou náchylné k oxidaci, což je základní proces pro řízenou degradaci materiálu. Studie stárnutí polymerních materiálů jsou obvykle určeny k urychlení oxidace pro prediktivní určování životnosti. [19]

Za oxidaci se v organické chemii považuje [16]:

- reakce, kde se chemická sloučenina mění působením oxidačního činidla, oxidační činidlo se samo redukuje příkladem takového činidla je například kyslík, voda, manganistan draselný nebo chrom,
- reakce, při kterých v molekule přibývají atomy kyslíku,
- reakce, při kterých v molekule ubývají atomy vodíku.

Základním degradačním mechanismem u polymerních látek je oxidace účinkem kyslíku. Rychlost oxidace polymerních látek závisí na: struktuře polymeru, působení UV záření společně s dalšími degradačními mechanismy, teplotě, mechanickém namáhání a na katalyzátorech. [17]

Při oxidaci polymerů dochází k několika jevům. Jedním z nich je štěpení makromolekul, které je vyjádřeno poklesem relativní molekulové hmotnosti. Snížení relativní molekulové hmotnosti může vést ke snížení houževnatosti a lomového napětí [18]. Dále dochází k síťování. Přednostně dochází k síťování při nižších teplotách a nižších koncentracích kyslíku. V neposlední řadě dochází při oxidaci ke vzniku nových funkčních skupin (např.: aldehydy, ketony, alkoholy, epoxidy, karboxylové kyseliny). Jejich malý rozsah oxidace způsobí významné změny v jejich vlastnostech. [16]

2.1.2 Tepelné mechanismy

Tepelná degradace se týká chemických a fyzikálních procesů v polymerních látkách, ke kterým dochází při zvýšené teplotě. Oxidační reakce způsobující degradaci polymeru nastává při teplotě vyšší než 100 °C [16]. Zvýšená teplota urychluje většinu degradačních procesů, které se vyskytují v polymerech. Podle Henryho zákona platí, že jestliže dojde ke zvýšení teploty o 10 °C, nastane cca dvakrát rychlejší reakce [16] [20]. Dále zvýšená teplota urychluje přeměnu změkčovadel, stabilizátorů a jiných přísad, které jsou obsažené v polymerních látkách [16]. Může dojít až k vysublimování těchto přísad a na povrchu polymerního materiálu se mohou objevit vady, které sníží životnost materiálu [20]. Vliv teploty na oxidační procesy bude záviset na chemické struktuře polymeru. Termo-oxidace začíná reakcí volných radikálů P s kyslíkem (O₂) za vzniku peroxidu, jak je popsáno následujícím vztahem [18]:



Všechny polymery obsahují tyto volné radikály ze zbytků po polymeraci a zpracování. Koncentrace volných radikálů může být zvýšena interakcí se světlem, ionizujícím zářením či přítomností přechodných kovů. Jakmile se vytvoří peroxidové radikály, podstoupí pomalejšímu šíření reakce a dojde tak k rozdělení polymerního řetězce. Celkový proces degradace bude obvykle zahrnovat poměrně dlouhou indukční dobu, během které bude pozorována malá degradace. Na konci této doby dochází k rychlému zvýšení degradace, která vede k rapidnímu poklesu mechanických vlastností. Indukční doba je závislá na teplotě a je výrazně snížena při zvýšené teplotě. Dále lze tuto dobu považovat za životnost (provozoschopné období) polymeru. [17] [18]

Fyzikální změny se mohou objevit v polymeru při zvýšené teplotě, kdy nejčastějším takovým procesem je tepelná roztažnost. Tepelná roztažnost je vratný děj. U polymerních kompozitů nesoulad tepelné roztažnosti mezi polymerní maticí a vlákny může způsobit tepelně mechanickou degradaci během tepelného cyklu (tj. kolísání teploty vyvolá rozměrovou změnu polymeru a v důsledku rozdílné objemové roztažnosti dojde k pnutí a vytvoření trhlinek, které ovlivní mechanické vlastnosti polymeru [16]). Podobné mechanismy se mohou vyskytovat i u lepených spojů. Náhlé a krátké vystavení látky vysokým teplotám, může mít za následek jev známý jako tepelné natavení. [18] [20]

2.1.3 Klimatické mechanismy

Tyto mechanismy souvisejí s povětrnostními vlivy (srážky, vítr, mráz, sluneční záření), nazývanými obecně fotooxidace. Fotooxidace, iniciována například slunečním zářením, spouští degradační mechanismy, které ovlivňují životnost polymerních látek. Tyto mechanismy se vztahují na chemické a fyzikální změny, ke kterým dochází, když je záření absorbováno polymerem. Při současném působení kyslíku s UV zářením dochází k rozsáhlejší degradaci než při samotném působení jednotlivých činitelů [16]. Dojde-li k zahřívání polymeru během fotooxidace, zvýší se rychlost sekundárních reakcí (tj. reakce atomů, molekul a radikálů, které vznikají přímým ozářením UV zářením). Současné působení těchto tří faktorů (kyslík, UV záření a teplota) má za následek ještě větší poškození polymeru [16]. Kombinace zmíněných degradačních mechanismů společně s vlhkostí také zvyšuje rychlost degradace. Vlhkost způsobuje zvětšení vzdálenosti mezi makromolekulami a tak dochází ke

snadnější difúzi kyslíku do polymeru a odvádění reakčních produktů [16]. Když je polymer vystaven slunečnímu záření, energie absorbovaná polymerem vede k tvorbě volných radikálů uvnitř polymeru. Rozsah této chemické reakce závisí na množství UV záření, kterému byl polymer vystaven. Jakmile se volné radikály spojí s kyslíkem, dojde k tvorbě tzv. hydroperoxidů. Hydroperoxidy mohou odloučit z polymeru produkty, jako jsou aldehydy či ketony a následně tak dojde k degradaci polymeru. Intenzita UV záření se snižuje s tloušťkou polymerního materiálu, takže probíhající chemická reakce se projevuje pouze na povrchu. [17] [18]

2.1.4 Mechanismy související s ionizujícím zářením

Ionizující záření zahrnuje širokou škálu různých forem záření, včetně rentgenového záření, gama paprsků, neutronů, částic alfa a beta. Je-li polymer ozářen dávkou ionizujícího záření, vzniká degradace tvorbou volných radikálů nebo iontů v polymeru. Tyto reaktivní meziprodukty jsou schopné iniciovat chemické reakce, které produkují volné radikály nebo ionty a vedou k rozštěpení polymeru podobně jako proces síťování. Volné radikály jsou přítomny v celém objemu materiálu a mají dlouhou životnost. Po ozáření způsobí volné radikály změnu vlastností materiálu dokonce i dlouho po ozáření. V běžných aplikacích není obvykle dávka ionizujícího záření dostatečně vysoká, aby výrazně ovlivnila vlastnosti polymeru. Ovšem existují prostředí, kde dávka ozáření je natolik vysoká, že podstatně ovlivňuje vlastnosti polymerního materiálu. Příkladem takových prostředí jsou jaderné elektrárny. [18]

2.1.5 Mechanismy způsobující tečením materiálu

Tečení je postupné zvyšování napětí, které se vyskytuje v materiálu, pokud je podroben konstantnímu zatížení po delší časové období. Viskoelastické materiály, jako jsou polymery, mohou podstoupit tečení na relativně nízké úrovni mechanického napětí a často při teplotách pod pokojovou teplotou. Rozměrová stabilita při namáhání je nezanedbatelná v mnoha aplikacích. Tečení bude v konečném důsledku vést k prasknutí nebo mírnému porušení struktury materiálu. [18]

2.1.6 Faktory způsobující mechanickou únavou polymerního materiálu

Polymery vystavené cyklickému zatížení mechanického namáhání jsou rychleji stárnoucí než při statickém mechanickém namáhání. Mechanická únava materiálu způsobuje statisticky

v jednom z pěti případů nejčastější poruchy polymeru. Únavu materiálu lze vyjádřit tzv. SN křivkou, kde mechanické napětí je označeno písmenem S a je závislé na počtu cyklů před poruchou (značené písmenem N). Tyto křivky mají sigmoidní (esovitou) charakteristiku. SN křivky polymerních materiálů jsou oproti kovům velmi závislé na frekvenci mechanického namáhání. [18]

2.2 Predikce životnosti v různých prostředích

Následující text se zabývá řadou nemechanických technik, které byly navrženy pro předpovídání zbytkové pevnosti a určení životnosti polymerů v prostředích, které obsahují některé základní degradační mechanismy jako je kombinace teploty, vlhkosti, UV záření, ionizujícího záření apod.

2.2.1 Tepelné stárnutí

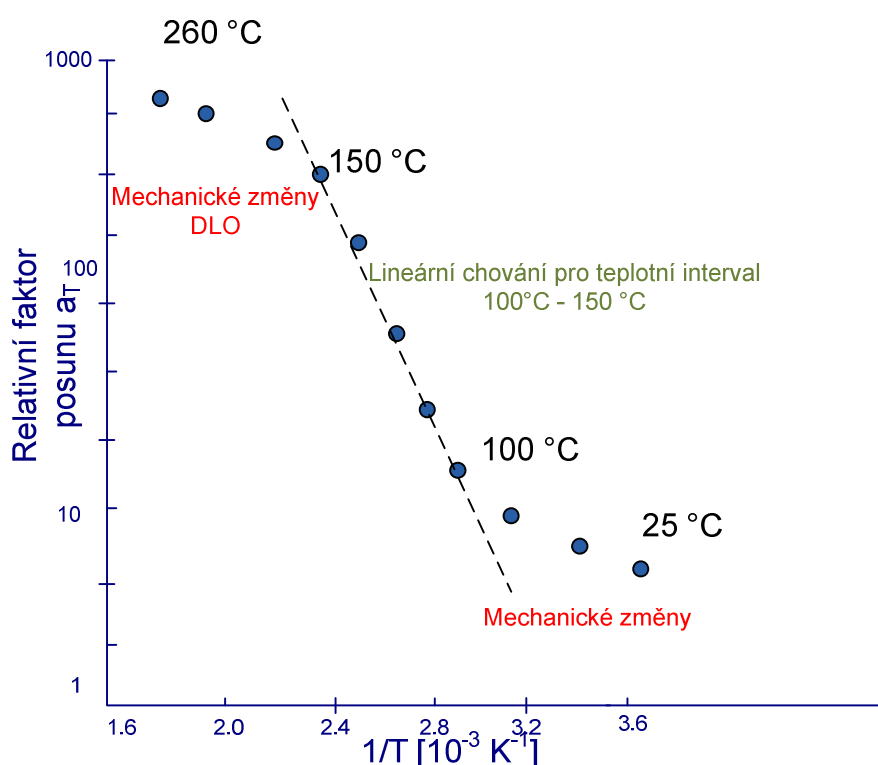
Jedním z nejčastějších degradačních faktorů, kterým bude polymer vystaven v provozu, je dlouhodobá zvýšená teplota ve spojení s kyslíkem. Pro posuzování životnosti polymerů je běžně používán Arrheniův zákon. Základní metody tepelného stárnutí nebo obecněji zrychleného stárnutí jsou založeny na exponenciální závislosti rychlosti reakce na teplotě podle Arrheniova zákona: [21]

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \quad (2)$$

kde k označuje rychlost reakce, A [s^{-1}] je součinitel úměrnosti vyjadřující intenzitu vzájemných srážek molekul (počet vzájemných srážek molekul dosahuje velikosti $10^{13} - 10^{14}$), E_a [$kJ \cdot mol^{-1}$] je aktivační energie, která zajišťuje při srážkách molekul porušení vnitřních vazeb v dostatečném množství molekul a tím umožní spuštění oxidačních reakcí a následné šíření procesu oxidace z jednoho nebo více ohnisek. R je univerzální plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) a T [K] je absolutní teplota [22].

Užití Arrheniova zákona je užitečné zejména při metodice zrychleného stárnutí, kde jsou prováděny krátkodobé zkoušky při zvýšené teplotě, které mají být použity pro posouzení dlouhodobého vystavení polymeru nižším teplotám. Zvýšená teplota slouží k urychlení základních degradačních chemických reakcí. S volbou zvýšené teploty souvisí řada nesrovnalostí, které jsou často diskutovány. Parametry zrychleného tepelného stárnutí je třeba

velmi zvážít, jestliže je potřeba získat opravdu přesné výsledky. Při uplatnění mírných zrychlených podmínek a omezených teplotních intervalech, existuje mnoho náznaků, že chemické procesy, které řídí oxidaci polymeru, jsou vhodně zvoleny. Bylo shromážděno mnoho důkazů o tom, že mnohé materiály vykazují zakřivení křivky charakterizující stárnutí materiálu v jinak běžném lineárním chování Arrheniova vztahu. Odchytky teplotního stárnutí od lineárního chování Arrheniova vztahu ve velkém rozsahu teplot v důsledku mechanických změn a DLO¹² jsou zobrazeny na následujícím obrázku 2. 1. [18] [19]



Obr. 2. 1 Zobrazení Arrheniova chování při tepelném stárnutí v širokém rozsahu teplot v důsledku mechanických změn a DLO. Relativní faktor posunu (z angl. relative shift factor) je přímo úměrný rychlosti reakce; překresleno z [19]

Podrobněji o využití tepelného stárnutí pro predikci životnosti některých vybraných polymerních látek bude pojednávat kapitola 2. 6. 3.

2.2.2 Klimatické prostředí

Zvětrávání je značně složitý proces vzhledem k přirozenému kolísání teploty, vlhkosti, UV záření a dalším současně působícím faktorům souvisejícím s životním prostředím. Proto je nemožné tyto podmínky simulovat. Byly provedeny pokusy pro stanovení rychlosti degradace

¹² DLO - difúzně omezená oxidace

materiálových vlastností (značeno písmenem P), kvůli kombinovaným účinkům teploty a slunečního záření a podobným účinkům teploty a vlhkosti. Na základě zjištěných výsledků a zkušeností byly navrženy následující vztahy: [18]

1) lineární (bez teplotních vlivů)

$$P = P_0 + bD, \quad (3)$$

kde P_0 je počáteční hodnota vlastností, D je dávka UV záření, b je konstanta,

2) exponenciální (bez teplotních vlivů)

$$P = P_0 + Ae^D, \quad (4)$$

kde A je konstanta.

Výše uvedené vztahy platí pouze pro jeden soubor podmínek. Další možným řešením je využití následujícího vztahu: [18]

$$P = f(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_n), \quad (5)$$

kde y představuje různé faktory nebo látky, které mohou způsobit degradaci (např.: teplota, vlhkost).

Pomocí technik regresní analýzy lze vytvořit model pro konkrétní data. Jedná se o empirický přístup. Alternativně lze nalézt stejná data pomocí neuronových sítí. Nicméně nejedná se o spolehlivou extrapolaci dat. [18]

2.2.3 Ionizující záření

Vliv ionizujícího záření na vlastnosti plastů lze predikovat použitím principu časově-teplotní superpozice. Alternativní model navrhl Arrhenius. Model časově-teplotní superpozice umožňuje graficky zobrazit závislost degradace na čase. Tato závislost může být vyjádřena při

různých teplotách podél časové osy a superponována pro referenční teplotu na další křivku. [18] [23]

Následující vztah popisuje posun referenční křivky: [18]

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a (T_{ref}^{-1} - T^{-1})}{R} \right], \quad (6)$$

Kde a_T je faktor posunu, T_{ref} a T jsou referenční a provozní teploty, E_a je aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta.

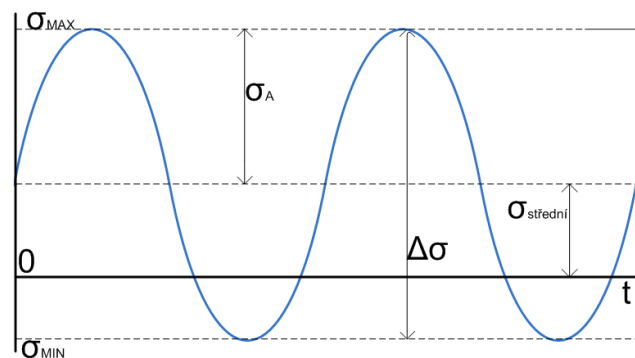
2.3 Predikce životnosti na základě mechanické únavy materiálu

Predikce životnosti na základě únavy materiálu je téma, na které lze hledět z několika pohledů, jelikož je známo několik přístupů k předpovídání únavy materiálů (např.: statická a lomová mechanika či empirické přístupy). Parametry definující základní amplitudu zatížení jsou zobrazeny v tabulce 2. 1. [18]

Tab. 2. 1 Parametry definující konstantní amplitudu zatížení

Minimální namáhání	σ_{MIN}
Maximální namáhání	σ_{MAX}
Rozsah namáhání	$\Delta\sigma = \sigma_{MAX} - \sigma_{MIN}$
Amplituda namáhání	$\sigma_A = \Delta\sigma/2 = (\sigma_{MAX} - \sigma_{MIN})/2$
Střední hodnota namáhání	$\sigma_{STR} = (\sigma_{MAX} + \sigma_{MIN})/2$
Poměr napětí	$R = \sigma_{MIN} / \sigma_{MAX}$
$R = -1$	Pro plně reverzní zatížení
$R = 0$	Pro nulové napětí
$R = 1$	Pro statické zatížení

Chování při únavě materiálu (obr. 2. 2) je obvykle vyjádřeno maximální použitelnou



Obr. 2. 2 Základní sinusový průběh při cyklickém namáhání (základní amplituda zatížení) v závislosti na čase; překresleno z [18]

mírou namáhání (označované S) a únavovou životností (počet cyklů do selhání - N_f). Únavu materiálu lze graficky vyjádřit průběhem, který je zobrazen na obrázku 2. 2.

2.3.1 Zbytková pevnost v tahu

Zbytková pevnost v tahu (označovaná $S(N)$) se rovná statické pevnosti σ_{ULT} a předpokládá se, že monotónně klesá s únavovými cykly. Není závislá na frekvenci ani na efektech souvisejících s klimatickými jevy. Rychlost rozkladu by měla být závislá na statické pevnosti σ_{ULT} , velikosti maximálního napětí σ_{MAX} a na poměru napětí ($R = \sigma_{MIN} / \sigma_{MAX}$). Zbytková pevnost je popsána následujícím vztahem: [18]

$$S(N) = \sigma_{ULT} - (\sigma_{ULT} - \sigma_{MAX}) \left(\frac{N}{N_f} \right)^v, \quad (7)$$

kde N je počet stálých zatěžovacích (souvisejících s namáháním) cyklů před provedením zkoušky zbytkové pevnosti, N_f je konstantní únavová amplituda a v je síla potřebná ke spuštění degradace¹³. Předpokládá se, že k selhání materiálu dochází, když je zbytková pevnost v tahu $S(N)$ rovna maximálnímu napětí při namáhání σ_{MAX} . Vrchol napětí potřebného k namáhání σ_{MAX} je obvykle 50% z σ_{ULT} . Rovnice (7) definuje skupinu $S(N)$ křivek pro zbytkovou pevnost v tahu jako funkci cyklického zatížení ještě před zkouškou zbytkové pevnosti. Průběh každé křivky je závislý na parametru v (tj. lineární degradace nastává v případě že $v=1$, náhlé ukončení životnosti nastává v případě že $v \gg 1$ a v případě že $v < 1$ nastává rychlá ztráta pevnosti). [18]

Další metodiky predikce životnosti

Jsou známé i další metodiky pro predikci životnosti polymerních materiálů, ale ty nejsou zahrnuty v této práci. Dalšími metodikami jsou například predikce životnosti z tečení materiálu¹⁴, predikce životnosti na základě teorie lomových mechanismů¹⁵, empirická teorie únavy materiálu¹⁶ atd.

¹³ síla potřebná ke spuštění degradace - z *angl. strength degradation*

¹⁴ Predikce životnosti z tečení materiálu - z *angl. life prediction from creep behaviour*

¹⁵ Predikce životnosti na základě lomových mechanismů - z *angl. Fracture Mechanics Theory*

¹⁶ Predikce životnosti na základě empirické teorie únavy materiálu - z *angl. Empirical Fatigue Theories*

2.4 Standardní zrychlené metody stárnutí polymerních materiálů

Tato kapitola poskytuje přehled standardních zkušebních metod, které jsou k dispozici pro zrychlené testování polymerů z hlediska životnosti v různých přírodních prostředích.

2.4.1 Zkušební metody založené na principu absorpce kapalin

V případech ověřování účinků na polymery metodou absorpce chemických kapalin je třeba postupovat podle norem ISO 175 [24] a ASTM D543 [25]. Při ověřování účinků absorpce vody na polymery postupovat podle norem ISO 62 [26] a ASTM D570 [27]. V každém z těchto testů jsou vzorky standardních rozměrů zváženy a ponořeny při konstantní teplotě do zkušební kapaliny. Po stanovené době jsou vzorky odebrány z kapaliny a povrch se setře do sucha, aby vzorky mohly být zváženy. Vzorky se poté vrátí zpět do zkušební kapaliny pro pokračující expozici a zaznamená se čas. Váhy by měly měřit s přesností 0,1 mg nebo i s vyšší přesností. Zvýšená hmotnost dělena počáteční hmotností se graficky zobrazí v závislosti na pravidelných časových intervalech. Tato charakteristika se nazývá absorpční křivka. Výsledky budou zobrazeny jako hmotností přírůstek po určité době ponoření. [18]

2.4.2 Zkušební metody založené na principu tepelné stability

Norma ISO 2578 [28] poskytuje postup pro měření tepelné stability polymerů užitím Arrheniova zákona. Norma umožňuje definovat nejvyšší teplotu, po kterou mohou být vzorky zkoušeny stanovenou dobu. Vlastnost polymeru a úroveň, která je považována za nepřijatelnou, bude záviset na konkrétním užití polymeru. Tato metoda je jedinou, která využívá Arrheniův vztah pro dlouhodobou předpověď z více bodových dat stárnutí polymeru. [18]

Normy ČSN EN ISO 176 [29] a ASTM D1203 [30] zahrnují stabilitu změkčovadel v polymeru i pro měření množství změkčovadel, která se ztratí v důsledku absorpce. Tyto normy jsou jednoduchou zkušební metodou jak určit kvalitu polymeru. [18]

2.4.3 Zkušební metody ESC - konstantní tahové deformace

ESC¹⁷ je jednou z nejčastějších příčin neočekávaného křehnutí polymerů (zejména amorfních termoplastů). Průměrně 15-30 % všech selhání plastů je způsobeno právě ESC. Vystavení polymeru kapalným chemikáliím vede k urychlení vzniku trhlin a následně k zahájení tahových napětí, nakonec dochází ke zvětšení trhlin. Jedná se o proces poněkud odlišný od klasické degradace polymeru. Popraskání nerozbíjí polymerní vazby. Dochází ke zlomení sekundárních vazeb mezi polymery. [31]

Zkušební metody ESC vychází z normy ISO DIS 22088-5 [32]. Zkušební metoda zahrnuje aplikaci konstantní deformace vzorku a sledování relaxací napětí, ke kterým dochází během ponoření polymeru v chemickém prostředí. Zkouška se opakuje za užití postupně menší úrovně deformace, až do chvíle, kdy lze napětí relaxační křivky superponovat na další křivky. Použité napětí potřebné k této úrovni deformace je definováno jako kritické napětí. Odolnost (ESC) materiálu se stanoví porovnáním kritického napětí. Tato metoda byla navržena pro termoplasty, ale lze ji využít i pro reaktoplasty. [33]

Jsou známé další ESC metody, které ovšem nesouvisí s tématem této práce, proto zde nebudou popisovány. Některé další metody jsou: testy ohybu proužků¹⁸, testy ohybu proužků pro pružné materiály¹⁹ atd. [18]

2.5 Normy zabývající se degradací plastů pomocí teplotního stárnutí

S ohledem na experimentální část této práce, která se zabývá teplotním stárnutím, jsou zde uvedeny normy, které lze pro tuto problematiku využít.

- ČSN EN 60811-401 Elektrické a optické kabely – Zkušební metody pro nekovové materiály - část 401: Ostatní zkoušky – Metody tepelného stárnutí – Stárnutí v horkovzdušné peci [34]
- ČSN EN ISO 176 Plasty - Stanovení úbytku změkčovadel metodou aktivního uhlí [29]
- ČSN EN 60216 Elektroizolační materiály - Vlastnosti tepelné odolnosti - Část 1: Proces stárnutí a vyhodnocení výsledků zkoušky [35]
- ČSN EN ISO 291 Plasty - Stanovení migrace změkčovadel [36]

¹⁷ ESC – (z angl. *Environmental Stress Cracking*) [31]

¹⁸ Test ohybu proužků - (z angl. *Bent strip tests*)

¹⁹ Testy ohybu proužků pro pružné materiály (z angl. *Bent Strip for Flexible Materials*)

ČSN ISO 177	Plasty - Stanovení migrace změkčovadel [37]
ČSN EN ISO 305	Plasty - Stanovení tepelné stability homopolymerů a kopolymerů vinylchloridu a jejich směsí obsahujících chlor - Metoda změny barvy [38]
ČSN ISO 3205	Doporučené teploty zkoušení [39]
ČSN ISO 554	Standardní prostředí pro aklimatizaci a/nebo zkoušení [40]
ISO 1137	Plastics - Determination of behaviour in a ventilated tubular oven [41]

2.6 Problematika predikce životnosti vybraných polymerních materiálů

Vzhledem k experimentální části této práce, která se zabývá ověřováním životnosti izolace kabelového pláště používaného v prostředí hermetických zón jaderných elektráren (dále jen JE), se budou další kapitoly zabývat právě touto problematikou. Postupy zmíněné v následujících kapitolách se běžně praktikují v prostředích JE, ale nejsou normalizované. Kapitola se zabývá určením parametrů režimu zrychleného stárnutí, simulací zrychleného stárnutí a pokračující klasifikací kabelů užívaných v hermetických zónách jaderných elektráren. Postupy využití v následujících kapitolách a experimentální části vycházejí z postupů uvedených v publikacích autorů V. Plačka a B. Bartoníčka.

2.6.1 Predikce životnosti kabelů používaných v JE

Kabelová izolace je obvykle během provozních podmínek vystavena vlivům, které mají za následek degradaci polymerního materiálu. Mezi nejzávažnější degradační vlivy v provozních prostředí je uváděna teplota. Pokud se jedná o kabely používané v náročných provozních podmínkách, jako jsou prostředí hermeticky uzavřených zón jaderných elektráren, uvádí se navíc mezi závažné vlivy, způsobující degradaci kabelové izolace, také ozáření nízkou dávkou ionizujícího záření, vlastní oteplování vodičů, napadení chemikáliemi, atd. Degradální vlivy se podílejí na omezení životnosti celého kabelu. Proto je třeba při návrhu kabelového pláště tyto vlivy uvažovat, jelikož je nutné navrhnout kabely, které budou v provozním prostředí pracovat desítky let (obvykle 40 let). Takto dlouhá doba nedovoluje v reálném časovém období ověření životnosti, proto je třeba v praxi použít metody zrychleného stárnutí. Pro stanovení životnosti kabelové izolace jsou v praxi používané různé metody, které vycházejí z aplikace již zmíněného Arrheniova zákona. [42] [43]

Použitelnost Arrheniova zákona není obvykle platná pro širokou škálu teplot stárnutí materiálu, protože základní chemické a fyzikální procesy vyvolané vyšší teplotou mohou být významně odlišné od stárnutí materiálu za nižší teploty. Vysoce urychlené tepelné stárnutí může vést k heterogenním účinkům v materiálu, především z důvodu omezené možnosti difúze kyslíku do všech povrchových vrstev materiálu. Kombinace metod stárnutí může produkovat synergické degradační účinky. Synergické účinky vyplývají z rozdílného pořadí metod zrychleného stárnutí, o kterých bude zmíněno v další kapitole. [44]

2.6.2 Stanovení degradace izolace u kabelů používaných v jaderných elektrárnách

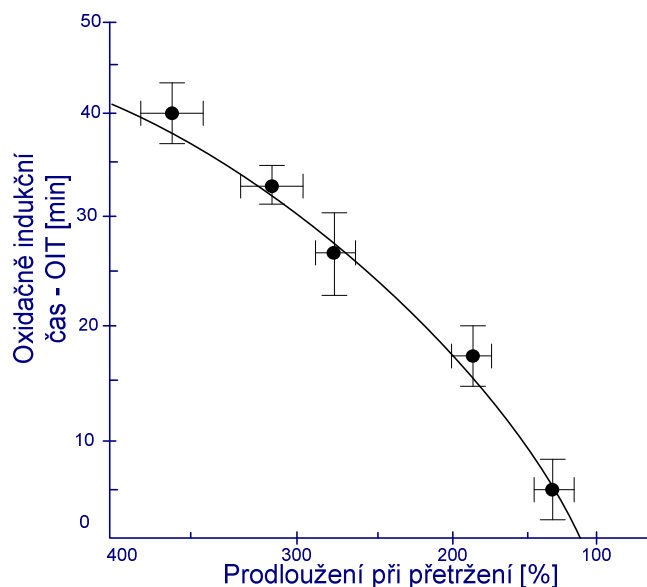
Elektrické kabely a vedení mohou být považovány za základní část přístrojů a řídicích systémů jaderných elektráren. Je požadováno, aby všechny kabely používané v hermetických zónách JE byly navrženy pro zachování funkčnosti při normálních provozních podmínkách, ale i za podmínek nastávajících při havárii, dokonce i na konci životnosti v provozních podmínkách. [42]

Rychlá, předčasná a celková degradace kabelové izolace se neočekává, ale existují místa, nazývaná jako „hot spots“, kde může být degradace kabelové izolace značně urychlena vlivem vysoké teploty. To je hlavním důvodem, proč je třeba ověřovat parametry izolace i během provozního života kabelů v hermetických zónách JE. Tento postup se nazývá pokračující klasifikací (podrobněji viz kap. 2.6.4) a je prováděn v mnoha JE. Větším problémem je stanovení aktuálního stavu izolace instalovaných kabelů. Obvyklé metody pro určení stavu izolace kabelů jsou založeny na měření mechanických vlastností (tj. prodloužení při přetržení a vyhodnocení tažnosti). Ovšem tato metoda se nedá aplikovat na již používaných kabelech, protože vyžaduje odebrání normou stanovených vzorků (ČSN EN 60811 – 1-1) [45], což by obnášelo odpojení kabelu ze sítě, mechanické přerušování izolace, odebrání vzorku, spojení kabelu spojkou či koncovkou, připojení zpět do sítě. Proto byly vyvinuty metody pro nedestruktivní měření k odhadu stavu kabelové izolace. Jedná se o poměrně variabilní nástroje a metody ověřování. Jsou to například infračervená spektroskopie (tj. měření intenzity karbonylové špičky), měření změny hustoty, měření termo-oxidační stability pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) atd. [42]

Na základě zkušeností z praxe je nejlepší metodou pro odhad stavu izolace měření termo-oxidační stability pomocí DSC. Při měření termo-oxidační stability jsou udržovány

mikrovzorky (cca 1,5 mg někdy bývají i větší) v čistě kyslíkové²⁰ atmosféře, kde chemicky reagují s kyslíkem při nastavené teplotě (teplota závisí na druhu materiálu). Energie potřebná ke spuštění degradační reakce se nazývá aktivační energie. DSC zaznamenává tepelný tok probíhající reakce, z kterého lze získat data, na základě kterých je možno vyhodnotit aktivační energii. [44]

Když aktivační energie začne klesat, materiál začne exotermicky reagovat a znamená to rychlou oxidaci materiálu. DSC zaznamenává během průběhu měření značné množství hodnot. Pro měření termo-oxidační stability je důležitou hodnotou doba počátku degradační reakce, která se nazývá oxidačně-indukční čas (značena OIT). DSC mimo jiné zaznamenává i počáteční teplotu termo-oxidační degradace, označovanou jako OITp. Měřeny jsou změny termo-oxidační stability během radiačního a teplotního stárnutí. Získané výsledky z DSC jsou porovnány s výsledky měření prodloužení při přetržení běžnou technikou pro posuzování stavu kabelové izolace. K posouzení životnosti izolace konkrétního kabelu musí být odebrán malý vzorek a změřena zde hodnota OIT (OITp). Rozsah degradace kabelu lze stanovit porovnáním OIT (OITp) z odebraného vzorku v JE s hodnotou OIT (OITp) zestárnutého kabelu v závislosti na prodloužení při přetržení jak je zobrazeno na obrázku 2. 1 [44].



Obr. 2. 1 Prodloužení při přetržení v závislosti na termo-oxidační stabilitě získané pomocí DSC pro kopolymer EVA. Tento graf je někdy nazýván jako 1. kalibrační křivka; překresleno z [44]

²⁰ Obvykle se měří za přítomnosti vzduchu, který je méně reaktivní, oproti čistému kyslíku. Čistý kyslík může způsobit natolik silnou reakci, že dojde k poškození příslušenství přístroje DSC.

Pro správné porovnání výsledků z DSC se stupněm opotřebení izolace kabelu je třeba nejprve provést zrychlené stárnutí v laboratorních podmínkách. [42]

2.6.3 Simulace zrychleného stárnutí

Pro spolehlivou klasifikaci životnosti musí být během simulace procesu stárnutí uvažovány tyto následující faktory: [42]

1) Musí být zajištěny stejné podmínky procesu degradace během provozního a simulačního stárnutí. Degradací mechanismy závisejí mimo jiné na teplotě stárnutí, dávce radiačního záření a podmínkách v daném prostředí.

2) Oxidace je velmi důležitý faktor ovlivňující stárnutí materiálů. Proto správná volba dávky radiačního příkonu zajistí homogenní radiooxidaci pro simulaci záření [42]. Rychlost oxidace závisí na dávce radiace, produkované hodnotě chemické produkce označované $G(-O_2)$, rychlosti prostupování kyslíku a tloušťce vzorku. Vstřebaná dávka potřebná k vyčerpání kyslíku rozpuštěného ve vzorku může být vypočtena z následujícího vztahu: [44]

$$D = \frac{S \cdot P}{G(-O_2)} \cdot 1,03 \cdot 10^{10}, \quad (8)$$

kde D [Gy] je absorbovaná dávka záření, S [mol/g.kPA] je rozpustnost kyslíku ve vodě, P [kPA] je tlak kyslíku, $G(-O_2)$ je hodnota, která může být stanovena pomocí jednoduché tlakové metody (viz Bartoníček et al., 1996 [46]).

Vypočtená hodnota D může být srovnána s časem $t_{1/2}$ [s]. Tento čas je požadovaný pro absorpci polovičního obsahu kyslíku v materiálu²¹. Čas je zjistitelný v datovém archu výrobce a je závislý na tloušťce izolačního materiálu L [cm] (viz (Clough et al., 1985 [47])).

Čas je definován následujícím vztahem: [44]

²¹ $t_{1/2}$ [s] – čas potřebný pro absorpci polovičního obsahu kyslíku v materiálu (z *angl.* times $t_{1/2}$ (s) absorption of one-half of the equilibrium oxygen

$$t_{1/2} = 0,0492 \frac{L^2}{\Delta}, \quad (9)$$

kde Δ [cm^2/s] je difúzní koeficient. Z tohoto srovnání lze odhadnout maximální dávku, která zajistí homogenní oxidaci v materiálu kabelu.

3) Teplota při zrychleném teplotním stárnutí izolace by neměla být příliš odlišná od provozní teploty. Podle řady norem ČSN EN 60216 by teplotní interval pro extrapolaci zrychleného teplotního stárnutí neměl přesáhnout 25°C interval [35]. Při vyšších teplotních rozdílech je přenos výsledků z vyšších do nižších teplot nespolehlivý (důvodem jsou jiné degradační mechanismy, pro které nemusí platit obecně platný Arrheniův vztah). Tato nejistota v extrapolaci je jeden z důvodů, proč je třeba využít hodnocení stavu izolace pomocí pokračující klasifikace.

4) Dalším faktorem ovlivňujícím simulaci stárnutí je použití přísnějšího sledu procesů stárnutí (tj. nejdříve simulovat proces ozáření, poté následuje proces teplotního stárnutí, anebo nejdříve simulovat proces teplotního stárnutí, posléze proces ozáření). Nejideálnější případem by bylo simulování teplotního a radiačního stárnutí v jednom procesu, ovšem tento proces nemůže být obvykle snadno simulován. Především z důvodu technické náročnosti související s nutností homogenního ozáření velkých vzorků kabelů při teplotách okolo 100°C . Proces stárnutí by měl být proto rozdělen na několik kroků. V praxi bylo dosaženo nejpřesnějších výsledků při provedení procesu ozáření před procesem teplotního stárnutí.

5) Je nutné sledovat všechny parametry ovlivňující životnost izolace (teplota, dávka záření, atd.). Predikce životnosti kabelu není při tepelných a ozařujících podmínkách jednoduše definovatelná. Na základě simulace provozních podmínek lze rozhodnout, zda je daný kabel vhodný pro použití v hermetických zónách JE. Z praktických zkušeností vyplynulo, že se nelze spoléhat pouze na tuto metodu a je třeba ověřovat klasifikaci kabelu tzv. pokračující klasifikací.

2.6.4 Pokračující klasifikace

Pro hodnocení stavu izolace během tzv. pokračující klasifikace je třeba znát některé parametry kabelu. Vzhledem k tomu, že výrobci neuvádějí některé parametry (např.: aktivační energie degradačního procesu), je třeba potřebné parametry pro klasifikaci izolace určit

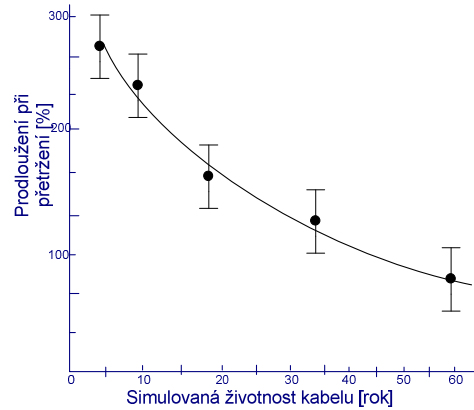
například pomocí infračervené spektroskopie či DSC. V závislosti na provozních podmínkách a příslušné aktivační energii izolace se provádí stárnutí. V laboratorních podmínkách dochází k simulování provozních podmínek hermetických zón JE. Postup jednotlivých procesů metodou pokračující klasifikace je uváděn následovně [42]:

- 1) Zrychlené radiační stárnutí pomocí ozáření vzorků.
- 2) Zrychlené teplotní stárnutí provedené po radiačním stárnutí.
- 3) Pro některé typy kabelů se užívají procesy simulující LOCA havárie²². Znamená to simulaci termodynamického šoku nasycenou párou s teplotou dosahující až 130 °C během méně než 10 sekund. Dále následuje proces sníženého tlaku a teploty odpovídající navrženému profilu a poté následuje aplikace roztoku²³ ve spreji během vystavení páry [48].
- 4) Nakonec se simuluje ponořovací test. Používá se sprej a provádí se sprejování pod napětím při zvýšené teplotě po dobu 30 dnů.

Na klasifikaci všech kabelů, měření termo-oxidačních vlastností, lze použít metodu diferenční skenovací kalorimetrie. Pro správné posouzení stavu kabelů pracujících v hermetických zónách JE musejí data termo-oxidační stability korelovat s hodnotami prodloužení při přetržení podle obrázku 2. 1. Tedy prodloužení při přetržení je znakem popisující stav izolace kabelu [44]. Pokles prodloužení při přetržení o 50 % je absolutním kritériem, které značí ukončení životnosti daného kabelu [44]. Ze získaných dat DSC lze sestavit první kalibrační křivku. Nicméně, může být sestavena i druhá kalibrační křivka, která popisuje závislost prodloužení při přetržení na simulovaném provozním stárnutí, jak zobrazuje obrázek 2. 2

²² LOCA havárie (Loss-of-Coolant- Accident) – havárie v JE spojená se ztrátou chladiva. V jaderných elektrárnách se předpokládá následek těchto méně pravděpodobných nehod, a plánuje se, scénář a různé typy ochran pro potlačení následků s tím spojených [62].

²³ Roztok se skládá z 16 g H₃BO₃ + 2,7 g KOH + 0,5 g N₂H₄ v 1 kg destilované vody. Teplota roztoku je 40-60 °C [48]



Obr. 2. 2 Charakteristika vyjadřující závislost prodloužení při přetržení na simulovaní životnosti. Tento graf je nazýván také jako 2. kalibrační křivka; překresleno z [44]

Nejobtížnějším úkolem je získání mikrovzorků izolace o hmotnosti cca 1,5 mg z instalovaných kabelů. Po vyřešení tohoto problému je možné zhodnotit skutečný aktuální stav izolace a predikovat zbytkovou životnost. Spolehlivé stanovení životnosti závisí na přesnosti sestavení kalibračních křivek. [42]

2.6.5 Stanovení parametrů pro simulaci teplotního stárnutí polymerních materiálů

Simulace teplotního stárnutí je důležitou částí klasifikace polymerních materiálů, navržených pro použití v jaderných elektrárnách. Jak již bylo řečeno, simulace dlouhodobého teplotního stárnutí je provedena isotermicky za zvýšené teploty na základě Arrheniova vztahu. Teplotní stárnutí vychází z doporučení norem, které jsou uvedeny v kapitole 2. 1. 5. Vzorky kabelové izolace stárnou v tepelné komoře za zvýšené teploty, aby simulovaly stav izolace v dlouhodobých provozních podmínkách. Pro spolehlivou simulaci je třeba postupovat opatrně, aby nebyly urychlovací parametry zvoleny příliš vysoké. Mezi nejdůležitější parametry zrychleného tepelného stárnutí patří teplota, čas a aktivační energie. Stanovení těchto parametrů je v praxi často diskutováno [49] [43] [44] [22]. I přesto je Arrheniova metodika považována za přijatelné řešení zrychleného stárnutí. Je třeba uvést, že stárnutí lze provést s celým kabelem (např.: kabel včetně vodiče), protože na konci zkoušky jsou vzorky kabelu podrobeny diagnostickému měření. Samozřejmě lze tuto metodu aplikovat také na vzorky izolace pro ověření parametrů nově navržených polymerních směsí před samotnou výrobou. [49]

Postup pro určení času zrychleného stárnutí

Arrheniova rovnice se při této metodice užívá v následujícím tvaru [49]:

$$t_1 = t_2 \cdot e^{\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}}, \quad (10)$$

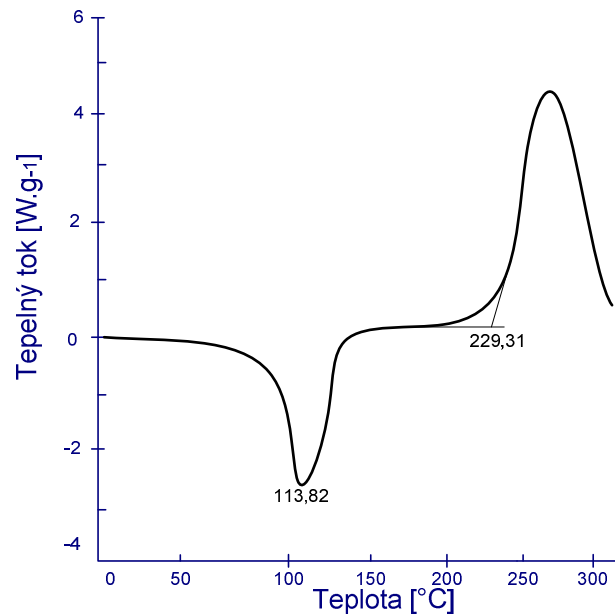
kde t_1 [s^{-1}] je doba zrychleného stárnutí, t_2 [s^{-1}] je doba plánované životnosti, E_a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] je aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) [22], T_1 [K] je teplota při zrychleném stárnutí a T_2 [K] je provozní teplota prostředí.

Při aplikaci tohoto vztahu lze předpokládat, že krátkodobá simulace tepelného stárnutí při vyšší teplotě způsobí stejnou degradaci jako dlouhodobá simulace za nižší teploty. Pro spolehlivou dlouhodobou simulaci teplotního stárnutí by se neměla příliš lišit teplota zrychleného stárnutí od provozní teploty. Normy doporučují nejvýše 25°C rozdíl teplot [35]. Ovšem toto doporučení by časově velmi prodloužilo klasifikaci kabelu, proto se teplota při zrychleném stárnutí v praxi volí obvykle vyšší. Maximální povolená teplota zrychleného stárnutí je omezena rozsahem chemické stability (tj. teplotní rozmezí, ve kterém nejsou zjištěny žádné chemické změny nebo jakékoliv termodynamické změny ve struktuře materiálu a taková oblast končí teplotou tavení viz obr. 2. 3). Termodynamické změny ve struktuře materiálu společně s aktivační energií je možné přesně zjistit pomocí DSC. Na základě získané termodynamické charakteristiky z DSC je možné určit teplotu zrychleného stárnutí, tak jak je znázorněno na obrázku 2. 3. [49]

Volba příliš vysoké teploty zrychleného stárnutí může v materiálu nastartovat heterogenní stárnutí. Za takový jev může být odpovědný přesun a odpařování přísad v polymeru, zejména změkčovadel. S volbou vysoké teploty zrychleného stárnutí souvisí také difúzně omezená oxidace (DLO), která se stává značnou, když rychlost spotřeby kyslíku v materiálu je větší než rychlost, kterou se kyslík dostává k materiálu, v místech kde probíhá testování. DLO efekt byl zjištěn u řady polymerů při teplotě vyšší než 80°C . [49]

Aktivační energie je hodnota, která se stanoví z celkové míry často velmi složité termo-oxidační degradace. Nepřesněji se aktivační energie určí opět pomocí DSC. Tento způsob je také výhodný v tom, že DSC je rychlou metodou s malou spotřebou materiálu. Jestliže jsou známy všechny provozní podmínky pro zrychlené teplotní stárnutí, je možno stanovit čas

zrychleného stárnutí ze vztahu (10). Poté se umístí vzorky kabelu do pece při stanovené teplotě a nechají se stárnout po určenou dobu. Po uplynutí doby zrychleného stárnutí se vzorky vyjmou a změří se prodloužení při jejich přetržení. Vzorky musí splňovat požadované kritérium (hodnota prodloužení při přetržení nesmí klesnout o více jak 50 % oproti počátečnímu stavu [50]). Dále nastává pokračující klasifikace kabelu, jak bylo popsáno v předešlé kapitole. [49]



Obr. 2. 3 Výstupní křivka z DSC charakterizující závislost tepelného toku na teplotě materiálu XPE. Důležitým bodem v charakteristice je teplota tavení ($T_f = 113,82 \text{ °C}$). Volba teploty zrychleného stárnutí musí být zvolena před T_f , než se začíná projevovat prvotní prudký pokles křivky (např.: volba teploty 70 °C); překresleno z [49]

V praxi se používá doplňující metoda pro zpřesnění predikce životnosti kabelu v jaderné elektrárně. Takovou metodou je umístování kabelových vzorků do míst se zvýšenou radiací a teplotou, kde dochází k rychlejšímu stárnutí materiálu. Z těchto vzorků lze měřením zjistit chování materiálu a predikovat tak lépe jejich vlastnosti v blízké budoucnosti. [49]

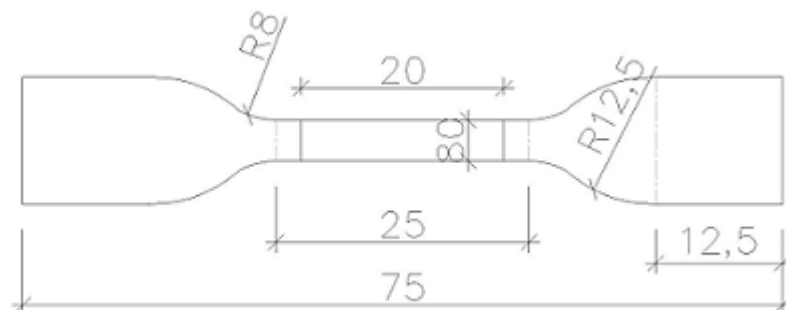
3 Experimentální část

Součástí experimentální části této práce je experiment, jehož cílem je ověřit plánovanou životnost izolace pláště kabelu. Plášť kabelu je určen pro náročné provozní podmínky v prostředích jako jsou například JE, a ty kde je stálá provozní teplota 60 °C. Radiační stárnutí není součástí tohoto experimentu, jelikož laboratoř, ve které experiment probíhal, není pro tyto zkoušky vhodně vybavena.

3.1 Představení experimentu

V říjnu roku 2013 byly dodány dva druhy izolačních plášťů kabelů. První plášťová směs s plánovanou životností 40 let, dále jen směs 1 a druhá plášťová směs s plánovanou životností 60 let, dále jen směs 2. Složení směsí nebylo blíže specifikováno. Cílem experimentu bylo ověření plánované životnosti dodaných plášťových směsí na základě mechanických vlastností (tažnost) dle norem ČSN EN 60811-1-1, ČSN EN ISO 527-1(2) [45] [51]. Materiál s označením směs 1 byl již vyzkoušen v praxi. Druhý dodaný materiál směs 2 by měl nahradit stávající používaný materiál směs 1. Od tohoto experimentu se tedy očekává ověření, zda je materiál směs 2 schopen nahradit stávající materiál směs 1.

K simulování zrychlených provozních podmínek se postupovalo metodikou zrychleného tepelného stárnutí dle normy ČSN EN 60811-401 [34]. Pro vyhodnocení tažnosti dodaných materiálů, která byla změřena vždy po jednotlivých fázích tepelného stárnutí, bylo třeba připravit standardizované vzorky. Rozměry vzorků byly připraveny podle metodiky udávané normou ČSN EN 60811-1-1 a jsou zobrazeny na obrázku 3. 1 [45].



Obr. 3. 1 Zkušební vzorek ve tvaru lopatky; překresleno z [45]

Vyhodnocení tažnosti se provádí pro následující definici, která je uváděna v normě ČSN EN 60811-1-1 jako definice 7. 4. Definice prodloužení při přetržení [45]: „*přírůstek mezi původní označenou předepsanou vzdáleností na zkušebním tělísku B, vyjádřený v procentech této původní délky neprotaženého zkušebního tělíska, v okamžiku přetržení*“

Na základě zadání experimentu bylo požadováno měřit i vývoj hodnot tažnosti v průběhu zrychleného tepelného stárnutí. Počínaje dodaným stavem až do ověření stanovené životnosti. Na základě trendu křivky vývoje hodnot tažnosti lze predikovat stav izolace po uplynutí plánované životnosti i v relativně v blízké budoucnosti. S uvažováním výše uvedených podmínek, bylo třeba zvolit četnost odběru vzorků, aby mohlo dojít k určení množství potřebných vzorků pro celý experiment. Dále bylo třeba rozhodnout o časovém intervalu, který bude simulovat reálný čas v provozních podmínkách (tj. počet vzorků odebraných z pece v době, která charakterizuje skutečnou životnost materiálu).

3.2 Příprava vzorků

Četnost odběru vzorků byla zvolena podle několika podmínek tak, aby bylo dosaženo i určité rezervy vzorků, pro případné prodloužení experimentu. Volba četnosti musela splňovat požadavky normy ČSN EN ISO 527-1, která uvádí stanovení minimální četnosti na pět zkušebních vzorků [51]. Volba četnosti souvisela také s přesností a precizností získaných výsledků. Díky vyšší četnosti, než udává zmíněná norma, je dosaženo větší preciznosti střední hodnoty a výsledky získávají přesnější výpovědní hodnotu [51]. Na základě těchto podmínek, byla stanovena četnost osm odebíraných vzorků pro každé vyhodnocení tažnosti ve stanovených simulovaných letech stárnutí materiálu. Z dodaných izolačních plášťů bylo tedy třeba vyrazit 192 kusů vzorků o standardizovaných rozměrech. Vzorky byly vyraženy zapůjčenou raznicí, jak je zobrazeno na obrázku 3. 2.

Další fází přípravy vzorků bylo jejich označení. Vzorky byly označeny datem vyjmutí z pece na obyčejný papír, který byl popsán grafitovou tužkou a připevněn na ocelový háček společně se stejnou skupinou materiálu. Vzorky byly uskupeny v peci podle data vyjmutí a druhu materiálu. Seřazení vzorků podle data vyjmutí snižuje čas na hledání patřičných vzorků a nedochází k velkému poklesu teploty v peci.



Obr. 3. 2 Příprava vzorků raznicí

3.3 Zrychlené tepelné stárnutí

Před umístěním vzorků do horkovzdušné pece muselo dojít k určení parametrů režimu zrychleného tepelného stárnutí a k naplánování zkráceného času odběrů vzorků, který simuluje životnost materiálu v reálném čase.

Určení aktivační energie pomocí metody DSC

Po vyražení vzorků bylo třeba určit aktivační energii nutnou ke spuštění degradačních procesů dodaných materiálů. Aktivační energie se určila pomocí metody diferenční skenovací kalorimetrie. Výsledné aktivační energie společně s označením plášťů od výrobce udává tabulka 3. 1.

Tab. 3. 1 Označení dodaných kabelových plášťových směsí výrobcem a jejich aktivační energie

Dodaný typ kabelového pláště	Určená aktivační energie (E_a [kJ/mol])
Směs 1	176,4
Směs 2	172,5

Horkovzdušná pec

Připravené vzorky se umístily do horkovzdušné pece Venticel s přirozeným průtokem vzduchu při teplotě 90 °C. Tato teplota byla vyhodnocena na základě změřených termodynamických křivek pomocí přístroje DSC a na základě praktických zkušeností [49]. Velmi důležitým parametrem bylo určení času zrychleného teplotního stárnutí, který simuloval reálný čas v provozních podmínkách. Čas zrychleného teplotního stárnutí byl

vyhodnocen pomocí Arrheniova vztahu (tj. rovnice (10) v kapitole 2. 6. 5). Další parametry režimu zrychleného teplotního stárnutí jsou uvedeny v tabulce 3. 2. a byly získány od výrobce dodaných izolačních pláštů.

Tab. 3. 2 Parametry režimu zrychleného tepelného stárnutí dodaných materiálů

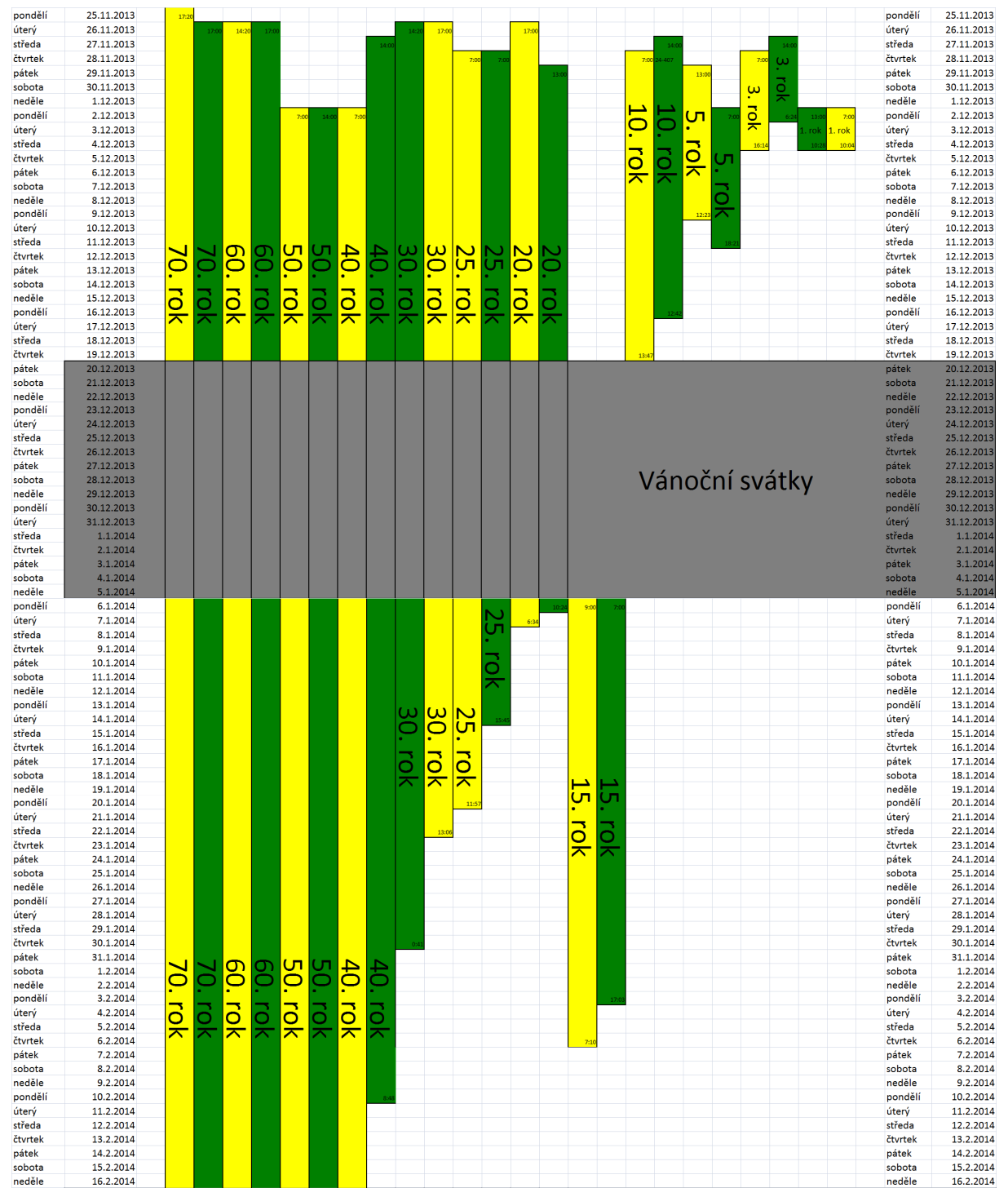
Dodaný typ kabelového pláště	t_1 - čas zrychleného tepelného stárnutí [den]	t_2 - plánovaná životnost [rok]	T1 – teplota při zrychleném stárnutí [°C]	T2 – teplota v provozním prostředí [°C]
Směs 1	132,62	40	90	60
Směs 2	148,98	60	90	60

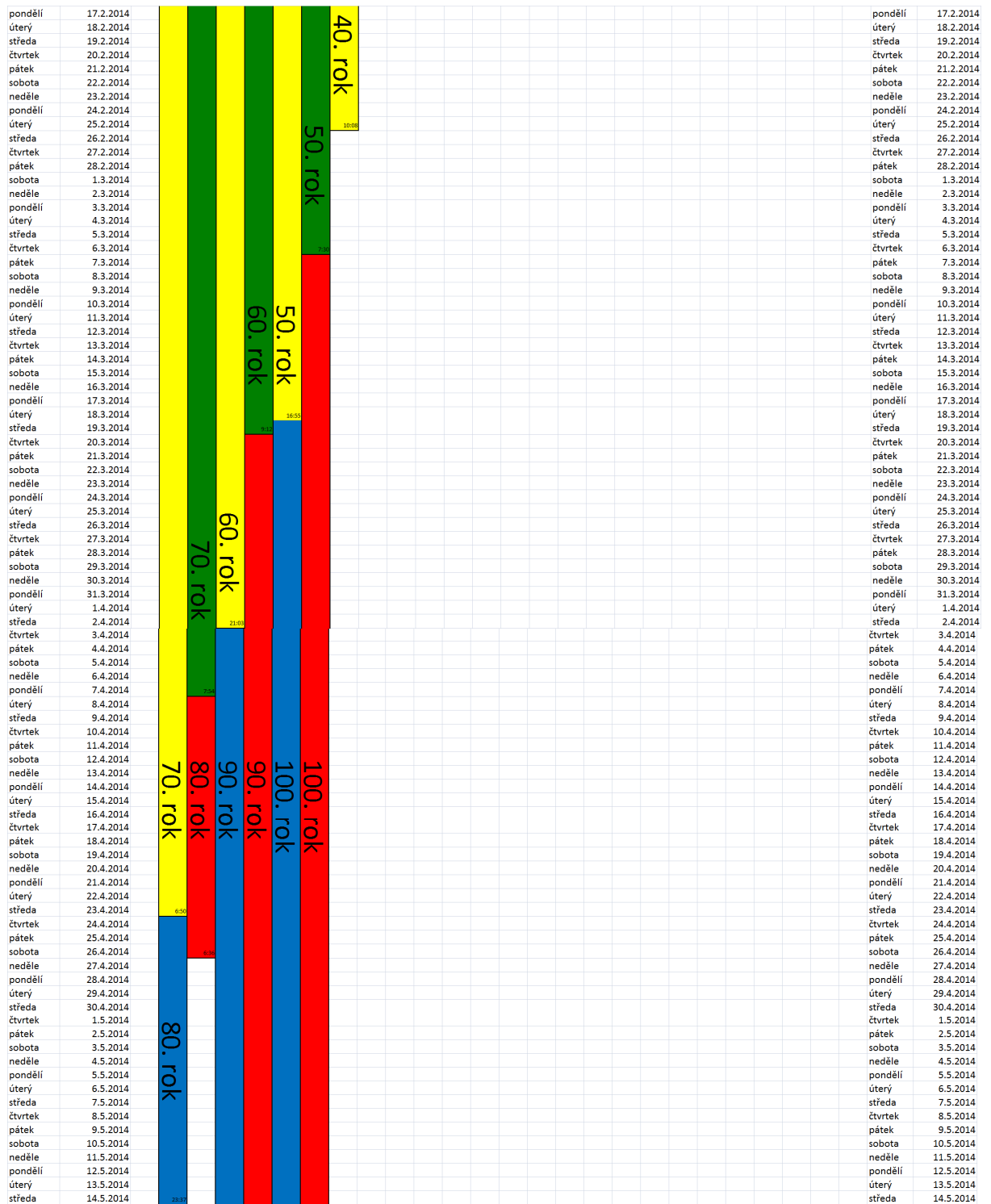
Poznámka: V rámci experimentu došlo u obou materiálů k ověření životnosti až na 100 let. V této diplomové práci došlo z časových důvodů k ověření životnosti na 70 let.

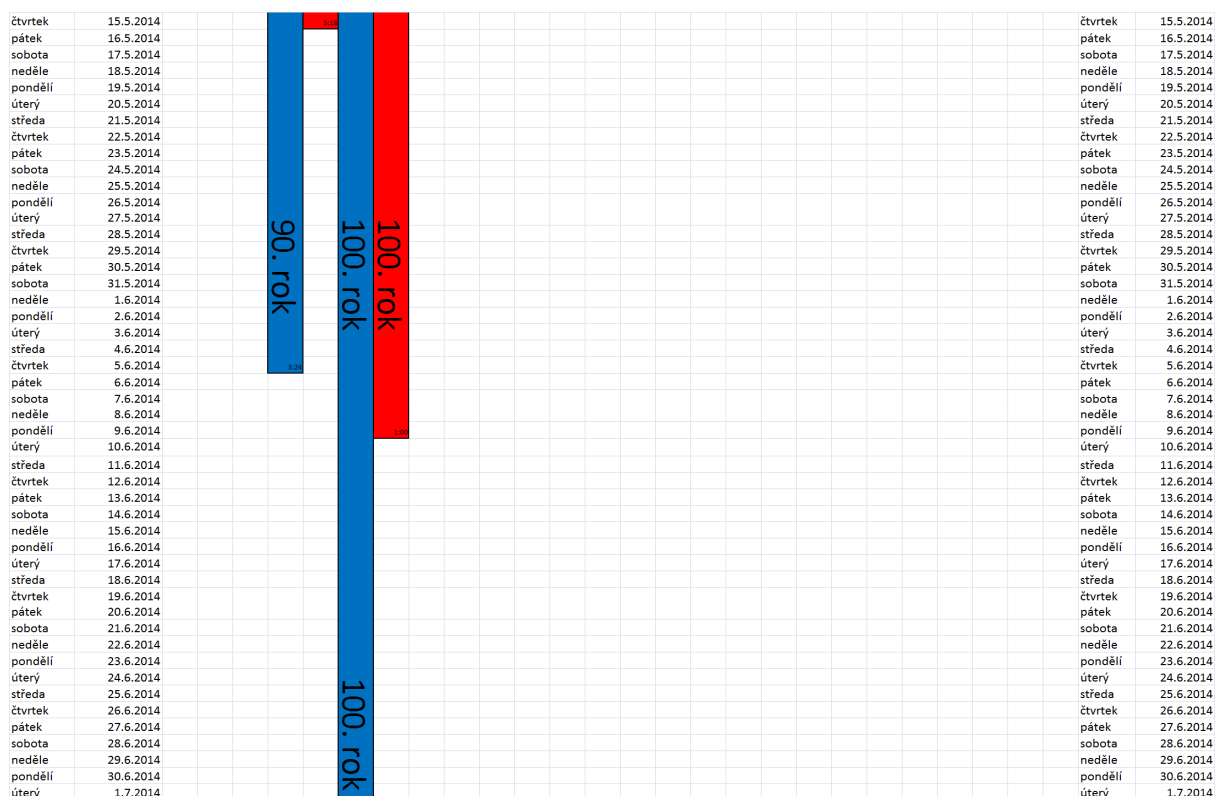
Stárnutí bylo prováděno za uvedených podmínek dle normy ČSN EN 60811-401 [34]. Umístění vzorků do pece proběhlo déle jak 16 hodin po vytlačení izolace. Dále byly vzorky soustředěny ve středu horkovzdušné pece a zavěšeny svisle na připravené ocelové háčky. Každý zkušební vzorek byl od dalšího vzorku vzdálen 20 mm a celkový počet vzorků nezaujímal v peci více než 2 % celkového objemu horkovzdušné pece. Každý vzorek se po vyjmutí z pece nechal minimálně 16 hodin odležet, při teplotě okolí bez přímého slunečního svitu. Poté došlo k měření mechanických vlastností.

Vzhledem k odlišným aktivačním energiím dodaných materiálů bylo třeba navrhnout harmonogram, který bude přehledně informovat o datech a času vyjmutí vzorků z pece. Znamená to tedy, že každý druh materiálu se při jednotné simulované životnosti vyjmul z horkovzdušné pece v odlišném čase. Harmonogram umístování a vyjmutí vzorků je graficky zobrazen na obrázku 3. 3.

V tabulce 3. 3 je zobrazen počet dnů, po které musí být vzorky umístěny v horkovzdušné peci, při stanovených podmínkách zrychleného stárnutí, aby došlo k simulování stavu izolace pro konkrétní životnost dodaných materiálů. Tabulka 3. 3 je naplánována až na simulování stoleté životnosti. V rámci experimentu diplomové práce došlo k ověření plánovaných životností (směs 1 klasifikována na 40 let a směs 2 klasifikována na 60 let) a navíc ke stanovení stavu izolace u obou materiálů v simulovaných sedmdesáti letech. Vzhledem k tomu, že dodané materiály stáruly pomaleji, než bylo předpokládáno, došlo v druhé polovině experimentu ke snížení četnosti měření na čtyři vzorky. Tato změna četnosti umožnila využít ušetřené vzorky na prodloužení experimentu. Nový cíl experimentu byl stanoven pro určení stavu dodaných materiálů až pro stoletou simulovanou životnost.







Obr. 3. 3 Harmonogram umístování a vyjmutí vzorků z horkovzdušné pece, kde žlutá barva zastupuje směs 2 a zelená barva směs 1. Modrá a červená barva upozorňuje na novou změnu četnosti stanovenou na čtyři odebírané vzorky. Datum umístění či vyjmutí vzorků je ohraničen začátkem a koncem konkrétní barevné oblasti.

Tab. 3. 3 Predikovaná životnost dodaných materiálů simulovaná počtem dnů, po které byly vzorky umístěny v peci. Hodnoty zde uvedené jsou pouze inspirativní, proto jsou zaokrouhleny na celé hodiny

Směs 1 - počet hodin v peci	životnost [roky]	Směs 2 - počet hodin v peci
45	1	51
136	3	153
227	5	255
454	10	510
682	15	767
909	20	1021
1136	25	1277
1364	30	1532
1818	40	2043
2273	50	2553
2728	60	3064
3182	70	3575
3637	80	4086
4092	90	4596
4547	100	5107

3.4 Vyšetření mechanických vlastností pomocí zkoušky tahem

Po zrychleném tepelném stárnutí a nutné technologické pauze se vzorky podrobily statické zkoušce jednoosým tahem, tak jak udává norma ČSN EN 60811-1-1, ČSN EN ISO 527-1(2) [45] [51]. Došlo také k vyhodnocení tažnosti u vzorků v dodaném stavu, aby mohla být odvozena hodnota, která určuje stav, kdy materiál není schopný vykonávat svou funkci. Jak již bylo zmíněno, absolutní kritérium které stanovuje nevyhovující stav izolace je snížení původní tažnosti (dodaný stav) o 50 % [50]. Měření se provádělo na trhacím stroji LaborTech. Rychlost oddalujících se čelistí trhacího stroje byla při zkoušce $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Vzdálenost čelistí byla přibližně 50 mm. Měření probíhalo při pokojové teplotě $(21 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $(50 \pm 10) \%$. Z mechanických vlastností byla vyhodnocena pouze tažnost [52]. Ukázka trhání dodaného materiálu je zobrazena na obrázku 3. 4.



Obr. 3. 4 Zkouška mechanických vlastností jednoosým tahem

Pro získání skutečné hodnoty tažnosti je třeba dosadit do následujícího vztahu (11). Uvedený vztah je upraven pro měření bez průtahoměru a vychází ze vztahu uváděného v normě ČSN EN ISO 527-1 jako poměrné prodloužení [51]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0 + L_0}{L_0} \cdot 100, \quad (11)$$

kde ε [%] je poměrné prodloužení vyjádřeno v procentech, ΔL_0 [mm] je zvětšení upínací vzdálenosti čelistí. Tato hodnota je získána ze softwaru, který je součástí trhacího stroje (veškerá naměřená data této hodnoty jsou zobrazeny v příloze v tabulce P. 3 a P. 4). Při exportu souboru vyhodnoceného měření je sloupec s touto hodnotou označen jako „dráha [mm]“, L_0 [mm] je počáteční vzdálenost čelistí. Tato hodnota je ručně změřena posuvným měřítkem na začátku každého měření jednotlivého vzorku.

Příklad výpočtu: vyhodnocení tažnosti dodaného stavu materiálu směs 1.

$$\Delta L_0 = 58,068 \text{ mm}$$

$$L_0 = 57,298 \text{ mm}$$

$$\varepsilon = \frac{58,068 + 57,298}{57,298} \cdot 100 = 201\% \quad (12)$$

Tímto postupem bylo jednotlivě vyhodnoceno všech 192 ks vzorků. Z každé skupiny vzorků se určila průměrná tažnost, směrodatná odchylka a variační koeficient. Absolutním kritériem pro ukončení životnosti daného materiálu je stav, kdy tažnost zestárnutého vzorku klesne o 50 % tažnosti dodaného stavu.

Použité přístroje a zařízení

Následující tabulka 3. 4 zobrazuje veškeré použité přístroje pro experiment

Tab. 3. 4 Použité přístroje pro experiment

Typ zařízení	Značka, označení, evidenční číslo
Razidlo pro výrobu normalizovaných vzorků	Bez bližší specifikace
Diferenční skenovací kalorimetr	DSC Q2000
Horkovzdušná pec	VenticeI, e. č. 22495
Trhací stroj	LaborTech, typ 3.030, e. č. 21923
Digitální multimetr	CEM, typ DT-61, e. č. 209104
Posuvné digitální měřítko	Mitutoyo 500 – 161U, e. č. 118949

4 Vyhodnocení výsledků

Soubory naměřených dat, u kterých bylo podezření na výskyt odlehlých hodnot, byly nejprve podrobeny testu normality pomocí programu Minitab pro ověření správnosti naměřených dat.

4.1 Základní statistická analýza naměřených dat pomocí programu Minitab

Program Minitab slouží mimo jiné k posouzení, zda jsou data uskupena do normálního rozdělení pomocí testu normality nebo testu statistických hypotéz. Výstupem z programu je značné množství informací a grafů. Ovšem pro tuto práci bylo uvažováno pouze s výstupní hodnotou „P-value“ a výstupním krabicovým grafem.

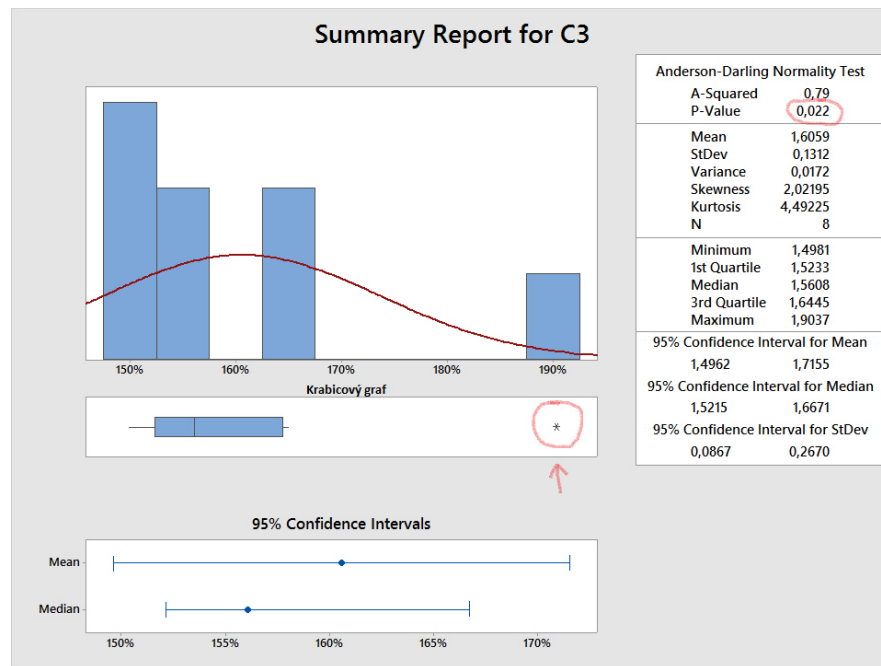
P-value

Určuje vhodnost zamítnutí nulové hypotézy H_0 v testu statistických hypotéz. Hodnota P-value se pohybuje v intervalu (0,1). Hodnota P-value je pravděpodobnost, že by testovací kritérium dosáhlo své hodnoty. Čím menší je hodnota P-value, tím více indikuje, že ověřovaná data nejsou rozložena do normálního rozdělení. Zmíněná hodnota je porovnána s hladinou významnosti α (obvykle 0,05). To tedy znamená, jestliže je hodnota P-value $< 5\%$ není ověřovaný soubor dat v normálním rozdělení a je třeba ze souboru vyloučit odlehlou hodnotu, na kterou program upozorňuje v tzv. krabicovém grafu (viz obrázek 4. 1) [53]

Krabicový graf

Alternativní způsob zobrazení histogramu je krabicový graf. Jedná se o schéma, které v jednom obrázku dává informaci o maximální a minimální hodnotě v souboru naměřených hodnot, o mediánu, horním a dolním kvartilu tohoto souboru a některé další informace. [54]

V programu Minitab slouží tento graf mimo jiné také ke grafickému znázornění odlehlé hodnoty, která se nachází mimo meze normálního rozdělení (v obr. 4. 1 je tato hodnota červeně zakroužkována v krabicovém grafu). Uživateli je tak snadno zobrazena odlehlá hodnota, která musí být ze souboru dat vyloučena.



Obr. 4. 1 Vyhodnocení naměřených dat pro simulaci 40. roku životnosti u materiálu směs 2 pomocí programu Minitab. Na obrázku jsou červeně zobrazeny dva důležité faktory, které upozorňují, že soubor dat se nenachází v mezích normálního rozdělení. Hodnota P-value vpravo nahoře upozorňuje na nesplnění podmínky související s hladinou významnosti α . Druhý důležitý faktor se nachází v pravé části krabicového grafu, kde je zobrazena hodnota, která není v rozmezí hodnot pro normální rozdělení. Jedná se o hodnotu 190 %.

Analýza naměřených dat

Součástí naměřených dat je také vyhodnocení základních statistických ukazatelů. To je průměrná hodnota tažnosti, dále vypočtená směrodatná odchylka a vypočtený variační koeficient.

Průměrná hodnota tažnosti se určila z následujícího vztahu: [55]

$$\text{průměrná hodnota tažnosti } (x_{stř}) = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (13)$$

kde x_1, x_2, x_3, x_n jsou jednotlivě naměřené hodnoty tažnosti u každého vzorku, n je četnost s jakou bylo prováděno měření.

Směrodatná odchylka se určila z následujícího vztahu: [56]

$$\text{směrodatná odchylka} = \sqrt{\frac{\sum(x - x_{stř})^2}{n}}, \quad (14)$$

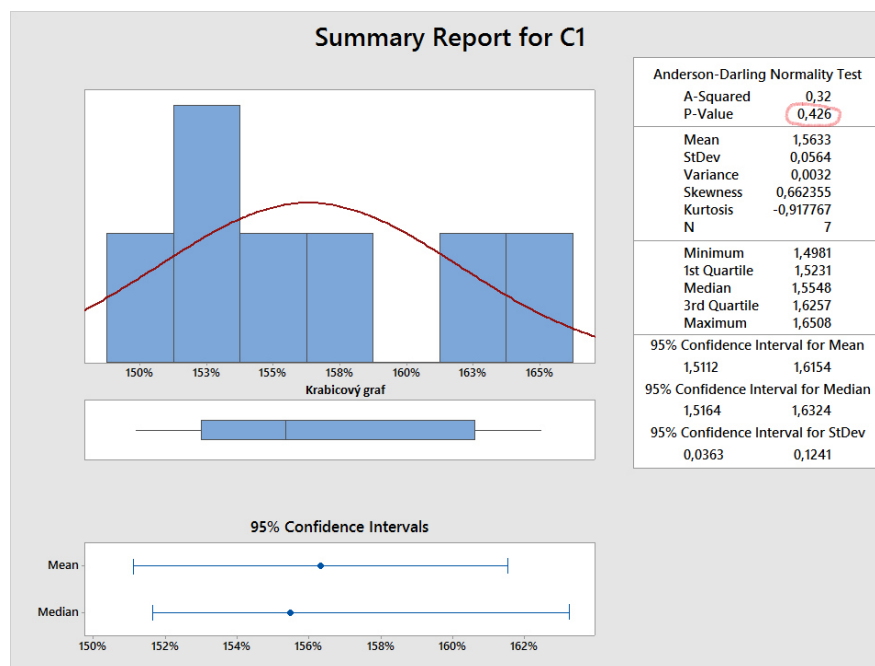
kde x je rozptyl.

Variační koeficient lze poté vypočítat z následujícího vztahu: [57]

$$\text{variační koeficient} = \frac{\text{směrodatná odchylka}}{\text{průměrná hodnota tažnosti}} \cdot 100, \quad (15)$$

variační koeficient je udáván v procentech.

Pomocí programu Minitab byly nalezeny dvě odlehlé hodnoty. Jedná se o hodnotu 190 % ve 40. roku stárnutí a o hodnotu 160 % v 50. roku stárnutí. Obě odlehlé hodnoty byly nalezeny u materiálu směs 2. Pro ukázkou vyhodnocení dat v programu Minitab je na obrázku 4. 1 zobrazeno vyhodnocení dat pro 40. rok stárnutí u materiálu směs 2. Na základě výše uvedených informací je tedy možno odlehlé hodnoty odstranit ze souborů.



Obr. 4. 2 Vyhodnocení naměřených dat po odstranění odlehlé hodnoty. Hodnota P-value musí být větší než 0,05. V tomto případě je hodnota P-value 0,426 tj. daný soubor dat se již nachází v mezích normálního rozdělení.

Příčina vzniku odlehlých hodnot bude popsána v následující kapitole a bude demonstrována na změně křivky charakterizující stárnutí před a po odstranění odlehlých

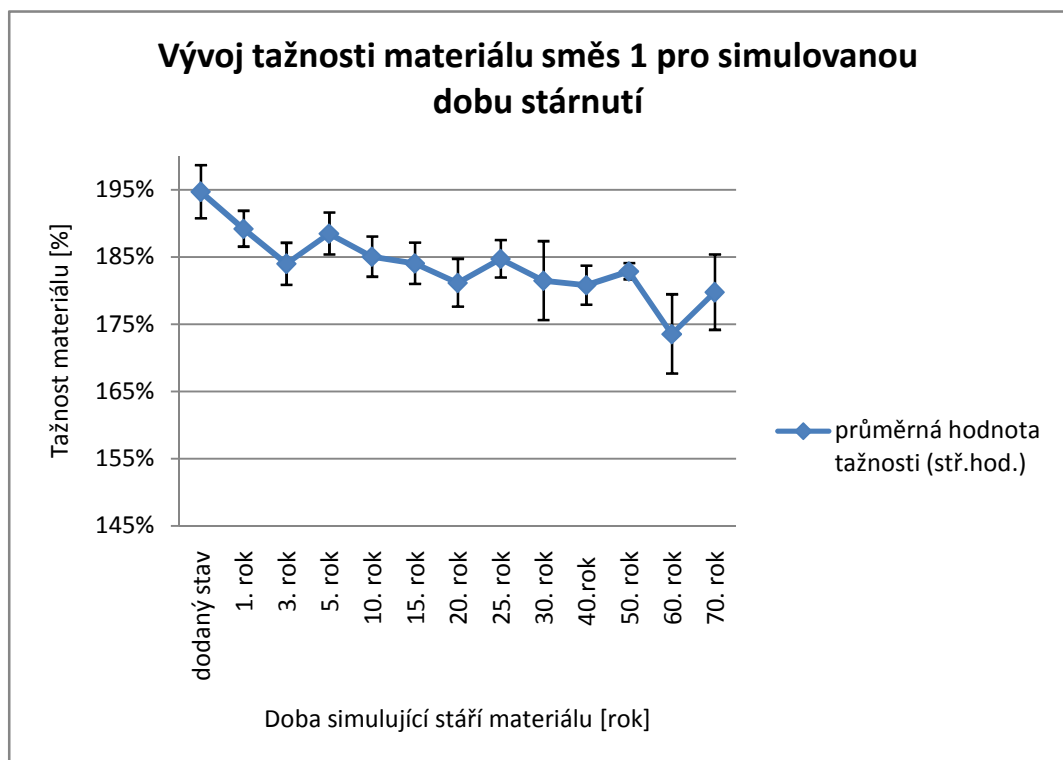
hodnot (obr. 4. 4). Předchozí obrázek 4. 2 slouží k porovnání s obrázkem 4. 1, aby byl patrný rozdíl před a po odstranění odlehlé hodnoty 190 % ze souboru naměřených dat. Na první pohled jsou v těchto obrázcích patrné rozdíly v grafu normálního rozdělení a také rozdíl v hodnotě P-value, která se již na obr. 4. 2 nachází v předepsané mezi.

4.2 Výsledky naměřených dat po provedení základní statistické analýzy

Následující grafy zobrazují hodnotu dodaného stavu tažnosti a průběžně měřené hodnoty tažnosti v závislosti na simulované době stárnutí materiálu směs 1 (Obr. 4. 3) a směs 2 (Obr. 4. 4). Veškeré průběžné výsledky tažnosti jsou zobrazeny v příloze této práce (tabulka P. 1 a P. 2 na straně 71 a 72)

Materiál směs 1

Z obrázku 4. 3 je patrný celkový klesající trend tažnosti. Tento poznatek svědčí o tom, že dodaný materiál směs 1 opravdu stárnul v čase při zvýšené teplotě (90 °C).



Obr. 4. 3 Průběžně měřený vývoj tažnosti materiálu směs 1 po provedeném zrychleném tepelném stárnutí v jednotlivých letech života

Absolutní kritérium, které stanovuje ukončení životnosti materiálu směs 1, vychází z hodnoty tažnosti při dodaném stavu (195 %). Znamená to tedy, že hodnota absolutního kritéria tažnosti je 97,5 % (uvažováno 50 % z dodaného stavu).

Z průběhu tažnosti na obrázku 4. 3 je vidět, že experiment úspěšně ověřuje dodaný **materiál směs 1** s plánovanou životností 40 let v provozu. Tento materiál **vyhovuje** výrobním požadavkům a může být tedy provozován při teplotě 60 °C minimálně čtyřicet let. Z obrázku 4. 3 je dále možno vidět patrnou rezervu životnosti tohoto materiálu, kdy ani po 70. letech v provozu není materiál směs 1 na konci své životnosti.

Materiál směs 2

Na obrázku 4. 4 je pro získání přesnějších informací vhodné sledovat modrou křivku, která předpokládá vývoj tažnosti bez odlehlých hodnot. Z této křivky je znatelný trend spíše konstantního charakteru. Během simulování sedmdesátileté životnosti materiálu se neprojevovalo téměř žádné zestárnutí materiálu, které je charakterizováno právě změnou tažnosti. Již tento prvotní fakt svědčí o větší odolnosti, tedy delší životnosti, materiálu směs 2 v porovnání s materiálem směs 1.

Absolutní kritérium pro stanovení minimálního požadavku na tažnost pro materiál směs 2 opět vychází z tažnosti při dodaném stavu (155 %). Jestliže by během experimentu poklesla hodnota tažnosti na 77,5 % (uvažováno 50 % z dodaného stavu), znamenalo by to nedodržení výrobních parametrů. Tato hodnota tažnosti znamená ukončení životnosti materiálu.

Na základě výsledků statistické analýzy podezřelých dat, provedené v kapitole 4. 1, byly určeny odlehlé hodnoty, které byly následně ze souboru naměřených dat odstraněny. Odstranění těchto odlehlých hodnot pozměnilo křivku stárnutí, která je zobrazena na obrázku 4. 4 modrou barvou. Žlutá křivka na obrázku 4. 4 zobrazuje průběh tažnosti ještě s uvažováním odlehlých hodnot. Křivky zobrazené na obrázku 4. 4 demonstrují rozdíl v průběhu tažnosti bez a s uvažováním odlehlých hodnot a poukazují tak na výhodnost užití základní statistické analýzy dat. Pro snadné porovnání obou dodaných materiálů je na obrázku 4. 5 zobrazen průběh tažností v jednom grafu.

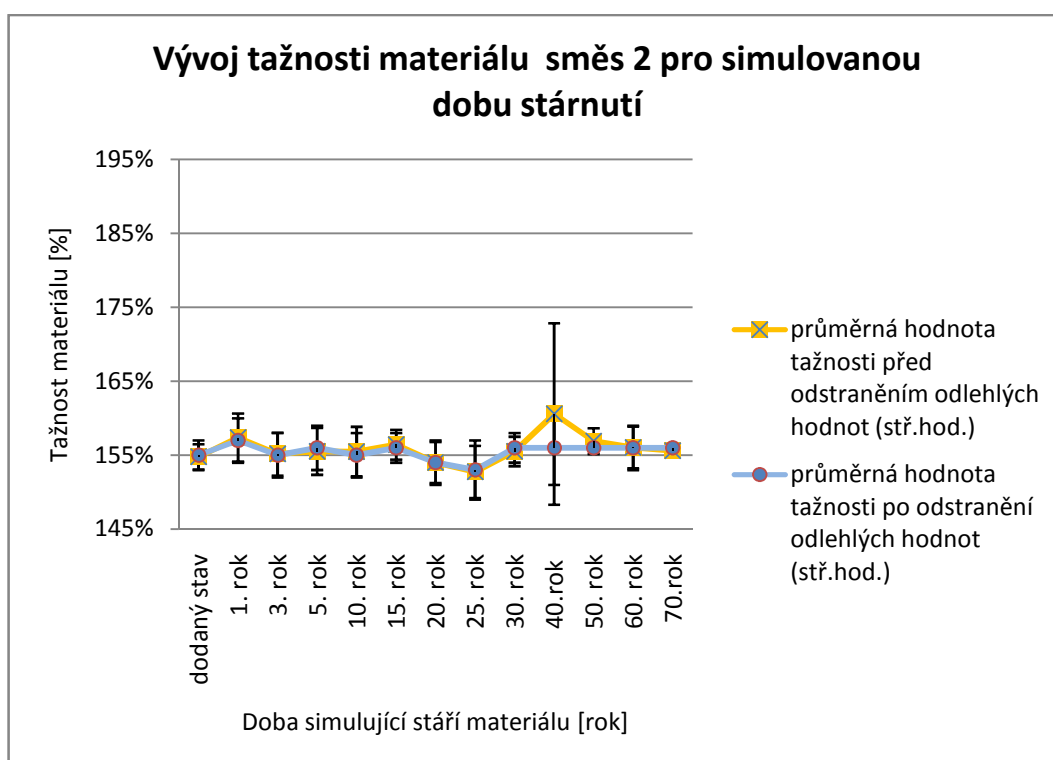
Vznik odlehlých hodnot mohl být způsoben například záměnou materiálů nebo posunem vzorku v upínacích čelistích trhačích stroje. Odlehlá hodnota v 40. roce životnosti mohla být způsobena právě záměnou materiálů. K tomuto závěru vede fakt, že při porovnání tažnosti obou materiálů ve 40. roce životnosti, jak je zobrazeno v tab. 4. 1, je hodnota 190 % u materiálu směs 2 podobná spíše hodnotám materiálu směs 1. Ovšem u materiálu směs 1 nebyla nalezena žádná odlehlá hodnota. Druhá odlehlá hodnota, která byla určena v 50. roce

životnosti u materiálu směs 2 by mohla být způsobena posunutím vzorku v upínacích čelistích trhacího stroje.

Tab. 4. 1 Porovnání hodnot tažností pro simulovanou čtyřicetiletou životnost materiálů

	Směs 1	Směs 2
1. vzorek	179%	190%
2. vzorek	185%	163%
3. vzorek	185%	165%
4. vzorek	180%	152%
5. vzorek	176%	152%
6. vzorek	181%	150%
7. vzorek	181%	155%
8. vzorek	180%	157%
průměrná hodnota tažnosti	181%	161%
směrodatná odchylka	3%	12%
variační koeficient	2%	8%

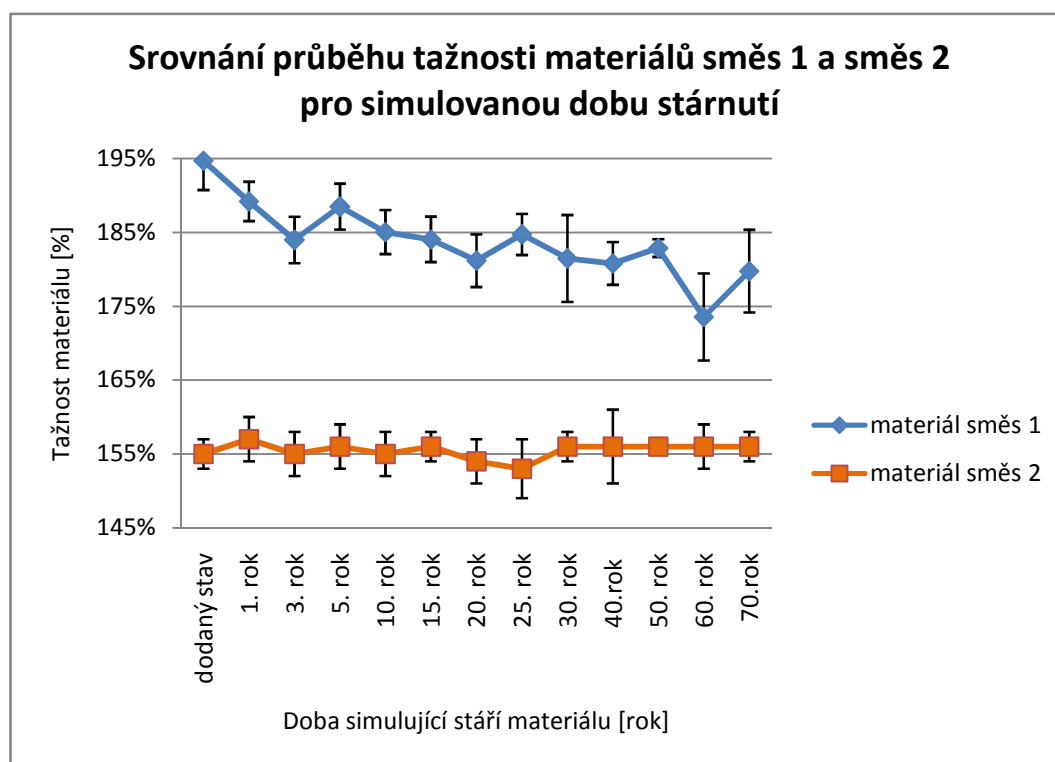
K tomuto závěru vede fakt, že stanovená odlehlá hodnota byla 160 % oproti zbývajícím třem hodnotám ze souboru, které byly 156 %. Tento malý rozdíl v tažnosti, může být způsoben právě posunutím vzorku v upínacích čelistech.



Obr. 4. 4 Průběžně měřený vývoj tažnosti materiálu směs 2 po provedeném zrychleném tepelném stárnutí v jednotlivých letech života. Oranžová křivka zobrazuje průběh změny tažnosti před odstraněním odlehlých hodnot z naměřených dat. Modrá křivka zobrazuje průběh tažnosti po odstranění odlehlých hodnot.

Z obrázku 4. 4 vyplývá, že v průběhu experimentu nepoklesla hodnota tažnosti při simulaci sedmdesátileté životnosti na 77,5 %. Znamená to tedy, že dodaný **materiál směs 2 vyhovuje** výrobním požadavkům (provozování materiálu při 60 °C) a plánované životnosti (60 let). Zároveň lze na základě těchto výsledků tvrdit, že materiál směs 1 může být nahrazen materiálem směs 2, jelikož je schopen plnit svoji funkci v provozním prostředí při 60 °C minimálně 60 let.

Následující obrázek 4. 5 slouží k porovnání průběhů tažností obou dodaných plášťových směsí. Křivka popisující vývoj tažnosti u materiálu směs 2 je zobrazena bez odlehých hodnot.



Obr. 4. 5 Vývoj tažnosti obou dodaných materiálů po aplikaci zrychleného tepelného stárnutí pro simulovanou životnost až sedmdesát let

5 Závěr

Hlavní náplní této práce byl experiment, který se zabývá ověřením plánované životnosti plášťových izolačních směsí určených do náročných provozních podmínek s teplotou 60 °C. Vzhledem k poměrně vysoké četnosti měřených vzorků se jednalo o časově i technicky náročný experiment z hlediska plánování a koordinace činností. Díky navrženému harmonogramu, který umožňoval volbu vyjmutí vzorků ve stanovených časech, bylo možné úspěšně řídit experiment. Pro zdárný průběh experimentu bylo nutné vzít v úvahu například pracovní dobu zaměstnanců ale i harmonogram automatického uzavírání dveřních zámků v budově apod. Vzhledem k použitému harmonogramu bylo možné ještě před umístěním vzorků do pece určit datum a čas vyjmutí vzorků. Je třeba upozornit na fakt, že výsledná doba umístění vzorků v peci je v relativních časových hodnotách. Tím je myšleno, že výsledné časy určující dobu umístění vzorku v peci musí být vhodně zaokrouhleny. Jestliže by nedošlo k zaokrouhlení času vyjmutí, znamenalo by to nutnost vyjmutí vzorků na relativně přesný čas (tj. vyjmutí vzorku s přesností na sekundy, desetiny sekundy atd.) a toho nelze v praxi dost dobře dosáhnout. V případě tohoto experimentu došlo k zaokrouhlení doby pro vyjmutí vzorků na jednu minutu. To je čas, který lze v rámci experimentu diplomové práce naplnit.

Z hlediska zrychleného tepelného stárnutí tento experiment úspěšně ověřil, že obě dodané plášťové směsi jsou schopny plnit svoji funkci při provozní teplotě 60 °C po dobu plánované životnosti i po dobu sedmdesáti let (viz obr. 4. 5). Dále také bylo ověřeno, že plášťová směs 2 je materiálem, který je schopen nahradit stávající používaný materiál směs 1 v podmínkách, které zde byly simulovány. Důležité je podotknout, že zde došlo k ověření životnosti plášťových směsí pouze z hlediska zrychleného tepelného stárnutí. Nelze tedy na základě výsledků tohoto experimentu tvrdit, že dodané směsi budou plnit svoji funkci například z hlediska dielektrických vlastností a také, že zmíněné materiály budou plnit svoji funkci v reálných provozních podmínkách JE po dobu plánované životnosti. Při reálných provozních podmínkách je izolace kabelu kromě teploty a přístupu vzduchu vystavena i dalším degradačním faktorů tj. především radiace, která nebyla v experimentu uvažována. Právě radiace může zásadně ovlivnit životnost materiálů.

Průběh křivek, který je pro porovnání zobrazen na obrázku 4. 5 informuje o stavu izolace během simulovaných provozních podmínek i po uplynutí doby plánované životnosti

dodaných plášťových směsí. Jak bylo prokázáno, obě ověřované plášťové směsi nejeví ani po sedmdesáti letech známky, které by upozorňovaly na blížící se konec životnosti. Při porovnání průběhu tažnosti obou dodaných směsí je patrné, že plášťová směs 1 stárne rychleji ve srovnání s plášťovou směsí 2. Tento fakt je také patrný z obrázku 4. 5, kde je možné pozorovat větší procentuální pokles tažnosti vzhledem k dodanému stavu u materiálu směs 1 (modrá křivka).

Při aplikaci Arrheniova zákona vyplynula řada nejasností, které souvisejí s tepelným stárnutím materiálů. Jednou z těchto nejasností je, zda Arrheniův vztah může být obecně platný pro všechny polymerní materiály. Z článků publikovaných zahraničními autory vyplývá, že u některých materiálů vyvolává aplikace Arrheniova zákona určitou nelinearitu v křivce simulující stárnutí materiálu. Ovšem není jasně definováno, kterých materiálů a za jakých podmínek se tato problematika týká.

Ověření tohoto experimentu na akademické půdě Fakulty elektrotechnické ušetřilo desítky hodin pracovníkům, kteří se zabývají ověřováním životnosti v praxi u společnosti, která dodala zmiňované plášťové směsi. Výsledky tohoto experimentu, jsou také vhodné pro další vědeckou činnost, kterou se zabývají pracovníci Fakulty elektrotechnické.

6 Použitá literatura

- [1] Ducháček, Vratislav. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha : VŠCHT, 1995. ISBN 80-708-0241-3.
- [2] Šňupárek, Jaromír. *Makromolekulární chemie*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2009. ISBN 978-80-7395-166-5.
- [3] Plastics – the Facts 2012: An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. 2011, 40 s. Dostupné z: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20121120170458-final_plasticsthefacts_nov2012_en_web_resolution.pdf
- [4] Mleziva, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha : Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [5] Běhálek, Luboš. deleni polymeru. *Katedra strojírenské technologie*. [Online] VIP 2004/2005. [Citace: 22. 10 2013.] http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c1/deleni%20polymeru.pdf
- [6] Prokopová. *Makromolekulární chemie*. Praha : VŠCHT Praha, 2007. ISBN 80-7080-554-4.
- [7] [Online] Historie chemie [online]. H. Cídlová, B. Kohoutková, P. Křivánková, K. Štěpánek, B. Valová, 2011 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/tov/plasty.html>. datum citace: 27.října 2013.
- [8] Gutaperča. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 5. 4. 2013 v 17:20. [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Gutaperča>.
- [9] OKÁLI, Daniel. A KOLEKTIV. *Technologie výroby kabelů: pro I.,II. a III. ročník*. Praha: Práce, 19363. Učební texty pro odborná učiliště a učňovské školy.
- [10] ŠTĚPEK, Jiří. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1989, 637 s. .
- [11] [Online] ENVABLES, s.r.o. ELEKTRICKÉ KABELY [online]. 2008, ©ENCables, s.r.o. 2008 [cit. 2013-11-21]. Dostupné z: <http://www.encables.cz/data/elektricke-kabely-obecne.pdf>
- [12] [Online] Santoprene™ thermoplastic vulcanizates (TPVs) [online]. © 2003-2014 [cit. 2014-01-24]. Dostupné z: <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/santoprene-thermoplastic-vulcanizate-tpv.aspx?ln=productsservices>.
- [13] DLUHOŠ, Jindřich. *Materiály a technologie: Plasty a vybrané nekovové materiály*. 1. vyd. Ostrava: Ostravská univerzita, 1993, 119 s. ISBN 80-704-2052-9.
- [14] MILOŠ OSTEN. *Sborník plastických látek*. první. Praha: Průmyslové vydavatelství, Spálená 51, Praha II, 1952. Knižnice kovoprůmyslu, 103.
- [15] DUCHÁČEK, VRATISLAV. *Termoplastické elastomery: MODERNÍ POLYMERNÍ MATERIÁLY* [online]. Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická: Chemické Listy, 1997 [cit. 2013-12-07]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_01_23-29.pdf
- [16] Koroze a degradace polymerních materiálů. In: KUČEROVÁ, Irena. *Koroze a degradace polymerních materiálů* [online]. 2007 [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_2.pdf
- [17] Koroze a degradace polymerních materiálů. In: KUČEROVÁ, Irena. *Koroze a degradace polymerních materiálů* [online]. 2007 [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_1.pdf
- [18] MAXWELL, A.S., W.R. BROUGHTON, G. DEAN a G.D. SIMS. *ENGINEERING AND PROCESS CONTROL DIVISION. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials* [online]. 2005 [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: <http://www.npl.co.u>

- [19] CELINA, Mathew C. Polymer Degradation and Stability: Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. USA: Elsevier Ltd., 2013. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013001>.
- [20] DOLEŽEL, Břetislav. Odolnost plastů a pryží. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981, 710 s.
- [21] [Online] BEROUN, Stanislav. PZP-3pr.pdf. 1997. Dostupné z: www.kvm.tul.cz/studenti/old/PZP-3pr.pdf
- [22] CELINA, M., K.T. GILLEN. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes [online]. 12 April 2005[cit. 2014-02-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002181>.
- [23] [Online] DEALY, John a Don PLAZEK. Time-Temperature superposition - A users guide [online]. Rheology Bulletin, 2009 [cit. 2014-04-01].
- [24] ISO 175. Plastics -- Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals. 1999. Dostupné z: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=55483.
- [25] ASTM D543. Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents. USA: ASTM international, 2001. Dostupné z: <http://www.opbpak.com/ASTM/D543-95.pdf>
- [26] ISO 62. Plastics - Determination of water absorption. 2008. Dostupné z: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=41672.
- [27] ASTM D570. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. USA: ASTM international, 2010. Dostupné z: <http://www.astm.org/Standards/D570.htm>.
- [28] ISO 2578. <i>Plastics - Determination of time-temperature limits after prolonged exposure to heat</i>. 1993. Dostupné z: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=7547.
- [29] ČSN EN ISO 176. PLASTY - Zkoušení plastů a výrobků z plastů. Praha: Český normalizační institut, 2005. Dostupné z: http://www.technicke-normy-csn.cz/640243-csn-en-iso-176_4_73210.html.
- [30] ASTM D1203. Standard Test Methods for Volatile Loss From Plastics Using Activated Carbon Methods. USA: ASTM international, 2003. Dostupné z: <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D1203-94R03.htm>.
- [31] [Online] Environmental stress cracking. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Environmental_stress_cracking.
- [32] ISO 22088-5:2006(E). Plastics - Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC). Switzerland: Sai global, 2006.
- [33] [Online] Adhesives Design Toolkit: Environmental Conditioning and Testing [online]. 2002 [cit. 2014-04-01]. Dostupné z: <http://www.adhesivestoolkit.com/Docs/test/Environmental%20Conditioning%20and%20Testing%20-%20Test%20Methods%20and%20References.xtp>.
- [34] ČSN EN 60811-401. Elektrické a optické kabely - Zkušební metody pro nekovové materiály: Část 401: Ostatní zkoušky - Metody tepelného stárnutí - Stárnutí v horkovzdušné peci. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Leden 2.
- [35] ČSN EN 60216-1 ed. 2. Elektroizolační materiály - Vlastnosti tepelné odolnosti: Část 1: Proces stárnutí a vyhodnocení výsledků zkoušky. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [36] ČSN EN ISO 291 [64 0204]. Plasty – Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení. Praha: Český normalizační institut, 2008. Dostupné z: http://csnonlinefirmy.unmz.cz/html_nahledy/64/82696/82696_nahled.htm.

- [37] ČSN ISO 177. <i>Plasty. Stanovení migrace změkčovadel</i>. Praha: Český normalizační institut, 1994. Dostupné z: http://www.technicke-normy-csn.cz/640244-csn-iso-177_4_15423.html.
- [38] ČSN EN ISO 305 [64 3208]. Plasty - Stanovení tepelné stability homopolymerů a kopolymerů vinylchloridu a jejich směsí obsahujících chlor - Metoda změny barvy. Praha: Český normalizační institut, 2000. Dostupné z: http://csnonlinefirmy.unmz.cz/html_nahledy.
- [39] ČSN ISO 3205. Doporučené teploty zkoušení. Praha: Český normalizační institut, 1995. Dostupné z: <http://csnonline.unmz.cz/Detailnormy.aspx?k=18061>.
- [40] ČSN ISO 554. Standardní prostředí pro aklimatizaci a/nebo zkoušení. Specifikace. Praha: Český normalizační institut, 1996. Dostupné z: http://www.technicke-normy-csn.cz/038803-csn-iso-554_4_19486.html.
- [41] ISO 1137. Plastics -- Determination of behaviour in a ventilated tubular oven. 1975. Dostupné z: http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=5675.
- [42] BARTONÍČEK, B., V. HNÁT a V. PLAČEK. Life-assessment technique for nuclear power plant cables. Great Britain. Great Britain: Nuclear Research Institute Řež, 1998. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X98001728>.
- [43] PLAČEK, Vít a Tomáš KOUHOUT. Comparison of cable ageing [online]. 2009[cit. 2014-02-22]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X090004381>.
- [44] BARTONÍČEK, B., V. HNÁT a V. PLAČEK. LIFE-ASSESSMENT TECHNIQUE FOR NUCLEAR POWER PLANT CABLES [online]. 1998[cit. 2014-02-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X98001728>.
- [45] Praha : Český normalizační institut. ČSN EN 60811-1-1. Všeobecné zkušební metody izolačních a plášťových materiálů elektrických kabelů: Část 1: Metody pro všeobecné použití; Oddíl 1: Měření tlouštěk a vnějších rozměrů - Zkoušky pro stanovení mechanických vlastností.
- [46] BARTONÍČEK, B., V. HNÁT, I. JANOVSÝ a V. PLAČEK. Long-term ageing of electrical cables for use in nuclear power plants. Bournemouth: Symposium EUROMAT 96, 1996.
- [47] CLOUGH, R.L. a K.T. GILLEN. Polymer Chemistry Edition. Quintana: Journal of Polymer Science, 1985.. 48. Předprovozní zpráva 1. 2. bloku JE Temelín, PpBZ1,2 revize0, Zpráva ÚJV Řež divize Energoprojekt Praha č. EGP 5090 - T -002303, květen 2004.
- [49] PLAČEK. ASSESSMENT OF PARAMETERS FOR SIMULATION OF THERMAL AGEING OF MATERIALS IN NUCLEAR POWER PLANTS USING DSC [online]. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2005[cit. 2014-02-21]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10973-005-0688-4>.
- [50] ČSN EN 60216-2. 2. Elektroizolační materiály - Vlastnosti tepelné odolnosti: Část 1: Proces stárnutí a vyhodnocení výsledků zkoušky. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [51] ČSN EN ISO 527-1. Plasty - Stanovení tahových vlastností: Část 1: Obecné principy. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, říjen 2012.
- [52] ČSN EN 60811-501. Elektrické a optické kabely - Zkušební metody pro nekovové materiály: Část 501: Mechanické zkoušky - Zkoušky pro určení mechanických vlastností izolačních a plášťových směsí. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, 2013.
- [53] MINITAB. Manuál programu Minitab. 2013.
- [54]. Krabicový diagram. Vydavatelství VŠCHT. Praha, 2005. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-569-2/pdf/012.pdf
- [55] Matematika.cz [online]. © 2006—2014 [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://www.matematika.cz/zaklady-statistiky>.

[56] Office.microsoft.com [online]. © 2014 Microsoft Corporation [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://office.microsoft.com/cs-cz/excel-help/smodch-HP005209281.aspx>.

[57] Moodle.lfhk.cuni.cz [online]. [cit. 2014-04-09]. Dostupné z: <http://moodle.lfhk.cuni.cz/moodle2/mod/book/tool/print/index.php?id=2163&chapterid=514>.

[58] Český institut pro akreditaci, o.p.s. *Akreditace*. [Online] 7. 5 2004. [Citace: 14. 10 2013.] <http://www.cia.cz/akreditace.aspx>.

[59] [Online] ABZ SLOVNÍK CIZÍCH SLOV. ABZ.cz: slovník cizích slov [online]. 2005, web © 2005-2006 ABZ.cz [cit. 2013-12-24]. Dostupné z: <http://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/depolymerace-depolymerizace-depolymerisace>.

[60] [Online] Ceteletric [online]. 2011 [cit. 2013-12-26]. Dostupné z: <http://www.ceteletric.com>.

[61] Disperze. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 10. 3. 2013 v 04:36. [cit. 2014-02-03]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Disperze>.

[62] [Online] Jaderné elektrárny. Jaderné elektrárny; Státní ústav radiační ochrany, v.v.i [online]. Copyright © 2000-2014, © 2014 SÚRO, v.v.i. [cit. 2014-02-18]. Dostupné z: <https://www.suro.cz/cz/radiacni-ochrana/usmernovani-ozareni-pri-cinnostech/jaderne-elektrarny>.

Přílohy

Tab. P. 1 Průběžně měřené hodnoty tažnosti pro jednotlivé simulované roky stárnutí materiálu směs 1.

Vývoj tažnosti materiálu směs 1 v simulované době stárnutí													
Směs 1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Životnost [rok]	<i>dodaný stav</i>	1.	3.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	40.	50.	60.	70.
	201%	189%	184%	187%	186%	187%	181%	182%	177%	179%	184%	164%	186%
	189%	192%	183%	184%	191%	179%	180%	189%	179%	185%	183%	177%	171%
	192%	185%	189%	185%	184%	186%	183%	188%	179%	185%	183%	174%	179%
	192%	186%	185%	191%	184%	187%	180%	184%	194%	180%	181%	179%	183%
	198%	193%	180%	187%	184%	186%	183%	181%	187%	176%			
	192%	189%	182%	194%	180%	182%	189%	183%	178%	181%			
	195%	190%	189%	188%	185%	180%	177%	186%	181%	181%			
	199%	189%	181%	191%	186%	184%	177%	185%	176%	180%			
průměrná tažnost	195%	189%	184%	189%	185%	184%	181%	185%	181%	181%	183%	174%	180%
směrodatná odchylka	4%	3%	3%	3%	3%	3%	4%	3%	6%	3%	1%	6%	6%
variační koeficient	2%	1%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	3%	2%	1%	3%	3%

Tab. P. 2 Průběžně měřené hodnoty tažnosti pro jednotlivé simulované roky stárnutí materiálu směs 2. Žlutě jsou zvýrazněny odlehle hodnoty, které ze souboru byly vyřazeny.

Vývoj tažnosti materiálu směs 2 v simulované době stárnutí													
Směs 2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Životnost [rok]	<i>dodaný stav</i>	1.	3.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	40.	50.	60.	70.
	152%	151%	156%	152%	152%	154%	158%	151%	158%	190%	156%	160%	157%
	154%	157%	149%	155%	159%	158%	150%	150%	152%	163%	160%	157%	158%
	157%	155%	154%	156%	153%	159%	153%	152%	156%	165%	156%	153%	155%
	155%	156%	157%	160%	155%	155%	154%	157%	158%	152%	156%	154%	152%
	156%	163%	154%	157%	154%	153%	156%	156%	154%	152%			
	156%	158%	154%	150%	162%	155%	158%	154%	155%	150%			
	156%	158%	158%	160%	152%	159%	151%	146%	155%	155%			
	153%	161%	158%	154%	155%	157%	153%	156%	156%	157%			
průměrná tažnost	155%	157%	155%	156%	155%	156%	154%	153%	156%	161%	157%	156%	156%
směrodatná odchylka	2%	3%	3%	3%	3%	2%	3%	4%	2%	12%	2%	3%	2%
variační koeficient	1%	2%	2%	2%	2%	1%	2%	2%	1%	8%	1%	2%	1%

Tab. P. 3 Změřená hodnota zvětšení upínací vzdálenosti čelistí ΔL_0 [mm] pro materiál směs 1

Zvětšení upínací vzdálenosti čelistí ΔL_0 [mm] pro materiál směs 1													
Směs 1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Životnost [rok]	<i>dodaný stav</i>	1.	3.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	40.	50.	60.	70.
	58,068	44,368	42,226	42,99	42,806	43,387	40,266	40,869	38,079	39,44	41,884	32,125	42,827
	51,188	45,889	41,755	41,651	45,025	39,542	39,965	44,431	39,433	42,529	41,288	38,975	35,497
	52,733	42,34	44,665	42,094	41,254	42,995	41,751	43,917	39,121	42,454	40,973	37,246	39,457
	52,662	42,737	42,608	44,793	41,44	43,392	40,181	42,015	46,795	39,692	40,17	39,733	41,749
	56,023	46,363	40,522	43,226	41,54	43,039	41,225	40,215	43,307	37,842			
	52,504	44,466	41,012	46,367	39,472	40,662	44,336	41,293	38,929	40,481			
	54,213	45,066	44,477	43,276	42,056	39,693	38,28	43,173	40,299	40,196			
	56,76	44,151	40,507	44,931	42,692	41,85	38,581	42,659	37,491	40,094			

Tab. P. 4 Změřená hodnota zvětšení upínací vzdálenosti čelistí ΔL_0 [mm] pro materiál směs 2. Žlutě jsou zvýrazněny odlehlé hodnoty, které ze souboru byly vyřazeny.

Zvětšení upínací vzdálenosti čelistí ΔL_0 [mm] pro materiál směs 2													
Směs 2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Životnost [rok]	<i>dodaný stav</i>	1.	3.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	40.	50.	60.	70.
	29,566	25,678	28,368	26,169	25,812	27,045	28,762	25,524	28,915	45,159	28,006	30,146	28,61
	31,055	28,741	24,614	27,256	29,488	28,876	28,588	25,303	25,626	31,27	30,148	28,362	28,968
	32,843	27,499	26,894	27,662	26,337	29,258	26,41	26,325	27,961	32,548	28,257	26,38	27,662
	31,431	28,104	28,781	29,569	27,362	27,641	26,625	28,61	28,901	26,165	28,265	27,243	26,039
	32,133	31,252	27,346	28,021	26,772	26,477	27,951	28,483	26,936	26,145			
	31,825	28,72	27,002	24,867	30,913	27,267	28,681	26,974	27,45	24,889			
	31,961	29,16	29,301	29,529	25,943	29,258	25,059	23,226	27,453	27,717			
	30,355	30,25	29,272	26,636	27,301	28,481	26,186	28,415	27,699	28,32			