

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická
Katedra materiálů a technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vliv retardérů hoření na vlastnosti kabelových izolací

Autor práce: **Bc. Lukáš Leńczyk**
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Prosr, Ph.D.**

2021

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš LEŇCZYK**
Osobní číslo: **E20N0016P**
Studijní program: **N0713A060011 Materiály a technologie pro elektrotechniku**
Téma práce: **Vliv retardérů hoření na vlastnosti kabelových izolací**
Zadávající katedra: **Katedra materiálů a technologií**

Zásady pro vypracování

1. Uvedte nejvýznamnější polymerní materiály používané v kabelových izolacích.
2. Vymenujte a popište základní vlastnosti retardérů hoření využívaných v kabelovém průmyslu.
3. Navrhněte a realizujte experiment vhodný pro analýzu vlivu retardérů hoření na vlastnosti kabelových izolací.
4. Naměřené výsledky zpracujte a proveďte zhodnocení dosažených výsledků.

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

Seznam doporučené literatury:

Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2010). *The science and engineering of materials* (6th ed.). Belmont, CA: Wadsworth Publishing.


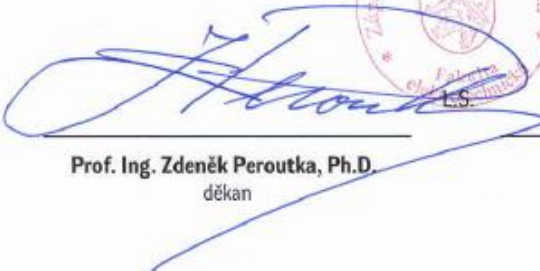
Grand, Arthur F., and Charles A. Wilkie. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Marcel Dekker, 2000.


Ducháček, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.

Internetové informační zdroje – databáze ScienceDirect, IEEE

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Prosr, Ph.D.**
Katedra materiálů a technologií

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



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


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

V Plzni dne 8. října 2021

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá problematikou vlivu retardérů hoření na vlastnosti kabelových izolací. Úvodem je představeno stručné vymezení základních pojmů související s tímto tématem. Dále jsou popsány nejvýznamnější polymerní materiály používané v kabelových izolacích a také vybrané aditivní materiály používané v této oblasti. Další popsanou problematikou jsou retardéry hoření využívané v kabelových izolacích a princip jejich funkce. Praktická část této práce se zabývá návrhem a realizací experimentu za účelem ověření vlivu retardéru na vlastnosti kabelových izolací v případě tří vzorků neznámé kabelové izolace za pomoci strukturálních analýz. Z této skupiny byly zvoleny čtyři techniky, tři termické analýzy (DSC, STA, DMA) a jedna spektrometrická technika (FTIR). Závěrem této práce je popis výsledků analýz jednotlivých vzorků vymezující získané informace o jednotlivých vzorcích s ohledem na retardéry hoření a celkové porovnání dosažených výsledků.

Klíčová slova

Retardéry hoření, kabelová izolace, strukturální analýzy, požár, aditiva, tepelný tok, diferenční skenovací kalorimetrie, simultánní termická analýza, dynamická mechanická analýza, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.

Abstract

The presented thesis deals with the issue of the effect of flame retardants on the properties of cable insulation. A brief definition of the basic concepts related to this topic is introduced. Furthermore, there are described the most important polymeric materials used in cable insulation as well as selected additive materials used in this field. Other described issues are flame retardants used in cable insulation and the principle of their function. The practical part of this thesis deals with the design and implementation of an experiment in order to verify the effect of retardant on the properties of cable insulation in the case of three samples of unknown cable insulation using structural analysis. Four techniques were chosen, three thermal analyses (DSC, STA, DMA) and one spectrometric technique (FTIR). In conclusion, there are described the results of the analyses for each sample defining the obtained information with respect to flame retardants and an overall comparison of the results.

Key Words

Flame retardants, cable insulation, structural analysis, fire, additives, heat flux, differential scanning calorimetry, simultaneous thermal analysis, dynamic mechanical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy.

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Prosovi, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

Obsah

Úvod.....	- 1 -
1 Vymezení základních pojmů	- 2 -
1.1 Kabel	- 2 -
1.2 Kabelová izolace jakožto izolant	- 2 -
1.3 Vybrané významné elektrické a tepelné parametry kabelových izolací	- 3 -
1.3.1 Měrná elektrická vodivost.....	- 3 -
1.3.2 Elektrická pevnost.....	- 3 -
1.3.3 Teplota skelného přechodu	- 3 -
1.3.4 Teplota želatinace	- 4 -
1.3.5 Teplota tavení	- 4 -
1.3.6 Teplota krystalizace	- 4 -
1.3.7 Teplota dekompozice	- 4 -
1.4 Strukturální analýza	- 4 -
2 Materiály používané na kabelové izolace.....	- 6 -
2.1 Dělení polymerů.....	- 7 -
2.2 Polyethylen (PE)	- 8 -
2.2.1 Síťovaný polyethylen (XLPE).....	- 8 -
2.3 Polypropylen (PP)	- 8 -
2.4 Polyvinylchlorid (PVC)	- 9 -
2.5 Polystyren (PS).....	- 10 -
2.6 Kopolymer etylenvinylacetát (EVA)	- 10 -
2.7 Elastomery.....	- 10 -
2.8 Aditivní přísady.....	- 10 -
2.8.1 Stabilizátory	- 11 -
2.8.2 Změkčovadla.....	- 11 -
2.8.3 Plniva	- 11 -
2.8.4 Barviva.....	- 12 -
2.8.5 Plastifikační činidla.....	- 12 -
2.8.6 Maziva	- 12 -
2.9 Low fire hazard cables (LFHC)	- 12 -

3	Problematika retardérů hoření	- 13 -
3.1	Proces hoření	- 13 -
3.2	Toxické látky	- 14 -
3.3	Retardéry hoření	- 14 -
3.4	Dělení retardérů hoření	- 15 -
3.4.1	Dělení z hlediska mechanismu (procesu) retardace hoření	- 16 -
3.5	Halogenové retardéry	- 17 -
3.6	Anorganické retardéry	- 18 -
3.6.1	Hydroxidy kovů a alkalických zemin	- 18 -
3.6.1	Zinek	- 19 -
3.6.2	Antimon	- 19 -
3.7	Retardéry na bázi dusíku	- 20 -
3.8	Retardéry na bázi fosforu	- 20 -
3.9	Nano-kompozitní retardéry	- 21 -
4	Materiálová analýza	- 23 -
4.1	Zařízení pro materiálovou analýzu	- 23 -
4.1.1	Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	- 23 -
4.1.2	Simultánní termická analýza (STA)	- 25 -
4.1.3	Dynamická mechanická analýza (DMA)	- 25 -
4.1.4	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	- 26 -
5	Měření	- 28 -
5.1	Testované vzorky	- 28 -
5.2	Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	- 29 -
5.2.1	Příprava vzorků a nastavení měřicí aparatury	- 29 -
5.3	Simultánní termická analýza (STA)	- 30 -
5.3.1	Příprava vzorků a nastavení měřicí aparatury	- 30 -
5.4	Dynamická mechanická analýza (DMA)	- 31 -
5.4.1	Příprava vzorků a nastavení měřicí aparatury	- 31 -
5.5	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	- 33 -
5.5.1	Příprava vzorků a nastavení měřicí aparatury	- 34 -

6	Výsledky.....	- 35 -
6.1	Vzorek 1.....	- 35 -
6.1.1	DSC.....	- 35 -
6.1.2	STA.....	- 37 -
6.1.3	DMA.....	- 38 -
6.1.4	FTIR.....	- 40 -
6.1.5	Porovnání jednotlivých výsledků měření v rámci vzorku 1	- 44 -
6.2	Vzorek 2.....	- 46 -
6.2.1	DSC.....	- 47 -
6.2.2	STA.....	- 49 -
6.2.3	DMA.....	- 50 -
6.2.4	FTIR.....	- 52 -
6.2.5	Porovnání jednotlivých výsledků měření v rámci vzorku 2	- 56 -
6.3	Vzorek 3.....	- 57 -
6.3.1	DSC.....	- 57 -
6.3.2	STA.....	- 59 -
6.3.3	DMA.....	- 60 -
6.3.4	FTIR.....	- 63 -
6.3.5	Porovnání jednotlivých výsledků měření v rámci vzorku 3	- 66 -
6.4	Celkové porovnání měření jednotlivých vzorů	- 67 -
	Zhodnocení a závěr.....	- 72 -
	Literatura.....	- 74 -
	Přílohy.....	I

Úvod

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na hodnocení vlivu retardérů hoření na vlastnosti kabelových izolací v případě požáru. Práce je rozdělena na dvě části. V první teoretické části je probrána problematika používaných polymerních materiálů a retardérů hoření v kabelových izolacích. Druhá část se zabývá návrhem experimentu pro ověření teoretických předpokladů uvedených v první části této práce, následnou realizací a vyhodnocením dosažených výsledků.

Téma retardérů hoření v izolaci kabelů je velmi diskutovanou oblastí vzhledem k tomu, že v případě požáru jsou kabely jediným spojovacím elementem v jinak požárně oddělených prostorech. Vliv těchto retardérů hoření proto mnohdy přispívá k záchraně lidských životů během požáru [1].

Užívanými materiály pro kabelové izolace jsou polymerní materiály zejména termoplasty a elastomery, které se vyznačují různými mechanickými a elektroizolačními vlastnostmi. Tyto parametry jsou dány chemickou, molekulovou a nadmolekulární strukturou [2]. V případě teplotního namáhání dochází v těchto materiálech k charakteristickým dějům, které mohou vést na narušení základní funkce kabelu. Z tohoto důvodu se určují omezení z hlediska teplotního rozsahu jejich použití. Pro zlepšení těchto vlastností jsou využívány aditivní přísady, které mohou do určité míry zlepšit dané vlastnosti z hlediska aplikačního použití, nebo zlepšit podmínky pro zpracování. Jedním z významných aditiv používaných v kabelových izolacích jsou retardéry hoření, jejichž účelem je snížit riziko vznícení, zpomalit spalování a redukovat množství vznikajícího kouře. Cílem těchto přísad je zajištění dostatečného času pro opuštění hořících prostorů v případě požáru [1]. Pro analýzu jednotlivých dějů probíhajících v kabelových izolacích v případě teplotního namáhání se využívá strukturálních analýz [3].

Praktická část této práce obsahuje návrh těchto metod se stručným teoretickým úvodem pro analýzu třech neznámých vzorků kabelové izolace zahrnující diferenční skenovací kalorimetrii (DSC), simultánní termickou analýzu (STA), dynamickou mechanickou analýzu (DMA) a infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR). Dále jsou popsány postupy zahrnující nastavení měřících aparatur a popis přípravy vzorků pro jednotlivá měření.

Vyhodnocení výsledků je zaměřeno zejména na hodnocení vlivu retardérů hoření na vlastnosti kabelových izolací a na analýzu principů jejich retardace. Dále jsou popisovány další reakce doplňující informace o analyzovaných vzorcích a jejich výsledné porovnání.

1 Vymezení základních pojmů

V této části práce jsou vysvětleny základní termíny související s probíranou problematikou.

1.1 Kabel

S kabely se v běžném životě setkáváme téměř kdekoliv. Kabel je obecný pojem, vyjadřující soustavu dvou nebo více elektrických či optických vodičů obklopených společnou izolací [1]. Ta může být tvořena více vrstvami, pláštěm, pancířem nebo kupříkladu stíněním. Jednotlivé vodiče plní účel přenášení výkonu, či informace.

Skládají se z jádra a vlastní izolace a dohromady tvoří žílu. Jedním z hlavních účelů kabelových izolací je oddělení míst s různým potenciálem, a to jak uvnitř kabelu, tak vůči okolí. Izolace také plní účel ochrany vodičů proti okolním vlivům a zabraňuje narušení přenosu výkonu, či informace [1].

V případě kabelu je vždy jádro obklopeno pevnou vrstvou, nebo více pevnými vrstvami izolace. Mezi základní požadavky na materiálové izolace lze zařadit vysoký měrný odpor, vysokou teplotní odolnost, vysokou elektrickou pevnost, dobré mechanické vlastnosti (s ohledem na aplikační požadavky, kupříkladu pevnost, ohebnost apod.) a odolnost proti okolním vlivům (chemickým, vlhkosti, teplotě) [1].

Vlastnosti izolací jsou ovlivňovány třemi podmínkami provázející jejich vznik. Na vstupu se jedná o materiálové složení, úzce provázané s vnitřní strukturou a způsobem zpracování jakožto procesem výroby kabelové izolace [4].

1.2 Kabelová izolace jakožto izolant

Izolaci vodičů tvoří izolanty, což jsou dielektrika vyznačující se vysokou rezistivitou. Právě ta brání působením velkého odporu průchodu proudu mezi nimi a zajišťuje odizolování míst s různým potenciálem.

Dle literatury [5] je hlavním parametrem izolantu rezistivita, resp. měrný elektrický odpor. Zde rozeznáváme povrchový odpor, vnitřní odpor, povrchovou rezistivitu nebo vnitřní rezistivitu. Všechny tyto parametry nám poskytují ucelený přehled o daném izolantu. Testování těchto parametrů se provádí z důvodu možné iontové vodivosti, protože každý technický izolant je za určitých podmínek do určité míry vodivý [5].

Další požadavky na izolanty, jako jsou teplotní odolnost nebo mechanická pevnost, jsou závislé na jejich aplikačním použití. Nicméně lze stanovit všeobecně požadované parametry,

kteřé jsou minimální elektrická vodivost, konduktivita pohybující se pod $10^{-12} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, schopnost hromadění elektrické energie vyjádřená pomocí relativní permitivity v řádu jednotek, minimální dielektrické ztráty ($\text{tg } \sigma \leq 10^{-2}$) působící zejména zahřívání izolantu a maximální možnou elektrickou pevnost [6].

1.3 Vybrané významné elektrické a tepelné parametry kabelových izolací

Parametry izolace lze posuzovat na základě různých aspektů. Z hlediska významnosti jsou v této kapitole vybrány některé vlastnosti související s polymerními izolacemi.

1.3.1 Měrná elektrická vodivost

Měrná elektrická vodivost (označována také jako konduktivita) pevných látek má ve srovnání s plynnými a kapalnými izolanty odlišnost z důvodu největší hustoty látky. Odlišností právě oproti zmíněným je charakter proudu, který může procházet po povrchu izolantu nebo jeho objemem. Na tomto základě pak rozlišujeme vnitřní a povrchovou vodivost. Schopnost vedení elektrického proudu v izolantu je zapříčiněna jeho příměsí nebo poruchami krystalové mřížky materiálu [5]. Elektrickou vodivost lze určit jako převrácenou hodnotu rezistivity dle vztahu:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

kde σ [S / m] je měrná elektrická vodivost a ρ [$\Omega \cdot m$] je rezistivita.

1.3.2 Elektrická pevnost

V případě namáhání izolantu dojde při určité hodnotě napětí k elektrickému průrazu, v důsledku čehož dojde k vytvoření vodivé cesty v materiálu. To znamená, že při překročení této hranice intenzity elektrického pole dojde k poklesu izolačních vlastností, potažmo odporu izolantu. Jedná se o nevratný destruktivní průraz izolantu. Na tomto základu se stanovuje elektrická pevnost izolantů dle následujícího vztahu:

$$E_P = \frac{U_P}{d} \quad (2)$$

kde E_P [V/m] je elektrická pevnost, U_P [V] průrazné napětí a d [m] tloušťka izolantu.

1.3.3 Teplota skelného přechodu

Teplota skelného přechodu označována také jako teplota zesklenní je taková, při které polymer mění svůj stav ze sklovitého do kaučkovitého stavu a naopak [2], [7], [8]. Jedná se o stav přechodu mezi tvrdým a křehkým (s vysokým modulem pružnosti) a stavem elastickým [9]. Tato teplota se liší v závislosti na materiálu a také je často považována

za hranici použitelnosti amorfních polymerů a reaktoplastů [9]. V případě semikrystalických látek je limitující teplota tavení, běžně se používají nad skelnou transformací [9].

1.3.4 Teplota želatinace

Jedná se o teplotu charakteristickou jako oblast vzniku gelu, která se projevuje zejména u termoplastů se změkčovadly [7]. Při této změně dochází spolu se zvyšující se teplotou k rozpouštění polymeru v změkčovadle. Obsah změkčovadel přidávaných během výroby ovlivňuje gelovou strukturu [7].

1.3.5 Teplota tavení

Při této teplotě dochází k tavení krystalické fáze polymeru [9]. Dochází zeslabení vazeb mezi řetězci a při silovém působení může docházet k jejich klouzání [2]. Nad touto teplotou se polymer nachází ve stavu viskózního toku a vyznačuje se nízkou pevností a modulem pružnosti [2]. Toho stavu se využívá pro jeho zpracování. Teplota tavení je považována za hranici použitelnosti termoplastů [9].

1.3.6 Teplota krystalizace

Jedná se o teplotu, kdy dochází k vytváření uspořádaných oblastí makromolekul v amorfni struktuře. Tento proces je charakteristický ve fázi chlazení taveniny [2] a dochází k němu během zpracování termoplastů do požadovaného tvaru. Interval krystalické fáze se může vyskytovat od teploty skelného přechodu až do teploty tavení. Podíl krystalické fáze roste s teplotou blízké skelnému přechodu.

1.3.7 Teplota dekompozice

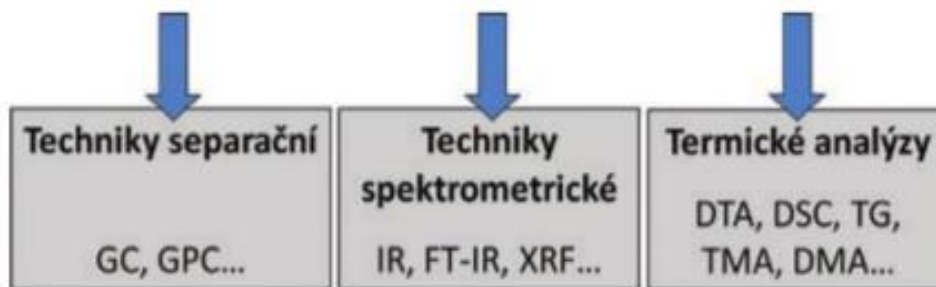
Teplota dekompozice je charakteristická rozkladem termoplastu v kapalném stavu vlivem vysoké teploty [9]. Tento rozklad je nevratný a vede ke změně struktury, kdy dochází ke zničení vazeb mezi atomy v polymerních řetězcích [2]. Dekompozice je doprovázena hmotnostním úbytkem, zahořením nebo zuhelnatění polymeru [2].

1.4 Strukturální analýza

Výše zmíněné tepelné vlastnosti lze sledovat pomocí strukturálních analýz, zejména pak těch termických [3]. Na základě výsledků jsme schopni do určité míry, zjistit odhadem obsah testovaného materiálu.

Jedná se o velice komplikované analýzy, u kterých je zapotřebí alespoň částečné znalosti původu daného vzorku a mít značné povědomí o možných používaných materiálech a jejich

vlastnostech. Zavedením dalších technik, zejména separačních a spektroskopických, lze zvýšit úspěšnost celkové analýzy strukturálních parametrů testovaných materiálů [3].

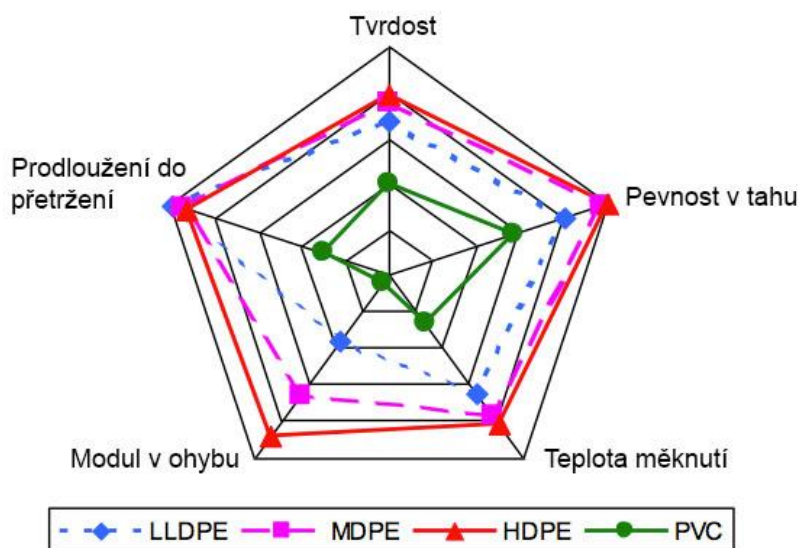


Obr. 1 Strukturální analýzy (převzato z [3])

2 Materiály používané na kabelové izolace

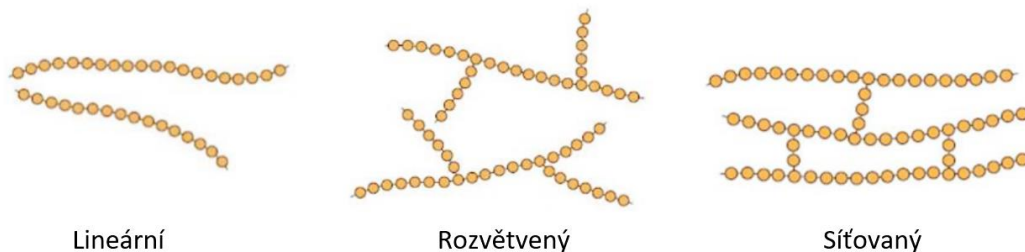
Pevnou vrstvu kabelové izolace tvoří polymerní materiály. Vyznačují se velkým množstvím pozitivních vlastností pro použití v kabelových izolacích, je zde ale podstatné zmínit, že mají určité nevhodné vlastnosti jako je právě vysoká hořlavost. Kabely jsou často jediným spojovacím prostředkem v jinak požárně oddělených prostorech a jsou často příčinou šíření požáru v těchto prostorech [1].

Kabelové izolace se musí vyznačovat určitými fyzikálně mechanickými vlastnostmi a zároveň musí splňovat podmínky zpracovatelnosti s ohledem na životní prostředí. To vše je zapotřebí docílit s ohledem na nízké výrobní náklady, a tedy s ekonomickou výhodností [4]. Odlišné typy polymerních materiálů se vyznačují různými vlastnostmi. Příkladem je Obr. 2 zobrazující porovnání mechanických vlastností polymerních materiálů používaných v kabelových izolacích [10].



Obr. 2 Rozložení mechanických vlastností kabelových plášťů z PVC a PE (převzato z [10])

Tyto vlastnosti jsou dány chemickou strukturou, molekulovou strukturou (tvarem a délkou makromolekul, či velikostí sil, které na ně působí) a také nadmolekulární strukturou (uspořádání makromolekul vůči sobě navzájem) jednotlivých polymerů [2]. Makromolekula je tvořena spojením velkého počtu monomerních jednotek. Dle složení můžeme polymerní makromolekuly rozdělit na homopolymery (tvořeny jedním druhem monomeru) a kopolymery (tvořeny více druhy monomerů). Makromolekuly mohou mít tvar lineární, rozvětvený a síťovaný, jak je uvedeno v Obr. 3.

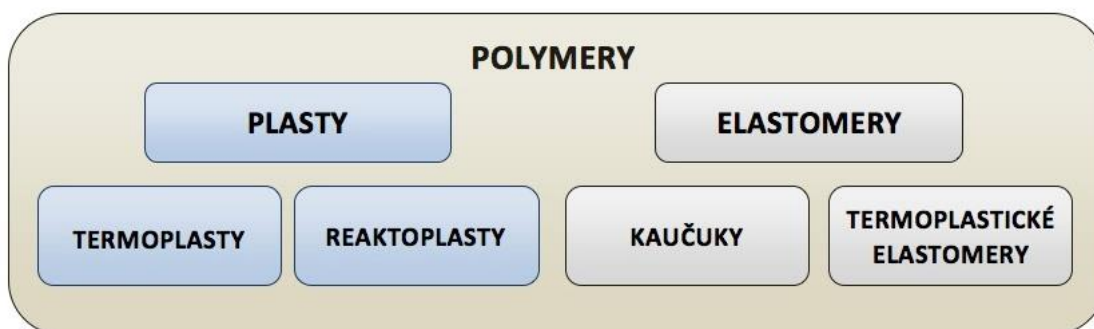


Obr. 3 Tvary makromolekul (převzato z [2])

Tyto tvary ovlivňují pohyblivost řetězců a udávají vlastnosti jako mechanickou pevnost, tvrdost, modul pružnosti, rozpustnost nebo tavitelnost [2]. Výběr polymeru pro použití v kabelových izolacích je ovlivněn složením, způsobem výroby a vnitřní strukturou. Všechny tyto parametry dohromady určují budoucí vlastnosti výsledného materiálu.

2.1 Dělení polymerů

Polymery lze rozdělit na plasty (které se dále dělí na termoplasty a reaktoplasty) a elastomery (ty se dále dělí na kaučuky a termoplastické elastomery) [11], [12]. Toto rozdělení je naznačeno na Obr. 4.



Obr. 4 Základní rozdělení polymerů (převzato z [12])

V kabelových izolacích se s ohledem na cenu a zpracovatelnost v průběhu výroby využívají syntetické termoplasty, či elastomery.

Termoplasty se při zahřátí vyznačují přechodem do plastického stavu a při dosažení teploty tání přechází do taveniny. Tyto přechody nejsou doprovázeny chemickými reakcemi, při jejich zpracování se tedy nemění chemická struktura a tyto děje lze označit jako vratné [11]. V porovnání s elastomery je lze charakterizovat jako tvrdé a křehké.

Kaučuky se vyznačují vysokou pružností s nízkou tuhostí, které lze malou silou značně deformovat bez porušení. Vyznačují se teplotou skelného přechodu, která je hluboko v záporných teplotách [6].

2.2 Polyethylen (PE)

Jedná se o jeden z nejpoužívanějších plastů řadící se mezi termoplasty. Je to materiál nepodléhající vlhkosti a jeho elektrické vlastnosti jsou s vlhkostí neměnné, je odolný neoxidujícím chemikáliím včetně kyselin, zásad a solí a také jejich roztokům nebo rozpouštědly. Jedná se o zdravý nezávadný materiál a jeho zpracování je nenáročné, což má pozitivní dopad na výrobní náklady. Všechny tyto vlastnosti ho předurčují pro použití v kabelové technice [7], [13]. Mezi nevýhody lze zařadit omezení teplotní použitelnosti (LDPE 70 °C a HDPE 85 °C) z důvodu relativně nízké teploty tání [1], [14]. Teplotu dekompozice lze stanovit dle literatury na 426 °C [15].

Jeho základem je uhlovodíkový řetězec a materiál vzniká procesem polymerací ethenu. Polyethylen lze rozdělit podle hustoty (vyjadřující míru linearitu řetězců makromolekul a zároveň krystalinity polymeru) na nízkohustotní (LDPE), středněhustotní (MDPE) a vysokohustotní (HDPE) [7]. V kabelové technice je využíván zejména nízkohustotní polyethylen.

2.2.1 Síťovaný polyethylen (XLPE)

Síťovaný nízkohustotní polyethylen lze charakterizovat jako materiál, který vlivem síťování ztrácí termoplastický charakter a elastické vlastnosti. Síťování zamezuje jeho tečení a to, do jaké míry, je právě ovlivněno úrovní zesítění. To lze provádět chemicky (zde se využívají zejména činidla jako jsou silany) nebo radiačně [1]. Použitelnost zesítěného polyetylenu je do hranice 95 °C [11]. Teplota dekompozice se projevuje dle literatury [16] při dosažení teploty 408 °C.

2.3 Polypropylen (PP)

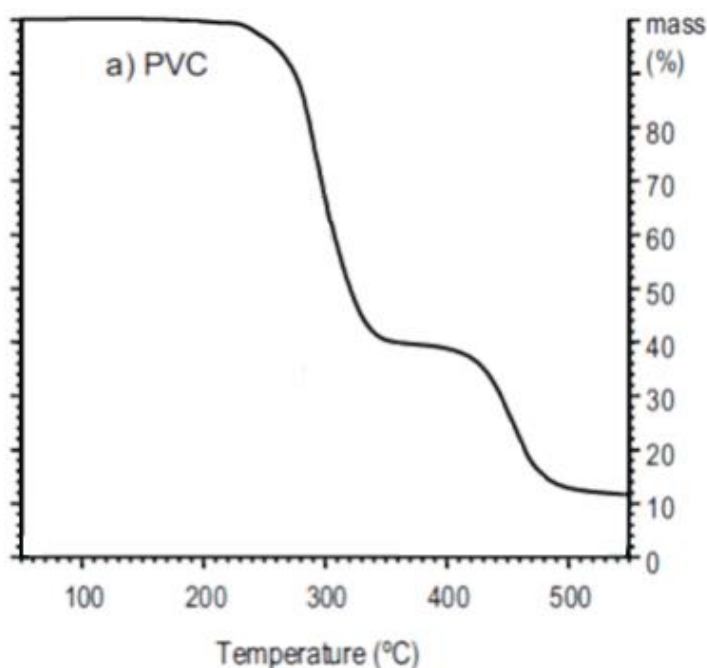
Polypropylen se vyznačuje obdobnými vlastnostmi jako polyethylen, jeho výhodou je zejména vyšší teplotní odolnost, je tedy použitelný až do teploty 130 °C (teplota tání čistého polypropylenu je 176 °C) [7], [11]. Mezi další výhody lze zařadit větší odolnost proti oděru, tvrdost, pevnost a vyznačuje se vyšší odolností proti chemikáliím [7], [11]. Zpracovává se velmi dobře běžnými konvenčními technikami, což přináší nízké výrobní náklady. Nevýhody oproti polyetylenu jsou nižší odolnost proti mrazu, oxidaci a povětrnostním vlivům [7]. K dekompozici v důsledku jeho zahřívání dochází při teplotě 391 °C dle literatury [15].

2.4 Polyvinylchlorid (PVC)

Jedná se o jeden z nejpoužívanějších materiálů na kabelové izolace, jeho velkou výhodou je samozhášecí (oheň retardační) schopnost. Polyvinylchlorid je nejvýznamnější materiál ze skupiny vinylových polymerů. Jedná se o jeden z nejprodukovanějších polymerů v kabelovém průmyslu zejména z důvodu nízkých nákladů na výrobu a velmi dobrých elektroizolačních a mechanických vlastností.

Stejně jako v případě polypropylenu je odolný proti oděru, proti kyselinám, UV záření a vodě [7]. Zpracování se v průmyslovém odvětví provádí suspenzí, emulzí a také polymerací v monomerní fázi [7]. Výsledkem těchto způsobů zpracování je materiál v podobě prášku zapříčiněn nerozpustností v monomeru [7].

Polyvinylchlorid je použitelný do teploty 70 °C dle literatury [11]. V oblasti dekompozice dochází ke dvěma poklesům hmotnosti, jak je vyobrazeno na Obr. 5



Obr. 5 Pokles hmotnosti PVC (vyjádřen v procentech) v průběhu ohřevu (přepřacováno z [17])

Již při prvním poklesu hmotnosti (v oblasti 200 (250) °C až 400 °C) v důsledku ohřívání dochází k charakteristickému uvolňování chlorovodíku dle literatury [17], [18], [19], který právě zajišťuje retardační schopnost. Dále literatury [17], [19] poukazují na uvolnění benzenu v oblasti prvního hmotnostního poklesu. Druhý hmotnostní pokles (v oblasti teplot 400 °C až 500 °C) je doprovázen tvorbou alkyl- a alkenylaromatických produktů a nenasycených uhlovodíků [17].

2.5 Polystyren (PS)

Polystyren je tvrdý, křehký, vodojasný polymer, vysokého lesku vyznačující se výbornými elektroizolačními vlastnostmi. Není vhodný pro využití ve venkovním prostředí, z důvodu degradace v důsledku fotooxidace, kdy dochází k jeho žloutnutí a křehnutí [7]. Je odolný vůči alkoholům, minerálním olejům a zásadám. Použitelnost nachází ve vysokofrekvenční technice, v prostředí s nízkým mechanickým namáháním [7]. Teplotní hranice použitelnosti polystyrenu je 75 °C [7].

2.6 Kopolymer etylenvinylacetát (EVA)

Kopolymer etylenvinylacetát se vyrábí radikálovou kopolymerací za vysokých tlaků a teplot. Vyznačuje se vysokou pevností s velkou průsvitností, jeho vlastnosti lze do velké míry ovlivnit poměrem vinylacetátové složky [7]. V kabelových izolacích se používá zejména jako modifikátor pro převážněji křehčí termoplasty (jako polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid a další) u kterých zvyšuje jejich houževnatost [7].

2.7 Elastomery

Elastomery mají v kabelových izolacích určité zastoupení zejména pro jejich velmi dobré mechanické vlastnosti při nízkých teplotách, při kterých si zachovávají velmi dobré elektroizolační parametry. Jsou tedy jedny z nejvhodnějších do prostředí hluboko pod bodem mrazu s častým mechanickým ohýbáním.

Hlavním zástupcem je Ethylen-propylenový (EPM) a Ethylen-propylen-dienový (EPDM) elastomer. Ten se vyznačuje výbornou odolností proti stárnutí a také dobrými mechanickými vlastnostmi. EPM a EPDM nacházejí uplatnění v prostředí vystaveném povětrnostním vlivům. Teplotní použitelnost se nachází v rozsahu teplot -35 °C až 130 °C. Nevýhodou je degradace v podobě nabobtnání při styku s oleji nebo rozpustnost v benzínu a chlorovaných rozpouštědlech [7].

2.8 Aditivní přísady

Polymery se v čistém stavu využívají velmi zřídka, zpravidla obsahují různé přísady (aditiva), pomocí nichž je dosahováno formování výsledných vlastností pro konkrétní aplikační využití [11], [20]. Nicméně základní vlastnosti materiálů zůstávají zachovány vzhled k tomu, že jsou určeny danou makromolekulární látkou. Aditiva mohou mimo zlepšení vlastností ovlivňovat také zpracování polymeru, nebo zajistit ochranu proti degračním procesům, případně snížit jeho cenu. Vyjádření těchto přísad se udává

ve hmotnostních dílech přísady připadající na 100 hmotnostních dílů polymeru a označuje se jako dsp (dílů na sto polymeru), nebo dsk (dílů na sto kaučuku), případně v zahraničních literaturách se uvádí phr (parts per hundred of rubber) jak pro polymerní, tak kaučukové směsi [7]. Pomocí přísad lze částečně odstranit mimo jiné následující nedostatky [11], [20]:

- hořlavost
- vznik elektrostatického náboje na povrchu polymerů
- nízkou odolnost vysokým teplotám
- nízkou houževnatost nebo tvrdost
- omezenou odolnost vůči chemikáliím
- nevhodné optické vlastnosti

Potlačení těchto nedostatků je dosahováno za pomoci stabilizátorů, změkčovadel, plniv, plastifikačních činidel a maziv. V případě kabelových izolací se také využívají barviva.

2.8.1 Stabilizátory

Úkolem stabilizátorů je zpomalit degradační procesy tepelného či světelného (zejména UV) záření a v případě tepelných také zlepšit odolnost polymerů vůči zvýšeným teplotám. Účinným světelným stabilizátorem zajišťující nepropustnost UV záření jsou saze. Mezi další stabilizátory lze zařadit aditiva zajišťující ochranu proti vnějším a atmosférickým vlivům, případně takové, které jsou schopny zabránit stárnutí polymeru. Tyto stabilizátory se přidávají do kabelové izolace během procesu výroby [11], [20].

2.8.2 Změkčovadla

Změkčovadla jsou obvykle organické kapaliny s vysokým bodem varu zajišťující zvýšenou ohebnost, rázovou houževnatost a tekutost taveniny. Značně však ovlivňují další mechanické vlastnosti polymeru jako je kupříkladu mez pevnosti. Změkčovadla způsobují oddálení makromolekul v řetězci, které vede na poklesu sil mezi nimi a tedy zvýšenou pohyblivost makromolekul [11], [20].

2.8.3 Plniva

Plniva se využívají zejména pro ovlivnění fyzikálních a chemických vlastností. V kabelových izolacích je v dnešní době zájem o plniva založená na nanomateriálech (této problematice se blíže věnuje kapitola 3.9) [11], [21].

2.8.4 Barviva

Barviva dodávají kabelovým izolacím požadovaný barevný odstín. Jedná se o pigmenty, které mohou být jako organického, tak anorganického původu. Těchto pigmentů pro zbarvení je používáno více než 200 [11], [20].

2.8.5 Plastifikační činidla

Plastifikační činidla jsou zpracovatelské přísady, které usnadňují zpracování zejména kaučuku (tzv. plastifikaci). Tyto činidla zajišťují zvýšenou účinnost a rychlost plastifikace [7].

2.8.6 Maziva

Jedná se o skupinu přísad využívaných pro obtížně zpracovatelné plasty jako je polyvinylchlorid, polystyren a dnes již také kaučuků. Tato maziva mimo zajištění usnadnění zpracování také zlepšují další vlastnosti, jako například vzhled povrchu, tepelnou a světelnou stabilitu nebo odolnost proti povětrnostním vlivům [7].

2.9 Low fire hazard cables (LFHC)

Jedná se o kabelové izolace vyznačující se nízkým požárním nebezpečím a jsou označovány jako LFHC. U tohoto typu je kladen důraz zejména na bezpečnost a požární odolnost. Mimo jiné musí také zajistit základní požadavky kladené na kabelové izolace (zachování základní funkce přenosu výkonu, nebo informace). Pro tyto účely jsou kabely navrženy tak, aby při požáru plnily retardační požadavky.

Tyto parametry jsou pak následně ověřovány pomocí zkoušek funkční schopnosti kabelu, nebo zkoušek založených na šíření plamene a vzniku dýmu [1].



Obr. 6 Fire Performance kabel (převzato z [22])

3 Problematika retardérů hoření

Pro popis funkce retardéru hoření je nezbytné přiblížení problematiky procesu hoření, zahrnující jeho vznik a také příčinu přítomnosti toxických látek.

3.1 Proces hoření

Hoření lze popsat jako fyzikálně chemickou exotermickou oxidační reakci, ke které dochází za vysoké rychlosti mezi hořlavou látkou a oxidačním činidlem. Při této reakci dochází ke vzniku tepla, světla v podobě plamene a produktů hoření ve formě kouře a dýmu [23], [24].

Lze definovat tři základní podmínky pro vznik hoření, které tvoří tzv. trojúhelník hoření (Obr. 7). Přítomnost hořlavé látky, reagující s oxidačním činidlem (prostředkem), nezávislé na skupenství pevném, kapalném či plynném. Dále již zmíněné oxidační činidlo, v běžném prostředí se jedná o kyslík a látky kyslík uvolňující a také iniciační zdroj neboli zdroj zapálení [25]. Jedná se o zdroj dostatečného množství energie přeměněné na energii tepelnou o vysoké teplotě [23], [24].



Obr. 7 Trojúhelník hoření (převzato z [25])

Během hoření prochází materiál chemickými změnami a částice ze kterých je látka složena se pouze přemění na látku jinou, nedochází tak k jejich zániku. V případě ideálního spalování dochází k uvolňování zplodin, za dostatku oxidačního činidla, které již nejsou schopny dalšího hoření. Zplodiny jsou tvořeny zpravidla Oxidem uhličitým a vodními párami.

Nicméně v případě kabelových izolací se jedná o hoření nedokonalé, při kterém dochází ke vzniku zplodin schopných dalšího hoření s omezenou kvalitou hořlavé látky a omezeným množstvím oxidačního činidla. Vznikající kouř obvykle obsahuje oxidy uhlíku, částice prachu, dehtu, hořlavých plynů a par.

Zbývajících produkty hoření jsou hořlavé nespálené plyny a nespálený popel ve formě tuhého zbytku. Látky uvolňující se z kabelových izolací jsou závislé na materiálovém složení [26].

3.2 Toxické látky

Jednou z významných zplodin vznikajících při hoření izolací je oxid uhličitý. Jedná se o bezbarvý, bez zápachový plyn nakyslé chuti, který je těžší než vzduch a je nedýchatelný. Obdobně tomu je v případě oxidu uhelnatého. Obecně lze říci, že oxidy uhlíku vznikají při každém hoření. V případě PVC vznikají (kromě již zmíněných) halogenvodíky, které mohou mít korozivní účinky na stavební konstrukce, ale hlavně mají toxické účinky na živé organismy.

Další nebezpečné zplodiny, které se mohou uvolňovat do ovzduší během hoření vznikají v důsledku přidávaných přísad neboli aditiv. Příkladem jsou ftaláty využívané jako změkčovadla, UV stabilizátory, teplotní stabilizátory, barviva nebo polyhalogenové parafiny využívané se v kabelových izolacích jakožto retardéry hoření [24], [27].

Na základě statistik je uváděno [28], že nejčastějším způsobem úmrtí při požárech je otrava kouřovými plyny, nikoliv popálení či uhoření. Z těchto důvodů je v prostorech s takovým rizikem, snaha o používání speciálních kabelů (LSZH kabely) vyráběných z oheň nešířících materiálů (oheň zpomalujících proces hoření) či směsí plastů, bez obsahu halových prvků (bromu, fluoru, chloru, jódu) [1]. Je nutné mít na zřetel, že vzniku toxických látek nelze zamezit, lze je ale do určité míry zpomalit, či redukovat jejich množství.

3.3 Retardéry hoření

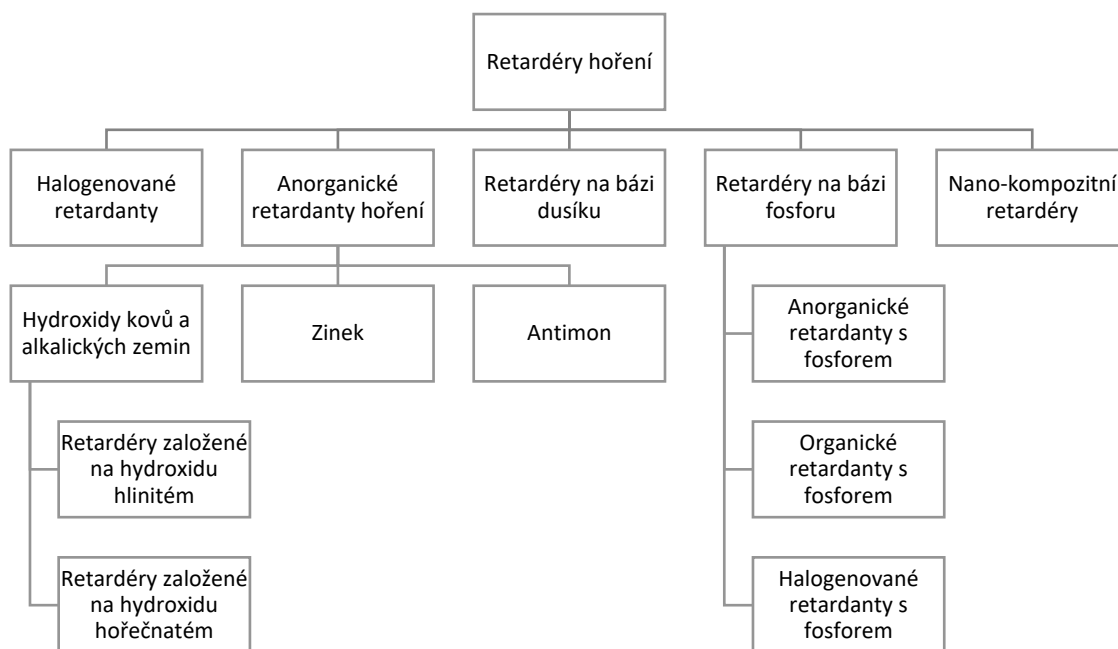
Účelem retardérů hoření je snížit riziko vznícení, zpomalit spalování a redukovat množství vznikajícího kouře. Kabelové izolace s retardéry hoření mají uplatnění zejména v prostorách, ve kterých se shromažďuje větší množství lidí, jako jsou hotely, divadla, kulturní centra, metra nebo nemocnice. Cílem kabelových izolací s těmito přísadami je zajištění dostatečného času pro opuštění hořících prostorů v případě požáru [1].

Využívají se většinou minerály ve formě prášku, přičemž větší procentní podíl těchto retardérů v kabelové izolaci se bude projevat zvýšením jeho ohnivzdornost. Množství použitých retardérů ale zároveň, do určité míry ovlivňuje mechanické vlastnosti izolace.

Retardéry se dnes využívají jako součásti kabelové izolace ve formě sloučenin, které se přidávají do izolace během výroby. Od těchto materiálu je očekávána časová stálost. V kabelových izolacích plní retardéry hoření základní dva požadavky. Zvyšují již zmíněné ohnivzdorné vlastnosti a zachovávají funkčnost kabelu při požáru, a to až do teplot blížících se 1000 °C [1].

3.4 Dělení retardérů hoření

Retardéry můžeme dělit z mnoha různých hledisek, kupříkladu dle chemického složení, nebo na základě mechanismu (procesu) hoření [29]. Jedno z přehledových rozdělení retardérů hoření je zobrazeno na Obr. 8.



Obr. 8 Dělení retardérů hoření (Vizualizace provedena za základě [29])

3.4.1 Dělení z hlediska mechanismu (procesu) retardace hoření

Z hlediska způsobu, jakým retardér zpomaluje hoření můžeme rozlišit fyzikální a chemický princip. Jeden způsob je změnou procesu pyrolýzy¹, druhý reakcí v plameni a třetí omezením přístupu kyslíku a snížením teploty [29].

- Změna procesu pyrolýzy

Během tohoto procesu dochází vlivem teploty vyšší, než je termická stabilita k štěpení organických sloučenin obsažených v materiálu (kabelové izolaci) [29], [30]. V průběhu hoření unikají plynné látky vznikající v důsledku reakce organických sloučenin s kyslíkem. Vytvářející se materiál ve formě popela na povrchu materiálu, představuje izolační bariéru [30]. V případě přidávání retardérů do izolace již při výrobě lze zajistit jejich obsazení v celé struktuře, která pak bude zamezovat štěpení sloučenin a omezovat tak vznik hořlavých látek.

- Reakce v plameni

Mimo teplo a světlo způsobené plamenem během hoření, dochází také ke vzniku volných radikálů (vysoce reaktivních částic, které mají jeden nebo více nepárových elektronů [31]), které podporují proces hoření, zejména pak radikály vodíku reagující s atmosférickým kyslíkem. V důsledku toho vzniká velmi reaktivní hydroxylový radikál. Potlačení reakce je dosahováno kupříkladu při bromovaných retardérech hydrogenací plynného bromovodíku nebo odštěpením volných radikálů bromidu v důsledku zahřátí, které reagují s radikály v plameni a zabraňují tak hoření [29]. Projevem na kabelové izolaci je v důsledku této reakce zvýšené spékání polymeru a potlačení uvolňování těkavých hořlavých látek.

- Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty

Retardéry mohou omezit přístup kyslíku za pomoci vytvoření vrstvy uhlíkového popela na povrchu polymeru a tím zamezit přístup oxidačního činidla potřebného pro splnění podmínek trojúhelníku hoření. Dalšímu zpomalení může docházet v důsledku nabobtnání vrstvy popela a vytvoření tak další bariéry [29]. U některých retardérů dochází k reakci endotermního charakteru v důsledku uvolňování vody (vodních par), což má za následek snížení teploty a oddálení vzniku nebo zpomalení hoření [32], [33].

¹ Pyrolýza - postup, při kterém je materiál zahřátý nad mez své termické stability [30].

3.5 Halogenové retardéry

Tyto retardéry jsou založené na obsahu halových prvků jako je brom, fluor, chlor a jód. [1] Mezi halogenové retardéry hoření patří halogenové parafíny, halogenové alifatické aromatické sloučeniny a halogenové polymery [29]. Mezi nejpoužívanější v této oblasti patří bromované retardéry hoření (zejména polybromované difenylethery, bifenyly, hexabromocyklododekany a tetrabrombisfenol A). Tyto retardéry ovlivňují (potlačují) mechanismus hoření reakcí volných radikálů vodíku a hydroxilů s atmosférickým kyslíkem [29]. Reakce je ovlivňována teplotou, kdy s jejím nárůstem dochází ke snižování reaktivity reakčních složek halogenových retardérů což vede na snížení efektivity retardace [34]. V dnešní době je používání těchto retardérů na ústupu z důvodu vzniku jedovatých zplodin během procesu hoření, které působí negativně na lidské zdraví a životní prostředí [29]. Nicméně vyznačují se lepší efektivitou v porovnání například s anorganickými retardéry hoření [29].

- Polybromované difenylethery (PBDE)

Většina těchto retardérů se vyznačuje odolností vůči kyselinám a zásadám, teplu, světlu a redukčním či oxidačním reakcím [29]. Jedná se o organo-halogenové aromatické sloučeniny. Tento zpomalovač hoření je využíván v elektronice, automobilech, letadlech textilním průmyslu, nebo stavebnictví [35]. Dnes jsou PBDE pro negativní účinky na zdraví a životní prostředí zakázány (směrnici Evropského parlamentu) pro použití v kabelové technice (obecně elektrických a elektronických zařízeních) [29], [36].

- Hexabromocyklododekan (HBCD)

Jedná se o retardér, který je částečně používán v elektrických a elektronických zařízeních, nicméně jeho hlavní využití je zejména v izolačních polystyrenových pěnach [29], [34]. Tato látka, která není vázána v polymeru výsledného produktu a je používána jako aditivní retardér [37].

- Tetrabrombisfenol A (TBBPA)

Tetrabrombisfenol A je bromovaný retardér, který má podobu pevné krystalické látky s teplotou rozkladu 200 °C až 300 °C, kdy dochází ke vzniku bromovodíku, který slouží jako látka zhasějící plamen [36]. Ve většině aplikací se používá jako reaktivní retardér (je vázán v polymeru kovalentní vazbou) [36]. Nicméně v některých aplikacích se používá jako aditivní retardér a je v polymeru obsažen jako volná složka [36].

3.6 Anorganické retardéry

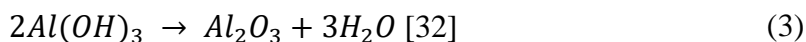
Anorganické retardéry jsou jedny z nejužívanějších retardérů hoření v kabelových izolacích. Nicméně použitelnost těchto materiálů není omezena pouze na kabelové izolace či odvětví založená na polymerech [29]. Používají se také v textilním průmyslu (v přírodních a umělých textiliích), nebo dřeva a dřevařských výrobků, které slouží ke zpomalení hoření a mohou být použity v kombinaci s dalšími retardéry hoření, jako například brom, dusík, nebo fosfor, se kterými mohou přinášet synergetický přírůstek [29]. Anorganické retardéry se vyznačují dobrou tepelnou stabilitou, nevytvářejí jedovaté ani korozivní plyny [38].

3.6.1 Hydroxidy kovů a alkalických zemin

Jedná se o skupinu retardérů hoření založenou na principu tepelného rozkladu hydroxidů kovů alkalických zemin. Mezi hlavní zástupce patří zejména hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý. Ti dokáží posunout teplotu vzplanutí izolační vrstvy až o 300 °C směrem k vyšším teplotám [1]. V případě hydroxidů dochází k uvolňování inertních plynů v podobě vodních par při hoření, které narušují poměr hořlavé látky reagující s oxidačním činidlem a narušují tak proces hoření [29]. Díky snížení teploty v důsledku zpomalení hoření dochází na povrchu materiálu k vytváření vrstvy popela. Jedná se o odolný nehořlavý materiál, který zabraňuje přenosu tepla z polymerní kabelové izolace a dalšímu uvolňování hořlavých plynů [29]. Nevýhodou těchto retardérů je vysoký stupeň plnění pro dosažení požadovaných vlastností, který vede na zhoršení mechanických vlastností kabelové izolace [21].

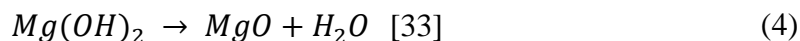
- Retardéry založené na hydroxidu hlinitém

Hydroxid hlinitý ($(\text{Al}(\text{OH})_3)$ označovaný také jako ATH) je jeden z nejrozšířenějších retardérů hoření. Nachází uplatnění zejména u polymerů zpracovatelných do teploty 200 °C [39]. Má velice stálé chemické a fyzikální vlastnosti, relativně dobrou tepelnou odolnost a vyskytuje se nejčastěji ve formě bílého prášku, který nepodléhá vlhkosti [38]. Tento retardér pracuje se dvěma principy zpomalení hoření. V prvním případě se jedná o endotermickou reakci způsobenou uvolňováním vodní páry, která ovlivňuje směs paliva (hořlavé látky) a oxidačního činidla (kyslík), což vede k pohlcení velkého množství tepla. V druhém případě se jedná o vytvoření nehořlavé vrstvy popela (oxidu hlinitého) na povrchu materiálu (v případě kabelu na povrchu polymerního materiálu) [29], [32]. Tato vrstva dále brání uvolňování hořlavých plynů z polymeru a tvoří také tepelně izolační bariéru [29]. K procesu dekompozice dle měření uvedeného v literatuře [32] dochází při 213,6 °C až 370 (400) °C dle následující chemické reakce:



- Retardéry založené na hydroxidu hořečnatém

V případě tohoto retardéru ((Mg(OH)₂) označovaného také jako MTH) se jedná o pevnou látku netěkavého, bezzápachového charakteru [40]. Výhodou v porovnání s ATH je vyšší teplotní odolnost (nad 300 °C). Může být tedy zpracováván s polymery s vyšší teplotní stabilitou [39]. Zpomalení hoření je vyvoláno ochlazením v důsledku vodních par (2), které omezují nárůst teploty polymerního materiálu [33]. Obdobně jako v případě ATH dochází k vytváření vrstvy popela na povrchu polymeru, v tomto případě v podobě oxidu hořečnatého. Ten vykazuje stejné vlastnosti v podobě stabilního oxidového ochranného filmu, který zamezuje přísunu kyslíku a tvoří tepelně izolační bariéru [33]. Interval dekompozice, při kterém dochází k této reakci, je dle literatury [33] v rozmezí teplot 340 °C až 490 °C na základě následující chemické reakce:



3.6.1 Zinek

Jednou z hlavních skupin obsahující zinek jsou boritany [29]. Konkrétně pak sloučenina s funkčním vzorcem $2 ZnO \cdot 3 B_2O_3 \cdot 3 H_2O$, která se využívá jako retardér, který má schopnost potlačení vznikajícího dýmu [36]. Retardace se projevuje především v kondenzované fázi, zapříčiněné uvolněním vody přibližně při 290 °C během endotermického rozkladu [29], [36]. Dalšími uvolněnými složkami jsou kyselina boritá a oxidy boru [29]. V případě použití v PVC materiálu dochází při hoření k uvolňování chlorovodíku, který reaguje s boritanem, což vede k podpoře tvorby polymerních řetězců. Důsledkem je zvýšená tvorba popela a redukce vznikajícího dýmu [29]. Jedná se o vhodnou alternativu jako náhrada halogenového retardéru TBBPA dle literatury [36].

3.6.2 Antimon

V případě oxidu antimonitého se využívá synergického² efektu ve spojení s retardéry hoření vzhledem k tomu, že sám o sobě nemá samozhášecí funkci [29]. Jeho primární funkcí je zvýšit efektivitu jiných retardérů. Lze jej kombinovat kupříkladu s halogenovými retardéry a také s retardéry na bázi fosforu [34]. Dále se antimon spolu s hydroxidem hlinitým využívá na elektrické kabely, sedadla a čalounění (panely) vozidel [29]. Sloučeniny

² Synergie – způsob interakce dvou a více činitelů, který vede na výsledný účinek, který je vyšší než pouhý jejich součet [58].

antimonu mají negativní účinky na lidský organismus v podobě podráždění dýchacích cest, dermatitidy a narušení funkce imunitního systému.

3.7 Retardéry na bázi dusíku

Retardéry na bázi dusíku se využívají jak v případě termoplastů, tak i v případě reaktoplastů [29]. Jedná se o velice všestranný zpomalovač hoření, který vykazuje dobrou účinnost již při nízkých koncentracích [29]. Vyznačuje se dobrou UV stabilitou a je recyklovatelný vzhledem k jeho vysoké tepelné stabilitě. Přispívají k synergickému přírůstku spolu s běžnými retardéry hoření. Mezi nejvýznamnější retardéry na bázi dusíku patří látky s obsahem melaminu. Při dosažení vysokých teplot dochází k endotermickému rozkladu sloučeniny s melaminem, což vede na uvolnění amoniaku, který následně ředí oxidační činidlo v podobě kyslíku a hořlavých plynů [29]. Melamin není klasifikován jako karcinogen pro člověka, nicméně při vysokých dávkách negativně ovlivňuje lidské zdraví.

Mezi další retardační látky můžeme zařadit kyanurát nebo borát. Ty se často využívají zejména v polyamidech a polyesterech a jsou vhodné pro výrobu příslušenství pro kabelovou techniku [41].

V kabelové technice se dále využívají intumescentní nátěry nebo tuhé polyuretanové pěny založené na melaminových polyfosfátech a pyrofosfátech [29]. Nátěry a pěny zamezují šíření požáru po povrchu kabelu, zamezují tedy přístupu vzduchu a snižují teplotu na povrchu kabelu a tím prodlužují jejich funkceschopnost [42].

3.8 Retardéry na bázi fosforu

Retardéry na bázi fosforu jsou velice efektivní v oblasti retardace hoření. Mohou působit až na výjimky jak ve fázi pevné, tak plynné [29]. V pevné fázi působí zejména bezhalogenové retardéry, které podporují tvorbu popela, v plynné fázi pak halogenové retardéry, které odchyťávají volné radikály a tím potlačují exotermní reakci. [29]. Lze charakterizovat tři kategorie, organické (organofosfátové estery, fosfonáty, nebo fosfináty), anorganické (červený fosfor, nebo polyfosforečnan amonný) a halogenové fosfátové retardéry ((tris(chlorpropyl)fosfát, či tris(2-chlorethyl) fosfát), nicméně v kabelových izolacích se používají zejména anorganické retardéry [29]. Důvodem je užívání fosfor, který je vázán ve vznikajícím popelu, proto ho lze charakterizovat jako neškodlivý [29].

Jedním z nejvyužívanějších anorganických retardérů na bázi fosforu je červený fosfor [29], [36]. V polymerech obsahujících pouze kyslík působí výhradně v plynné fázi

a v polymerech obsahujících kyslík i dusík působí červený fosfor i v pevné fázi [29]. Při procesu retardace dochází k reakci, jejíž důsledkem je kyselina polyfosforečná, ta vytváří polymerní řetězec, což vede ke vzniku zuhelnatělé vrstvy na povrchu polymeru [29].

Dalším využívaným zástupcem je polyfosforečnan amonný, který slouží v kabelových izolacích jako zuhelnující činidlo [29]. Jeho účinnost se projevuje u polymerů s obsahem kyslíku a dusíku [29], [34]. V případě, že je polymer neobsahuje, je zapotřebí využít vhodného aditiva s jejich přísadou [29]. Příkladem může být kombinace polyfosfátu amonného, pentaerythritolu a melaminu [29].

3.9 Nano-kompozitní retardéry

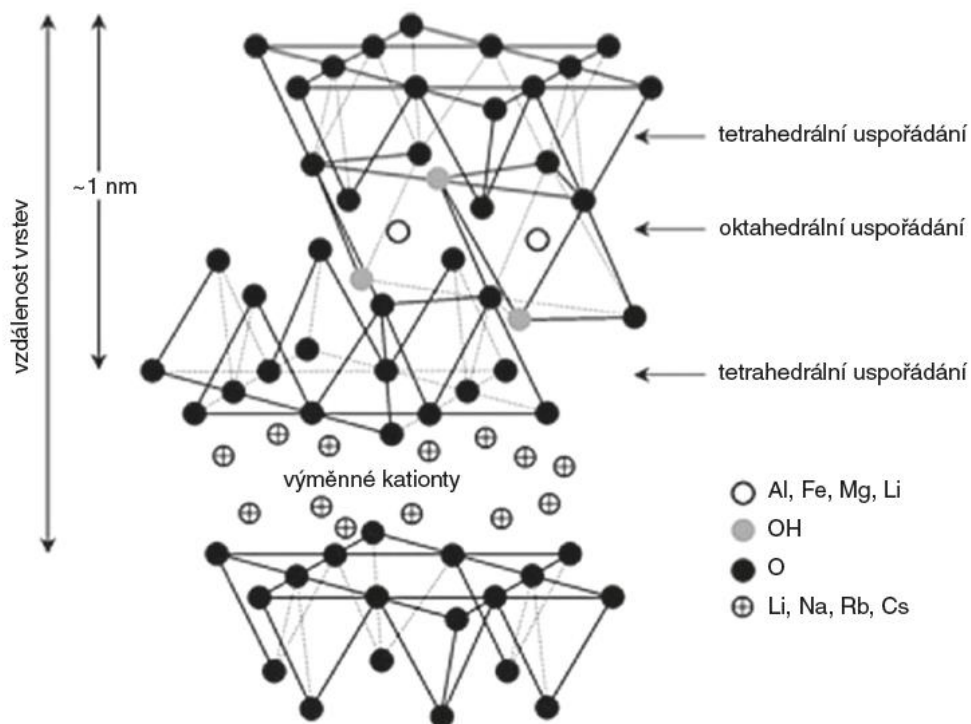
V případě nanokompozitních³ materiálů⁴ se jedná o jednu z oblastí s potenciálem pro rozvoj retardérů v budoucnosti, z tohoto důvodu jsou také předmětem materiálového výzkumu [21]. Kontrolování vlastností a zpracování v nanoměřítku přináší výhody v podobě získávání mimořádných vlastností materiálů a to zejména interakcí a rozhraní jednotlivých částí [21], [10]. Optimální uspořádání nanočástic v polymerní struktuře může přinést zlepšení mechanických, tepelných, oheň retardujících a mnoho dalších vlastností [21]. Mezi nevýhody patří zejména zpracovatelnost s ohledem na cenu pro využití v komerčních aplikacích [21].

- Vrstvené jílové silikáty

Vrstvené jílové materiály jsou organického původu a v polymerních nano kompozitech jsou použity jako pojiva [21]. Vyznačují se vrstvenou krystalovou strukturou s tloušťkou vrstev přibližně 1 nm s centrální oktahedrálou vrstvou. Ta je tvořena hydroxidem hlinitým nebo hydroxidem hořečnatým a je umístěná mezi dvě křemičité tetrahedrálou vrstvy (struktura je zobrazena na Obr. 9).

³ Kompozitní materiál – je umělý materiál ze dvou nebo více složek s rozdílnými vlastnostmi [59]

⁴ Nanomateriál – je definován jako materiál, který má alespoň v jednom směru velikost v rozmezí 1 až 100 nm [60].



Obr. 9 Schéma struktury vrstveného silikátového jílu (převzato z [21])

Jednotlivé vrstvy jsou uloženy na sobě a jsou provázány pravidelnou van der Waalsovou vazbou. Vzájemná výměna iontů v krystalových mřížkách minerálů (tzv. izomorfní substituce) způsobuje vznik negativního náboje. Ten je vyvažován kationty ATH a MTH, které se nacházejí v mezivrstvách [10], [21]. V případě těchto nanokompozitů je kladen důraz na co největší interakci mezi polymerem a vrstveným silikátem, protože právě to je příčina unikátních vlastností [21]. Oheň retardující schopnosti je dosahováno již při velmi malém plnění (do 10 %), což je velkou výhodou vzhledem k tomu, že nejsou do velké míry narušovány mechanické vlastnosti kabelové izolace [10], [21].

4 Materiálová analýza

Jednotlivá zařízení pro materiálovou analýzu jsou vybírána na základě teoretických předpokladů a možností jednotlivých testovacích zařízení, které jsou k dispozici v rámci měřících laboratoří, či středisek. V běžné praxi je také brán ohled na finanční a časovou náročnost materiálových analýz. Zároveň se jedná o metody, které mohou pomoci identifikovat přítomnost a funkci retardérů hoření.

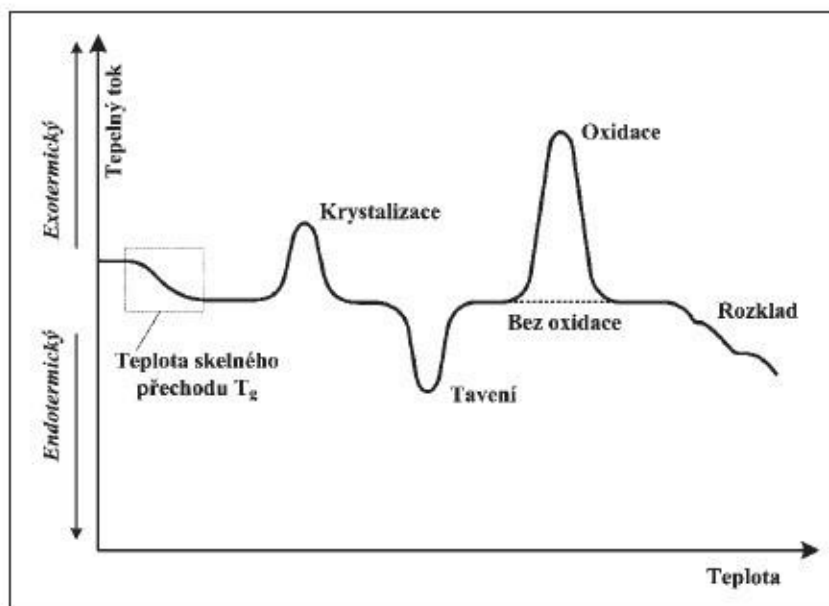
4.1 Zařízení pro materiálovou analýzu

Zde jsou popsány základní vlastnosti měřících zařízení, které jsou použity pro testování kabelových izolací v rámci praktické části této práce. Pro určení materiálového složení bylo vycházeno z určitých předpokladů. V tomto případě je zjevné, že vzorky jsou tvořeny polymerním materiálem a mohou obsahovat další složky s ohledem na výrobní proces a aplikační použití. Lze tedy předpokládat, že se zřejmě jedná o jeden z běžně používaných termoplastů v kabelových izolacích, který může být případně doplněn o další aditivní složky. Předpokladem by mohl být určitý procentuální podíl retardérů hoření, nebo změkčovadel, či dalších přísad spojených s procesem výroby kabelů [7], [20].

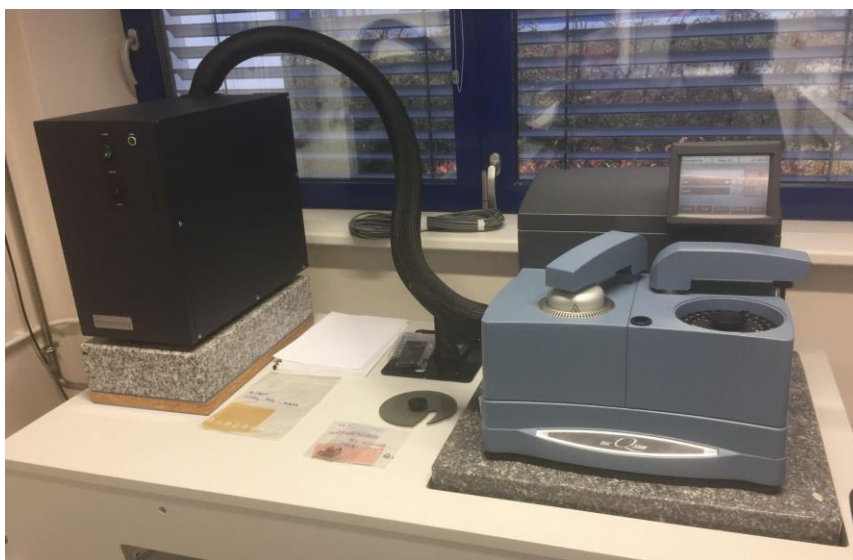
4.1.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Jednou ze základních metod, které lze využít pro analýzu materiálových vzorků kabelových izolací, je metoda DSC. Tato metoda je založena na měření rozdílu teplot mezi analyzovaným vzorkem a inertním standardem jakožto referenčním vzorkem. Principiálně se jedná o funkci teploty či času, za jasně definovaných předem určených podmínek, kdy výsledný teplotní rozdíl je úměrný změně tepelného toku [43]. V průběhu měření řízeně roste / klesá teplota za čas a mohou nastat dva děje. Buď pozorovaný vzorek teplo absorbuje a tím pádem se jedná o endotermickou reakci, nebo vzorek začne teplo emitovat a dochází k exotermické reakci. Tyto děje lze pozorovat přímo úměrným rozdílem teplot mezi referencí a pozorovaným vzorkem [44]. Zkoumání lze provádět v teplotním rozsahu v závislosti na typu přístroje od záporných teplot až do teplot daných konstrukčním omezením. Obvykle se však jedná o rozsah v závislosti na testovaném materiálu (v případě kabelové izolace se provádí analýza, až na výjimky v rozsahu $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) a parametrech analýzy [45].

Lze tedy zkoumat změnu entalpie⁵ jak při endotermní, tak při exotermní reakci. Jako další parametr měření je možno použít atmosféru, a to vzduchovou, inertní dusíkovou, či jiné. Na základě měření tepelného toku lze odvodit určité důležité parametry jako jsou teplota skelného přechodu, teplota krystalizace, či teplota tavení (Obr. 10) [43], [45], [3].



Obr. 10 Idealizovaná křivka DSC zobrazující základní typy změn vyskytujících se v polymerních materiálech (převzato z [3])

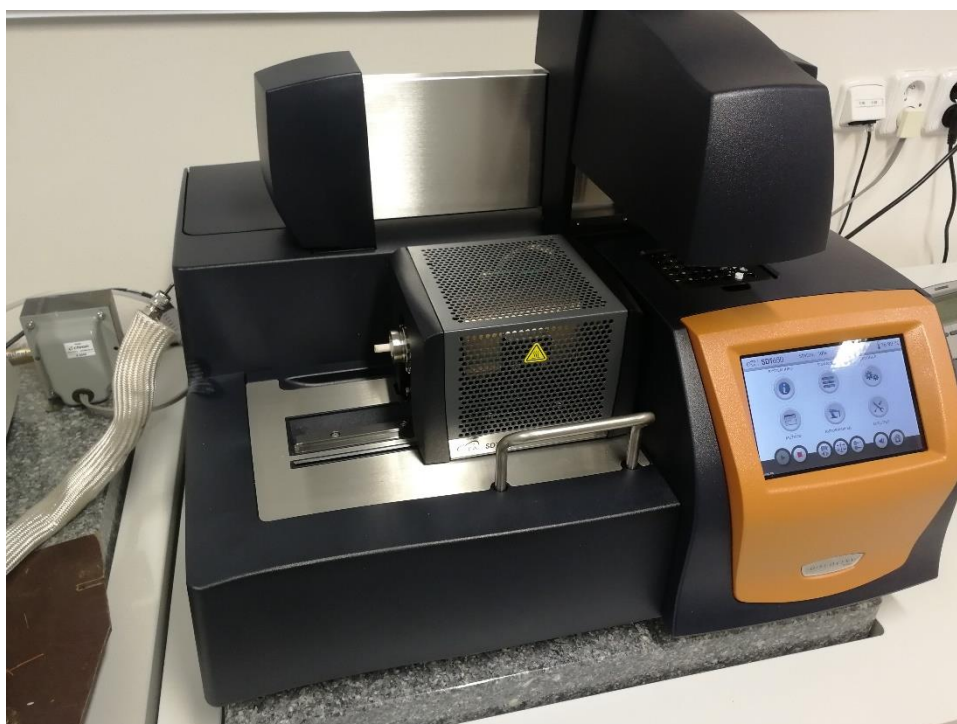


Obr. 11 Přístroj DSC Q2000 od společnosti TA Instruments

⁵ Entalpie (neboli tepelný obsah) je veličina vyjadřující tepelnou energii uloženou v dané látce [61].

4.1.2 Simultánní termická analýza (STA)

Jelikož simultánní termická analýza spojuje více analýz do jedné, přináší takové zařízení mnohé výhody. Nejčastějším spojením je sledování změny hmotnosti pomocí termogravimetrie (TG) a tepelného toku pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) v průběhu kontrolovaného řízení teploty [43]. Termogravimetrie sleduje změnu hmotnosti vzorku v průběhu řízeného ohřevu. V případě diferenční skenovací kalorimetrie se jedná o stejnou metodou vyhodnocení jako v případě samostatného DSC, která měří tepelný tok měřeného a referenčního vzorku, jejímž výsledkem je rozdíl výsledných toků. Mezi hlavní výhody STA analýzy patří krátká časová náročnost měření, kdy je možné provádět dvě analýzy během jednoho měření [43].

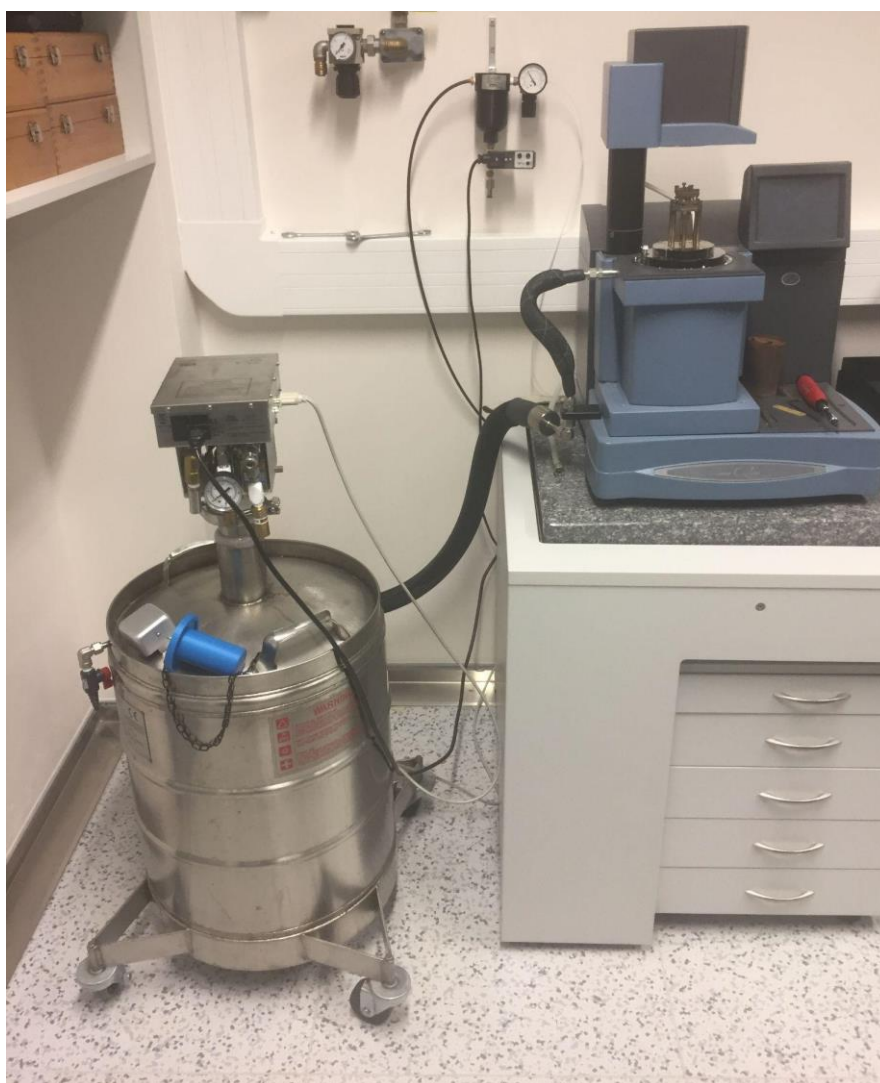


Obr. 12 Přístroj SDT 650 od společnosti TA Instruments

4.1.3 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza je vhodnou metodou pro testování polymerních nebo i kovových materiálů. Předpokladem pro správné vyhodnocení měřených materiálů je použití vhodných čelistí a správné nastavení měřicí aparatury. Analyzovaný vzorek je v průběhu měření vystaven teplotnímu namáháním spolu s periodickým mechanickým namáháním. Silové zatížení o určité předem definované amplitudě a frekvenci je přenášeno skrze čelisti na analyzovaný vzorek. Výsledkem měření jsou průběhy tří charakteristických veličin popisující mechanické vlastnosti materiálu. Elastický modul (Storage modulus), Ztrátový modul (Loss modulus) a Ztrátový činitel ($\tan \delta$). V případě Elastického modulu

jsme schopni získat informaci o teplotě, při které materiál začíná ztrácet svoji pevnost (za předpokladu zvyšování teploty během analýzy směrem do kladných hodnot) a přechází z pevného do kaučukovitého stavu [2]. Ztrátový modul reprezentuje změnu, při které dochází k maximální změně pohyblivosti polymerních řetězců [43]. Jeho velikost vyjadřuje množství energie, která je vzorkem absorbována a přeměněna na teplo [43]. Velikost ztrátového činitele souvisí s velikostí neelastické (viskózní) složky materiálu a je tedy schopen charakterizovat tlumící vlastnosti materiálu [43]. Na základě získaných dat lze dále metodou DMA určit skelný přechod, teplotu tavení, krystalizaci nebo hustotou zesílení [43].



Obr. 13 Přístroj DMA Q800 od společnosti TA Instruments

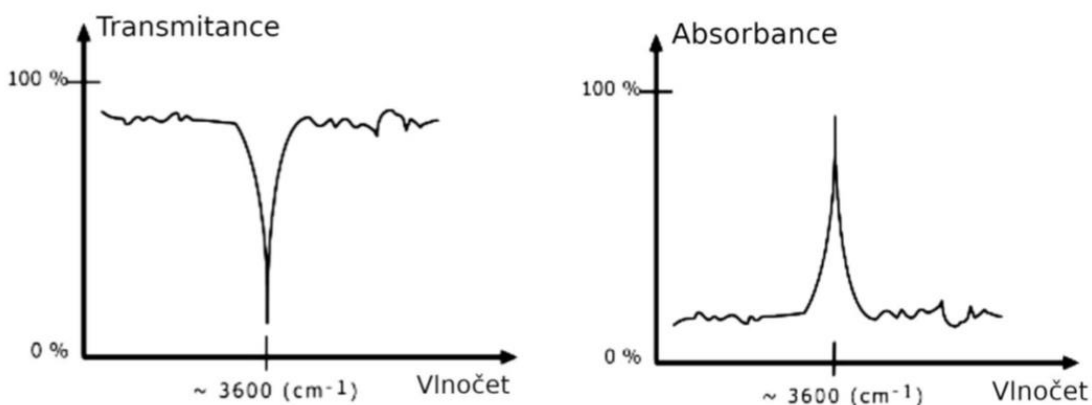
4.1.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

FTIR (angl. Fourier transform infrared (spectroscopy)) je nedestruktivní metoda, která je založená na principu sledování absorpcí infračerveného záření (v rozsahu od 4000 do 400 cm^{-1}) měřeným vzorkem [43]. Tato metoda umožňuje provést velmi přesnou

kvantitativní a kvalitativní analýzu chemické struktury materiálu. Je schopna analyzovat materiály všech tří skupenství (pevné, kapalné, plynné) [43] a závisí tedy pouze na možnostech měřicího zařízení, zda disponuje daným příslušenstvím. Pokud dojde k ozáření materiálu infračerveným světlem, dochází k absorpci tohoto záření. Pohlcení záření vyvolá změnu rotačně vibračního stavu atomu. K absorpci dojde v případě, že frekvence infračerveného záření se rovná specifickým vibracím atomu, ze kterých se skládá hmota [2]. Výsledek pak odpovídá odlišným odezvám v podobě odlišných spekter (spektrálním pásům) [46]. Výpočet absorpce (A) je proveden na základě rovnice:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (5)$$

kde T je transmittance, I_0 celkové množství záření a I množství prošlého záření.



Obr. 14 Závislost Transmittance (Vlevo) a Absorbance (Vpravo) na vlnočtu (vlnové délce)



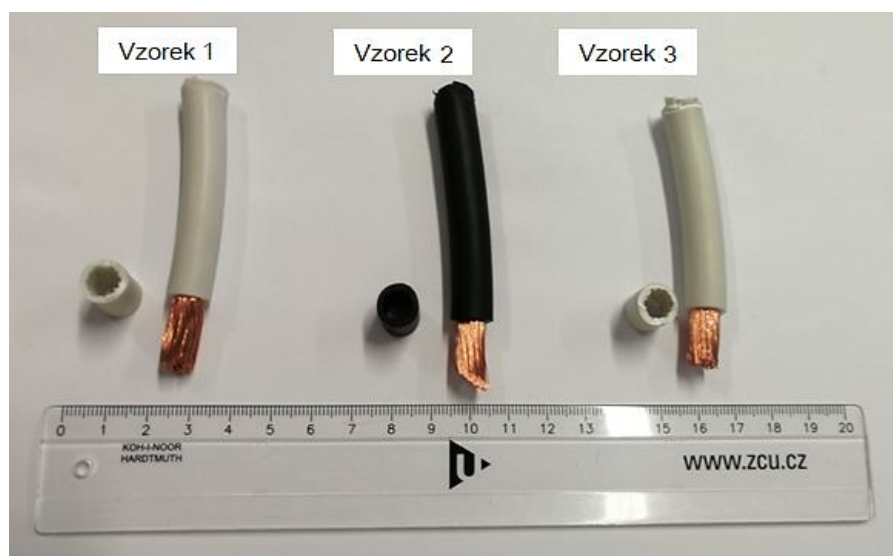
Obr. 15 Přístroj Nicolet 380 FTIR analýza plynů (Vlevo), FTIR ATR analýza (Vpravo)

5 Měření

Pro praktickou část byly dodány tři vzorky různých kabelů s předpokladem obsahu retardérů hoření, na kterých bylo provedeno testování izolace několika metodami za účelem zjištění složení kabelové izolace jednotlivých vzorků. Pro možnost porovnání jednotlivých vzorků mezi sebou byly zajištěny co nejshodnější podmínky měření pro jednotlivé vzorky, zejména shodné hmotnosti vzorku a shodnost nastavení měřicí aparatury. Předpokladem pro materiálovou analýzu bylo použití Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a Simultánní termické analýzy (STA, zahrnující TGA a DSC). Na základě výsledků byly zahrnuty další metody jako Dynamická mechanická analýza (DMA, použita v několika režimech) a Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR, použita také v různých režimech). FTIR analýza je zde zvolena jako doplňující pro podložení některých předpokladů spojených zejména s obsahem retardéru hoření.

5.1 Testované vzorky

Pro jednotlivá měření byly k dispozici vzorky kabelů. Z těchto kabelů byla odebrána izolace za účelem otestování pomocí jednotlivých analýz. Dodané vzorky kabelů byly v délkách až několika metrů. Nicméně pro analýzu by byly dostačující vzorky o délkách centimetrů a pro některé metody měření i v délkách milimetrů. K jednotlivým vzorkům nebyla dodána žádná dokumentace. V této práci jsou jednotlivé vzorky označovány jako Vzorek 1, 2 a 3 (Obr. 16)



Obr. 16 Testované vzorky kabelové izolace

5.2 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC analýza byla provedena na přístroji od společnosti DSC Q2000 (TA Instruments). Jak již bylo zmíněno zařízení porovnává vzorek/ky umístěné ve dvou kelímcích. Jeden kelímek byl využit jako referenční (inertní standard v podobě prázdného kelímku) a druhý obsahoval zkoumaný vzorek. DSC pak měřilo teplotní rozdíl mezi zkoumaným vzorkem a referenčním vzorkem.

5.2.1 Příprava vzorků a nastavení měřicí aparatury

Jednotlivé vzorky byly vyříznuty do požadovaného tvaru a velikosti odpovídající parametrům kelímku a byla provedena kontrola povrchových nečistot. Během procesu přípravy byly vzorky zváženy a hodnoty zaznamenány (Tabulka 1). S ohledem na rozdílnou hmotnost zejména mezi vzorkem 1 a 3 větší než 20 % bylo nutné při analýze získaných výsledků, v případě jejich porovnání, vzít v potaz vliv prohřátí většího množství navážky. Pro analýzu byly vzorky umístěny do hliníkového kelímku (hermetický hliníkový kelímek s víčkem, objem 40 μ l Tzero Aluminum Hermetic [47]) a byla použita inertní atmosféra v podobě dusíku v průběhu celé analýzy. Zvyšování / snižování teploty bylo nastaveno na 10 $^{\circ}$ C/min. Měření se provádělo ve dvou cyklech ohřevu a jednoho cyklu chlazení v rozsahu teplot -90 $^{\circ}$ C až 190 $^{\circ}$ C. Procesem kontrolovaného chlazení můžeme materiálu zadat jednoznačné definovatelné vlastnosti. Následný charakter tepelného toku v průběhu ohřevu odpovídá právě vlastnostem nabytým při posledním ochlazení. Tímto způsobem lze prověřit odlišnosti způsobené procesem výroby, či skladováním.

Tabulka 1 Hmotnost jednotlivých vzorků pro DSC analýzu

Vzorek	Hmotnost [mg]
1	18,14
2	21,2
3	23,37



Obr. 17 DSC analýza - příprava vzorku (vzorek 2)

5.3 Simultánní termická analýza (STA)

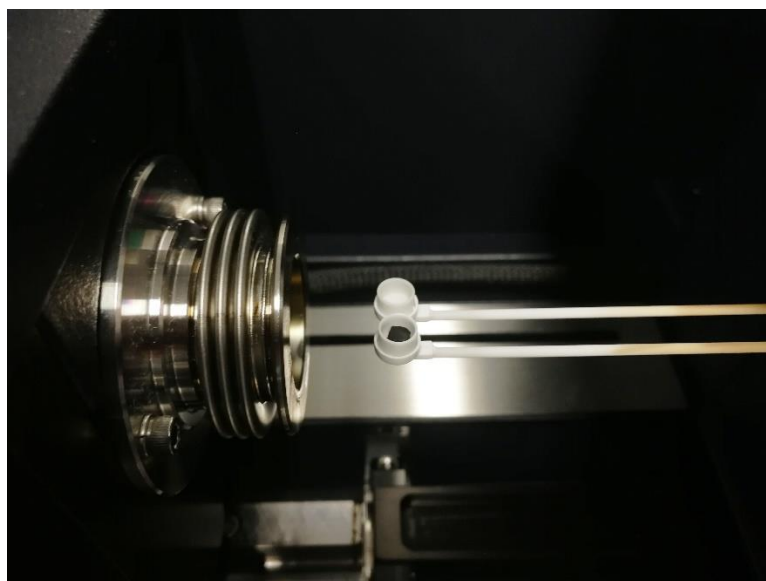
Pro měření byl použit přístroj od společnosti TA Instruments SDT 650. Přístroj je vybaven dvěma termováhami sloužící k měření TG a DSC. Na jednu z vah je umístěn vzorek podrobený testování a na druhou referenční vzorek. Rozdíl vah je vyhodnocován softwarem a je interpretován jako výsledek měření. Zařízení umožňuje měřit vzorky do 200 mg s rozsahem teplot až do 1500 °C [48].

5.3.1 Příprava vzorků a nastavení měřicí aparatury

Příprava vzorků byla provedena obdobným způsobem jako v případě STA analýzy, tedy vyříznutím vzorků do požadovaného tvaru a zbavením případných nečistot. Pro měření byly zvoleny keramické kelímky jak s obsahujícím vzorkem, tak prázdné jakožto referenční vzorky. Vzorky byly umístěny rovnoměrně na dno kelímků tak, aby nedocházelo v průběhu analýzy při měknutí a dekompozici k sesedání a ovlivňování výsledků měření. Parametry měřicí aparatury byly nastaveny v rozsahu teplot 30 °C až 800 °C s teplotním nárůstem 10 °C/min. Měření bylo provedeno pro vzduchovou i dusíkovou atmosféru. Hmotnosti navážky jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulka 2 .

Tabulka 2 Hmotnost jednotlivých vzorků pro STA analýzu

Vzorek	Hmotnost [mg]
1	30,41
2	23,84
3	32,11



Obr. 18 STA analýza - příprava vzorku (vzorek 2)

5.4 Dynamická mechanická analýza (DMA)

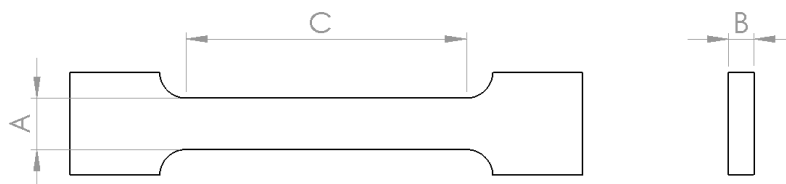
Měření metodou dynamické mechanické analýzy byla realizována přístrojem TA Instruments DMA Q800. Tento přístroj je schopen měřit v intervalu teplot – 150 °C až 600 °C. Přístroj umožňuje měřit různé materiály vzhledem k širokému množství uchycení v závislosti na použitých kleštinách. Tyto kleštiny pak umožňují testování materiálu na jednobodový a třibodový ohyb, měření smyku, tahu, nebo tlaku (v podobě kompresních kleštin). Při výměně kleštin je vždy nutné přístroj zkalibrovat. Zařízení umožňuje volit frekvenci kmitů v rozsahu 0,01 – 200 Hz [49].

5.4.1 Příprava vzorků a nastavení měřicí aparatury

Vzhledem k realizaci měření pro více typů kleštin bylo nutné pro každé měření zajistit požadovaný tvar testovaného vzorku. V případě použití kompresních kleštin byl vzorek připraven průbojníkem do kruhového tvaru o průměru 4 mm, tento rozměr byl pak následně u každého vzorku přeměřen. Hodnoty rozměrů vzorků jsou uvedeny v Tabulka 3. V případě použití jednoduše vetknutého nosníku (jednobodového ohybu) byl vzorek vyražen přípravkem do tvaru zobrazeného v Obr. 19. Pro měření pak byla použita část odpovídající úseku C, který zajišťuje stálost rozměru v oblasti mezi uchycením. Přebývající okraje (mimo úsek C) byly odříznuty. Výsledný vzorek byl následně přeměřen pro zjištění přesnějšího rozměru.

Tabulka 3 Rozměry jednotlivých vzorků pro DMA analýzu (kompresní kleštiny)

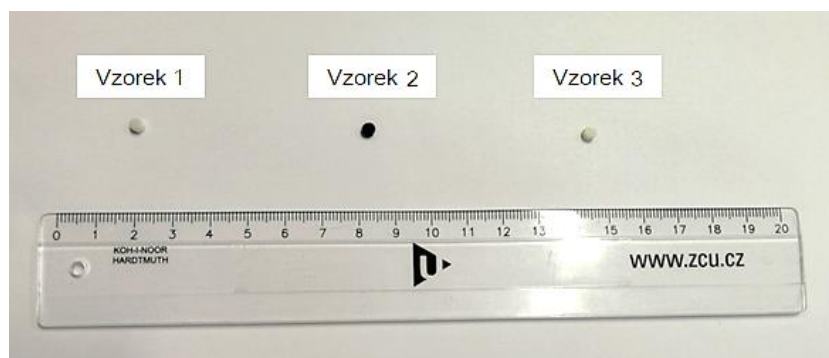
Vzorek	Průměr [mm]	Tloušťka [mm]
1	4,013	2,0654
2	3,980	2,0007
3	3,918	2,0475



Obr. 19 Tvar vzorků pro jednoduše vetknutý nosník



Obr. 20 DMA analýza - příprava vzorků (jednoduše vetknutý nosník)



Obr. 21 DMA analýza - příprava vzorků (kompresní kleštiny)

Pro měření v případě jednoduše vetknutého nosníku byla zvolena frekvence 1 Hz amplituda 30 μm v teplotním rozsahu teplot $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-110\text{ }^{\circ}\text{C}$) až $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ s teplotním nárůstem $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ měřeno ve vzduchové atmosféře. Rozměry jednotlivých vzorů jsou uvedeny v Tabulka 4. Měření probíhalo ve dvou cyklech. Nejprve došlo k ochlazení vzorku do záporných teplot a následně k jeho ohřevu do teploty $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tomuto nastavení předcházelo měření ve vzduchové atmosféře pouze v kladných teplotách, na kterém byla provedena korekce nastavení parametrů pro optimální analýzu reakcí během teplotního namáhání. Následně bylo provedeno měření v širším rozsahu (do záporných teplot), pro ověření dalších významných reakcí, kde pro jejich dosažení byl použit dusík (jakožto chladící medium).

Tabulka 4 Rozměry jednotlivých vzorků pro DMA analýzu (jednoduše vetknutý nosník)

Vzorek	Šířka [mm] (A)	Výška [mm] (B)	Vzdálenost uchycení [mm] (C)
1	3,875	2,198	17,5
2	4,37	2,228	17,5
3	4,02	2,224	17,5

V případě kompresních kleštin bylo nejprve testováno nastavení frekvence 1 Hz, přítláčná síla 0,05 N, amplituda 40 μm v teplotním rozsahu $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ s teplotním nárůstem $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ve vzduchové atmosféře. Toto nastavení se neprokázalo jako vhodné z důvodu nadměrné amplitudy. V druhém měření již byla amplituda snížena na 30 μm při zachování shodných zbývajících parametrů měření. Analýza byla dále provedena pro tyto kompresní kleštiny ve vzduchové atmosféře pro záporné teploty, nicméně výsledky měření neodpovídaly očekávaným charakteristikám. Po dalším zkoumání bylo zjištěno, že při nízkých teplotách dochází k tuhnutí vzorků v důsledku čehož se zvyšuje nárok na sílu vyvolanou měřicím přístrojem pro dosažení požadované amplitudy, ta se již nachází mimo možnosti přístroje. Z tohoto důvodu jsou zde prezentovány výsledky pro kompresní kleštiny pouze v kladných teplotách.

5.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Pro měření bylo zvoleno zařízení Nicolet 380. Přístroj lze využít pro měření práškových vzorků tzv. transmisní technikou. Dále lze měřit vzorky bez náročné počáteční přípravy pomocí reflexní techniky [50] (označovaná také jako metoda zeslabeného úplného odrazu,

ATR – Attenuated total reflection), která byla v tomto případě zvolena. Další využitou technikou zde byla analýza plynných vzorků pomocí speciální kyvety.

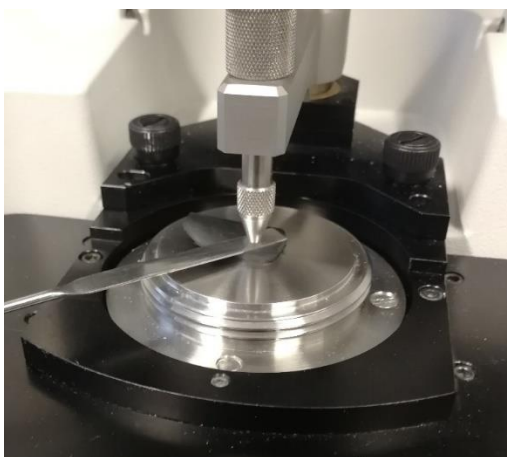
5.5.1 Příprava vzorků a nastavení měřicí aparatury

Pro měření reflexní technikou (ATR) byl vzorek upraven do velikosti, tak aby se vešel do prostoru nástavce. Při měření byl využit diamantový krystal a rozlišení bylo nastaveno na 4 cm^{-1} s počtem průměru 64 skenů na každé spektrum.

V případě analýzy rozkladných plynů byl jako zdroj plynné složky využit přístroj TA Instruments SDT 650, který kontrolovaným ohřevem s teplotním nárustem $5\text{ °C} / \text{min}$ zvyšoval teplotu až do 610 °C (samotná analýza byla ukončena při teplotě 600 °C tak aby nedošlo ke zkreslení výsledků vlivem chlazení). Zvolení maximální teploty 600 °C bylo provedeno na základě výsledků STA analýzy, kdy při vyšších teplotách nebyly patrné další změny. Nastavení bylo zvoleno s rozlišením 1 cm^{-1} při 32 snímcích. Příprava vzorů probíhala shodně jako v případě provedené STA analýzy. Hmotnosti jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulka 5. Před samotným spuštěním měření bylo vždy nutné provést kalibraci v podobě měření pozadí kyvety (tzv. background).

Tabulka 5 Hmotnost jednotlivých vzorků pro FTIR analýzu

Vzorek	Hmotnost [mg]
1	31,78
2	31,09
3	36,46



Obr. 22 FTIR ATR analýza - příprava vzorku (vzorek 2)

6 Výsledky

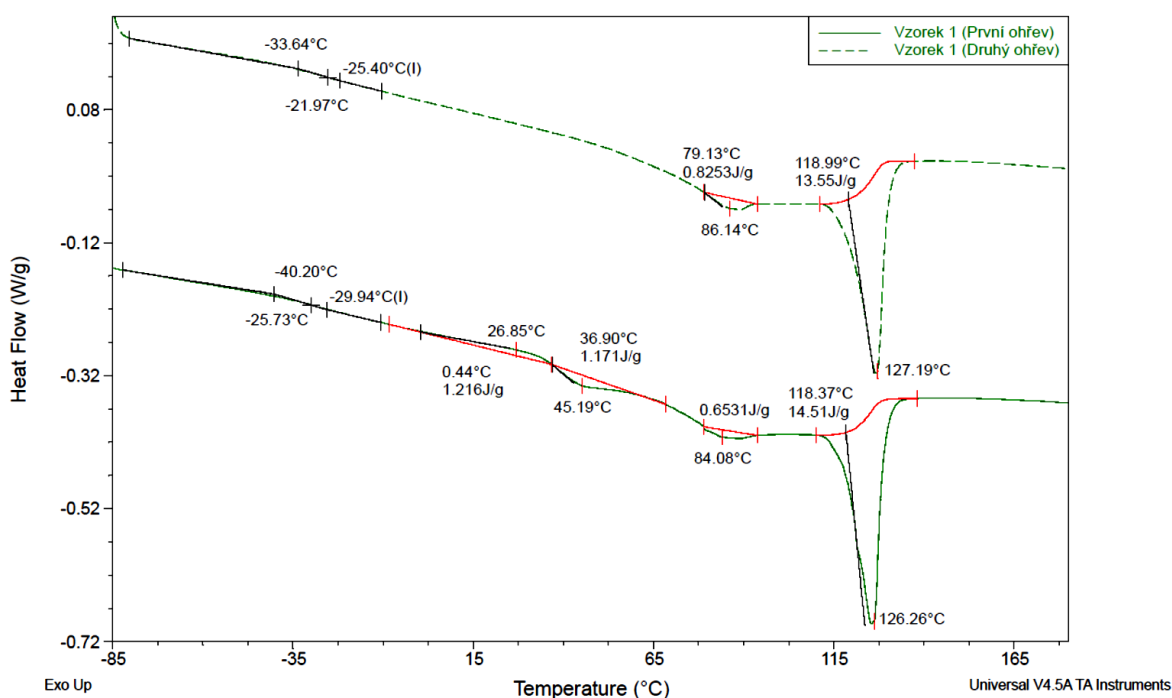
Zde jsou prezentovány výsledky měření jednotlivých vzorků, analyzovaných pomocí vybraných metod.

6.1 Vzorek 1.

V rámci vzorku 1 byla provedena podrobná analýza pro jednotlivá měření a následně vyhodnoceny výsledky jako celku.

6.1.1 DSC

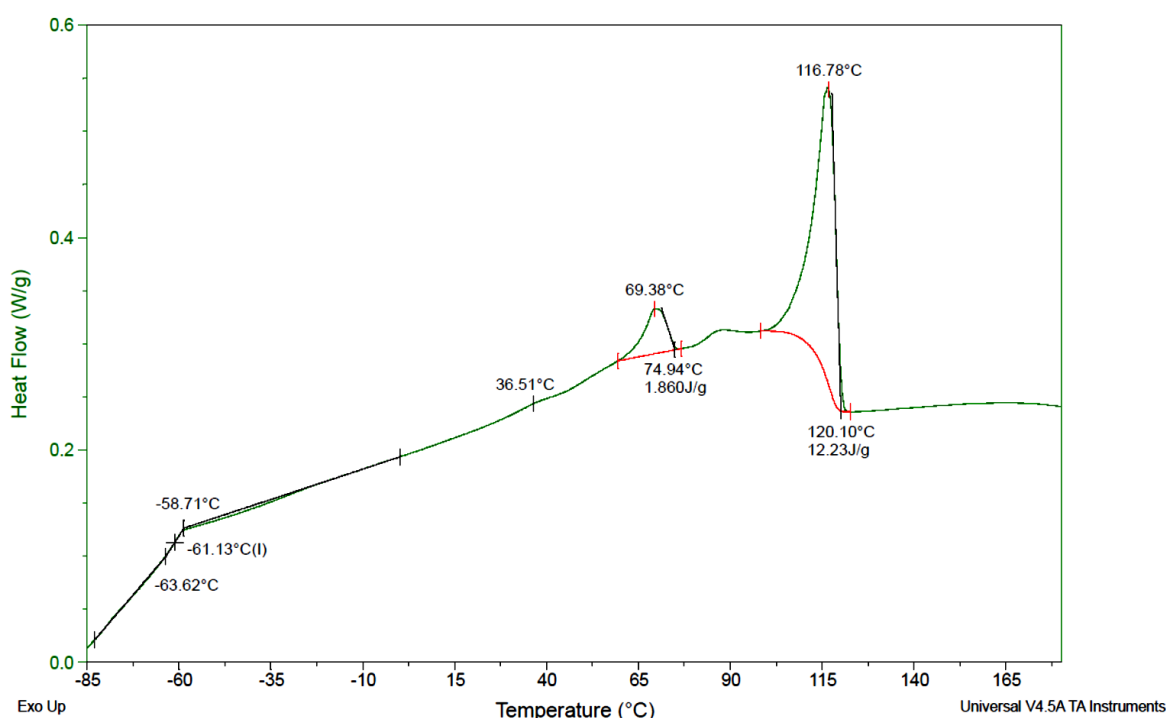
Jak již bylo zmíněno měření probíhalo ve třech cyklech, pro přehlednost jsou tyto cykly rozděleny do dvou samostatných obrázků na ohřev (Obr. 23) a chlazení (Obr. 24).



Obr. 23 DSC – závislost tepelného toku na teplotě v průběhu ohřevu (Offset pro druhý ohřev + 0,35)
Vzorek 1 (první a druhý cyklus ohřevu)

Na Obr. 23 je vyobrazena závislost tepelného toku v průběhu jednotlivých cyklů ohřevu. Pro přehlednost je závislost druhého ohřevu posunuta o + 0,35 W/g od základní linie (offsetu). Vzhledem k vhodnosti použití analýzy pro určení teploty skelného přechodu dle funkce programu (TA Universal Analysis) a teoretických předpokladů, kdy by se tato teplota měla vyskytovat v záporných hodnotách, byla určena teplota skelného přechodu odpovídající -40,2 °C při prvním ohřevu a -33,64 °C při druhém ohřevu. Při těchto teplotách dochází ke změně směrnice signálu v okolí zmíněných hodnot na základě čehož lze

předpokládat tento děj. Patrnost této změny není nijak významná, proto bylo toto tvrzení dále ověřeno. Oblast tepelného toku v rozmezí teplot 10 °C až 70 °C představuje děj (dále nazývaný [DSC_A_Vzorek_1]) vyskytující se pouze v průběhu prvního ohřevu, během druhého je tato reakce potlačena. Dalším významným dějem (dále nazývaný [DSC_B_Vzorek_1]) je změna toku od základní linie v oblasti teploty 79 °C až 84 °C, ta se liší energií v této oblasti mezi prvním a druhým ohřevem. Nejpatrnější změnou je pokles tepelného toku s vrcholem při teplotě 126,26 °C a je doprovázen energií 14,51 J/g při prvním ohřevu a 127,27 °C s energií 13,55 J/g při druhém ohřevu. Tuto oblast lze dle literatury [2], [45] charakterizovat jako oblast tavení s ohledem na používané polymery v kabelových izolacích.

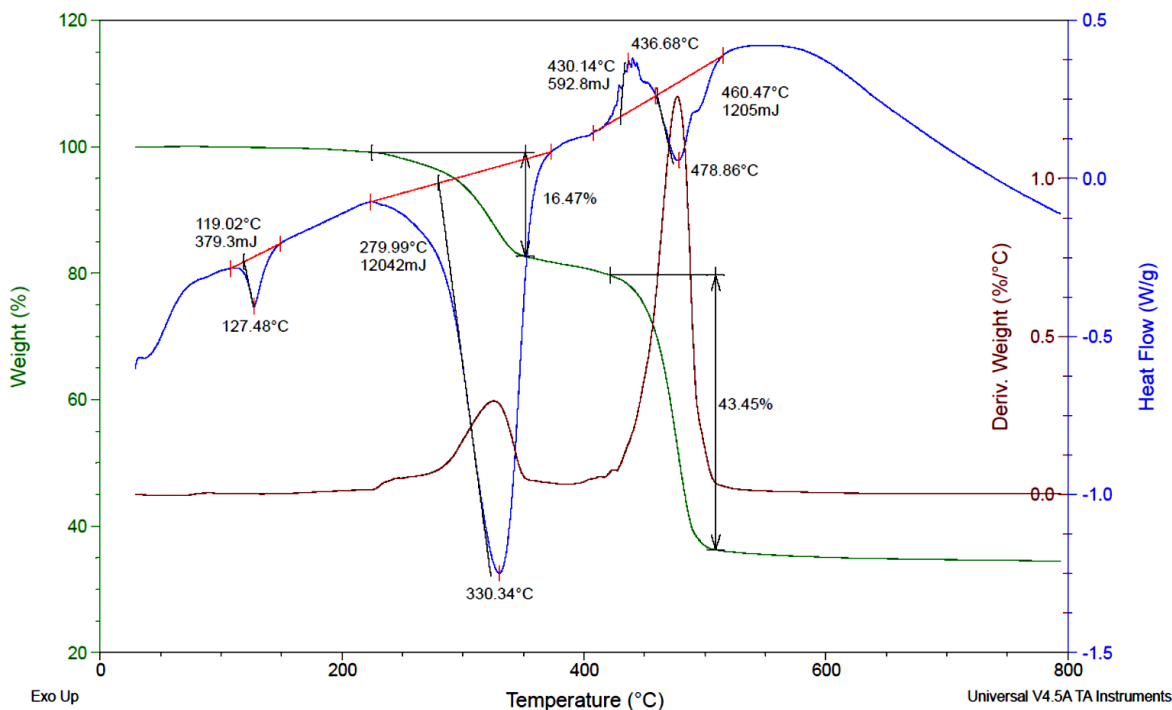


Obr. 24 DSC – závislost tepelného toku na teplotě v průběhu chlazení Vzorek 1

V případě cyklu chlazení na Obr. 24 dochází ke krystalizaci v oblasti s vrcholem tepelného toku při teplotě 116,78 °C, která je o přibližně deset stupňů níže ve srovnání s ohřevem. Děj v intervalu teplot 59,61 °C až 74,94 °C lze přirovnat ději [DSC_B_Vzorek_1] během ohřevu. Děj [DSC_A_Vzorek_1] patrný v případě prvního ohřevu se zde již nijak významně neprojevuje, je zde jen nepatrná odchylka toku s lokálním maximem při teplotě 36,51 °C. Velmi výrazně se zde projevuje změna toku, která je pravděpodobně způsobena skelným přechodem při teplotě -58,71 °C.

6.1.2 STA

Pro prezentaci výsledků jsou zde vybrány analýzy prováděné v inertní atmosféře v podobě dusíku. Poklesy hmotností byly pro lepší rozlišení jednotlivých fází určeny na základě derivace, dle změny hmotnosti.



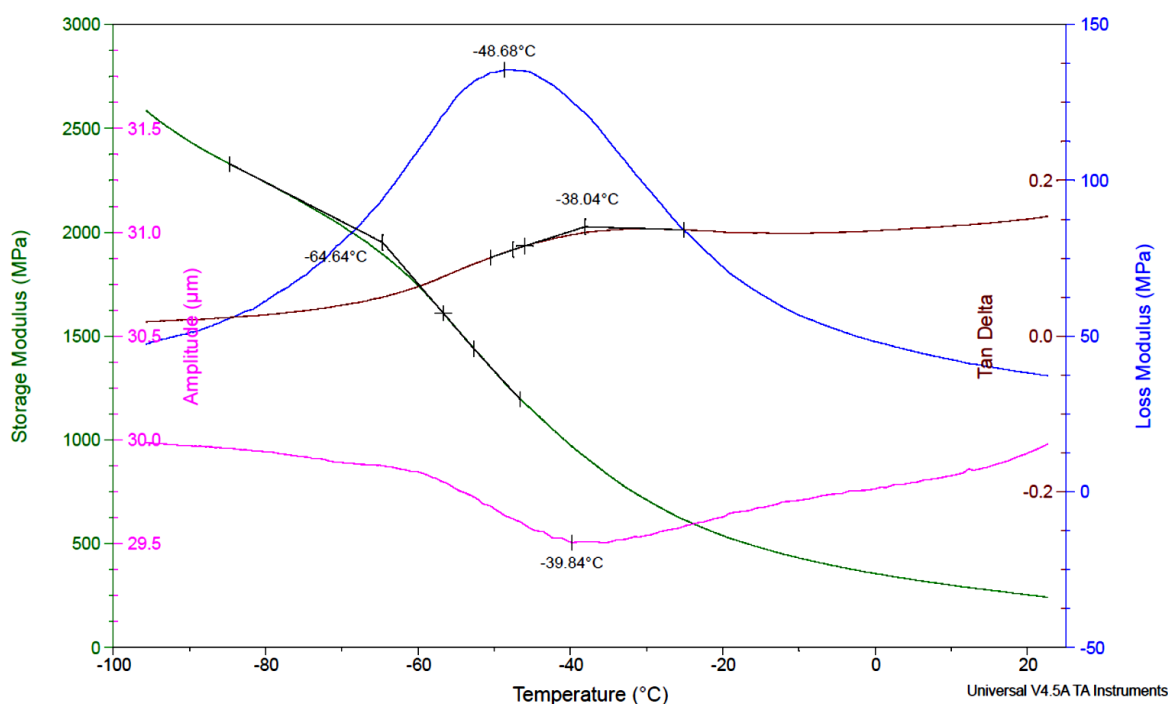
Obr. 25 STA – závislost procentuálního poklesu hmotnosti a tepelného toku v závislosti na teplotě
Vzorek 1

Obr. 25 reprezentuje pokles hmotnosti a tepelného tok jako funkci teploty. Výsledkem termogravimetrie je pokles celkové hmotnosti vzorku při dosažení maximální hodnoty teploty (800 °C) na 34,46 % původní hmotnosti. Celkový průběh lze rozdělit do dvou významných dějů projevujících se poklesem hmotnosti. K prvnímu výraznému poklesu 16,47 % hmotnosti potažmo ději (dále nazývanému [STA_A_Vzorek_1]) došlo v rozmezí teplot 225 °C až 350 °C s pozvolným nárůstem, který zvyšuje strmost poklesu hmotnosti v intervalu 285 °C až 350 °C. Tento děj [STA_A_Vzorek_1] je doprovázen na základě výsledků tepelného toku endotermní reakcí o energii 12,04 J s lokálním maximem při 330 °C. Druhý nejobjemnější pokles hmotnosti (děj dále nazývaný [STA_B_Vzorek_1]) o 43,45 % se projevuje v oblasti teplot 420 °C až 508 °C. Reakce je doprovázena tepelným tokem exotermního charakteru o energii 592,8 mJ v rozmezí teplot 406 °C až 459 °C, který následně přechází do endotermie s energií 1205 mJ v intervalu teplot 459 °C až 515 °C. Z Obr. 25 lze dále určit teplotu tavení, která se projevuje ve shodné oblasti jako při měření pomocí DSC s lokálním maximem tepelného toku při 127,48 °C. Při posouzení vzorku

z hlediska obsahu absorbované vlhkosti (kupříkladu vlivem skladování) lze v teplotním intervalu 30 °C až 150 °C sledovat změnu hmotnosti o 0,16 % původní hmotnosti, nelze však jednoznačně určit, zda v tomto intervalu nemůže docházet k dalším reakcím, které by se mohly projevit tímto poklesem.

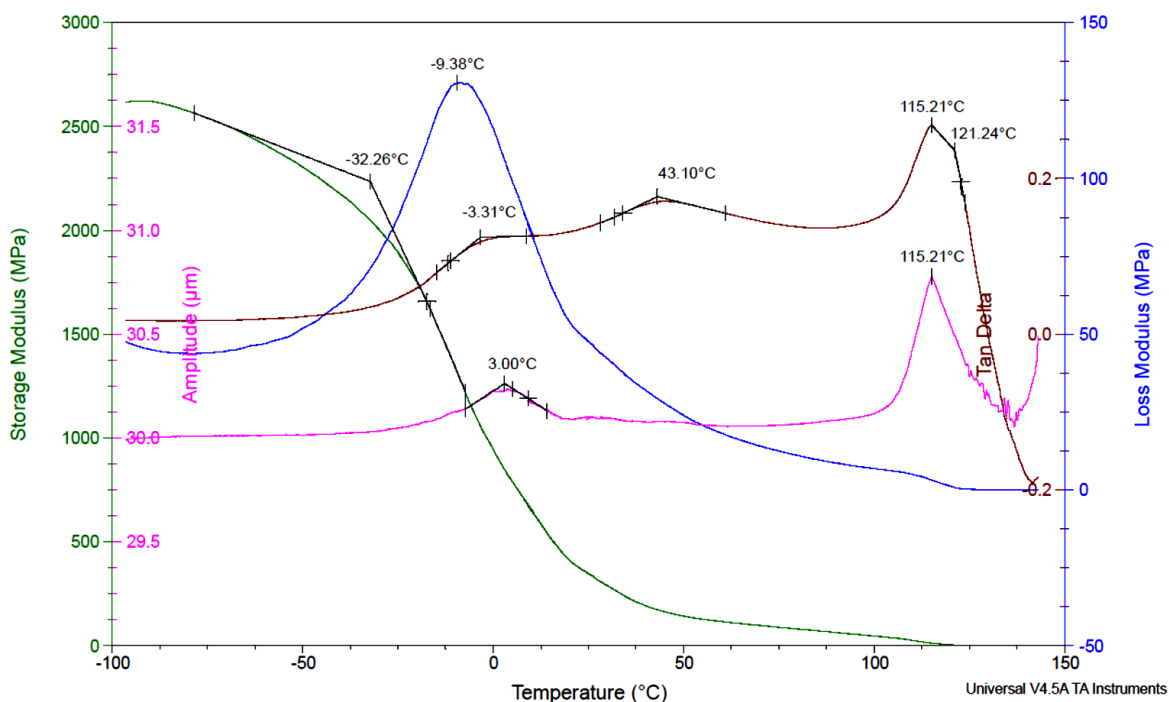
6.1.3 DMA

Výsledky získané na základě dynamické mechanické analýzy jsou prezentovány v samostatných grafech vždy pro daný typ kleštin. V případě kleštin pro jednoduše vetknutý nosník je analýza také rozdělena do samostatných obrázků pro chlazení (Obr. 26) a ohřev (Obr. 27).



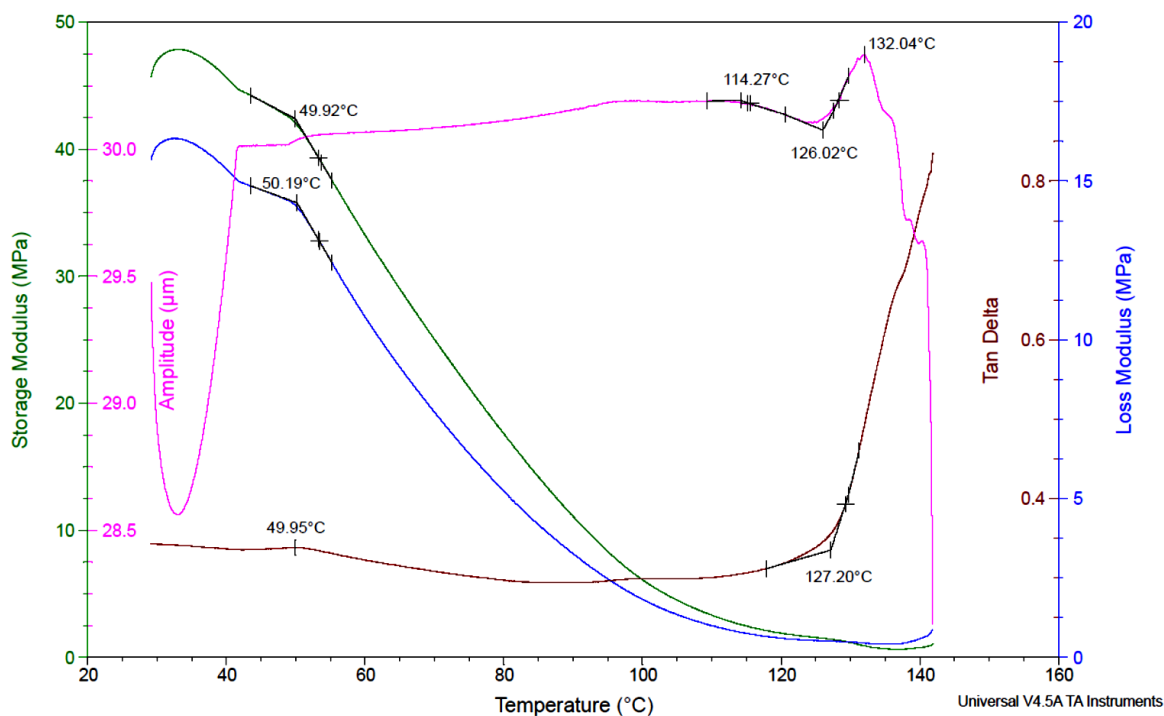
Obr. 26 DMA – jednoduše vetknutý nosník, cyklus chlazení, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 1

V případě prvního cyklu chlazení v Obr. 26 dochází k charakteristickým změnám v oblasti předpokládaného výskytu skelného přechodu, a to odklonem Elastického modulu (Storage modulus) od základní linie při teplotě -64,64 °C, dle ztrátového modulu (Loss modulus) určeného lokálním maximem při teplotě -48,68 °C a ztrátovým činitelem (Tan delta) určeným odklonem od základní linie při teplotě -38,04 °C. Všechny tyto teploty lze brát v úvahu jako možné teploty skelného přechodu. Děj je také podpořen změnou projevující se v amplitudě s lokálním maximem při teplotě -39,84 °C.



Obr. 27 DMA – jednoduše vetknutý nosník, cyklus ohřevu, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 1

Analýza v případě ohřevu je reprezentována na Obr. 27. Z pohledu elastického modulu dochází k odklonu od základní linie při teplotě $-32,26\text{ °C}$ dle ztrátového modulu projevujícím se lokálním maximem při teplotě $-9,38\text{ °C}$ a ztrátového činitele změnou od základní linie při teplotě $-3,31\text{ °C}$, tento děj je podpořen změnou v amplitudě. Na základě teoretických předpokladů (kdy teplota skelného přechodu je uvažována jako interval, nikoli jedna hodnota) lze tyto hodnoty s určitou mírou pravděpodobnosti uvažovat jako možný interval teploty skelné transformace. K další významné změně (ději [DMA_A_Vzorek_1]) dochází v případě ztrátového činitele při teplotě $43,1\text{ °C}$. Poslední změna v podobě tavení projevující se změnou ztrátového činitele se nachází při teplotě s lokálním maximem $115,21\text{ °C}$ a navazujícím odklonem od základní linie při teplotě $121,24\text{ °C}$. Tato změna je podpořena změnou v amplitudě signálu.

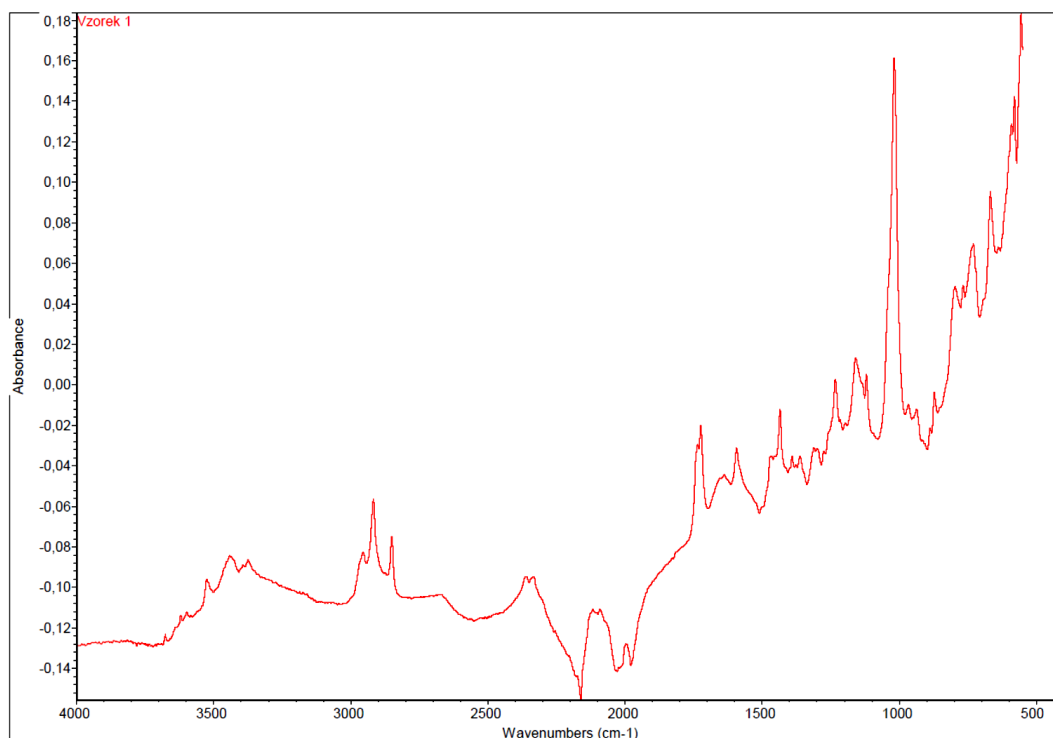


Obr. 28 DMA – kompresní kleštiny, cyklus ohřevu, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 1

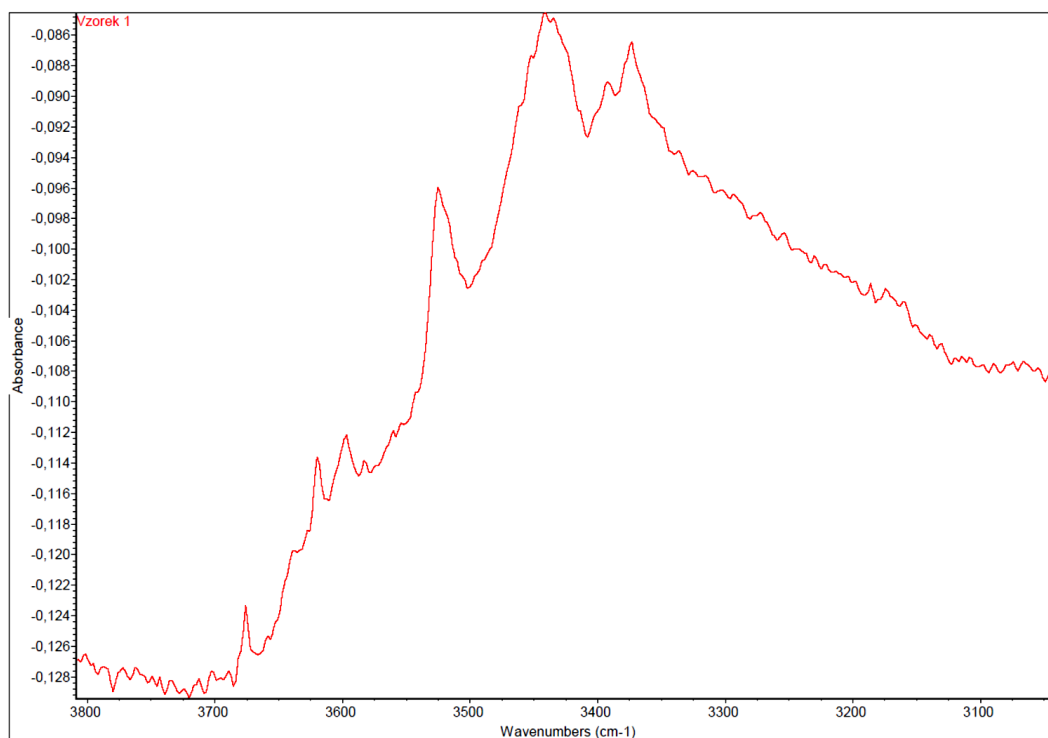
Výsledek dynamické mechanické analýzy při použití kompresních kleštin je zobrazen na Obr. 28. Z hlediska vyhodnocení lze brát v úvahu výsledky v teplotním rozsahu od 42 °C z důvodu nedosažení požadované amplitudy při nižších teplotách. Na základě elastického modulu při teplotě 49,92 °C, ztrátového modulu při teplotě 50,19 °C a ztrátového činitele při teplotě 49,95 je patrná změna (děj [DMA_B_Vzorek_1]) v průběhu signálů projevující se odklonem od základní linie. Teplota tavení projevující se změnou ztrátového činitele při 127,2 °C, je podpořena změnou amplitudy, která se projevuje již od teploty 114,27 °C.

6.1.4 FTIR

V případě vyhodnocení získaných výsledků je zde brán zřetel na reakce, které by mohly napomoci k ověření některých dějů projevujících se v předchozích analýzách vzorku 1. Výsledky pro metodu FTIR ATR jsou realizovány za pomoci tří náměrů na vzorku 1 a zde je reprezentován výsledný průběh na základě jejich průměru.

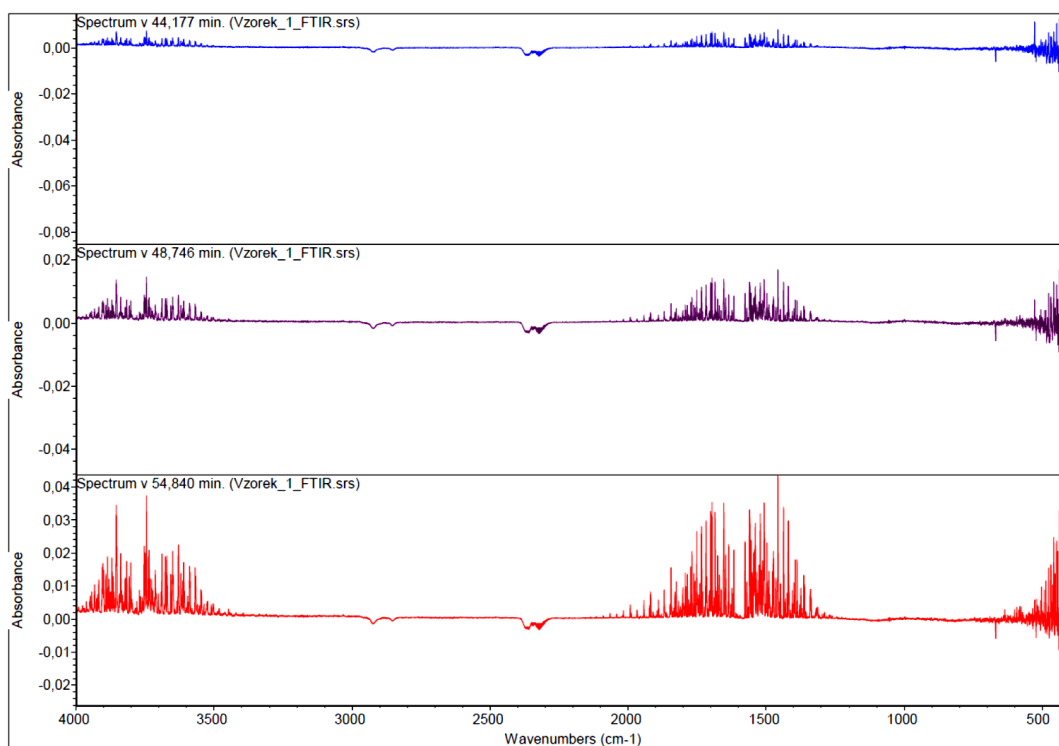


Obr. 29 FTIR ATR Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 1

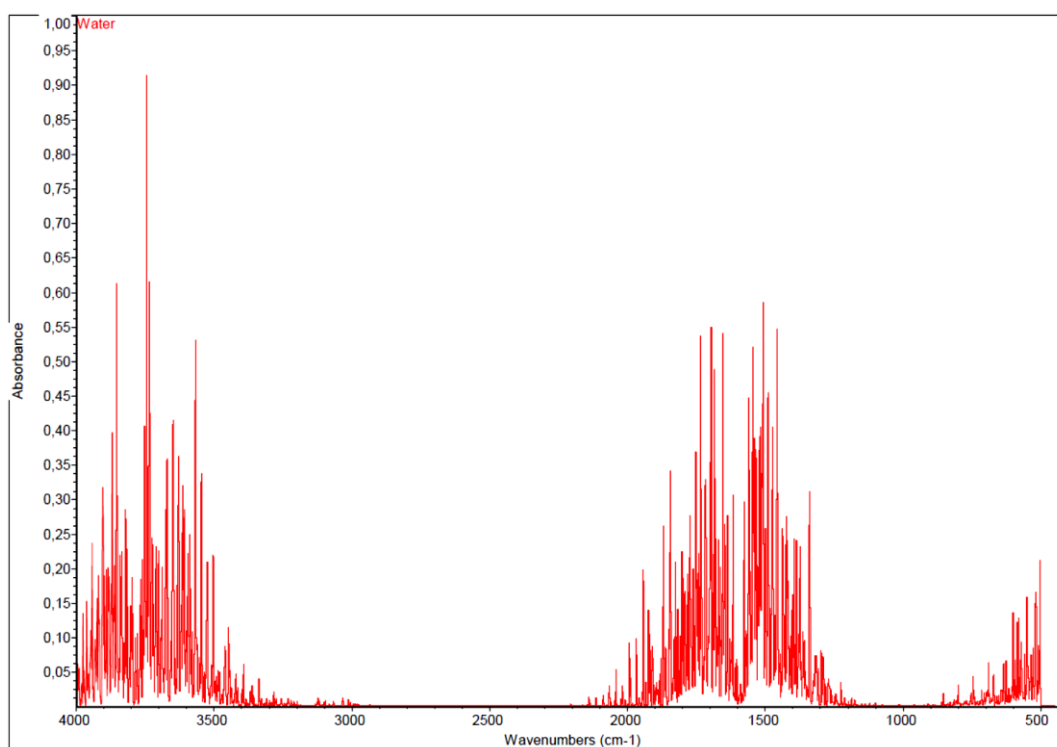


Obr. 30 FTIR ATR Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 1

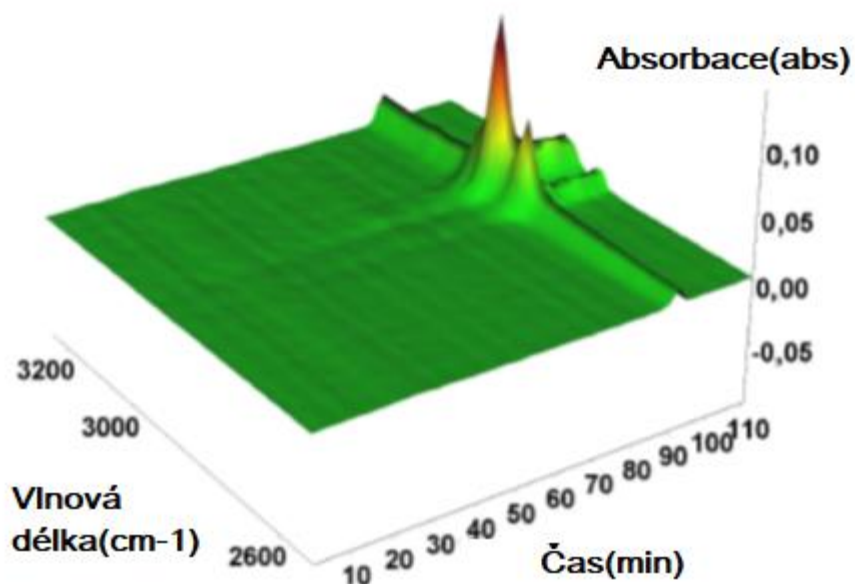
Na základě analýzy FTIR ATR v Obr. 29 a Obr. 30 lze z výsledků získat charakteristické vrcholy v průběhu absorbance v oblasti o vlnové délce 3300 cm^{-1} až 3550 cm^{-1} odpovídající -OH skupině dle literatury [51].



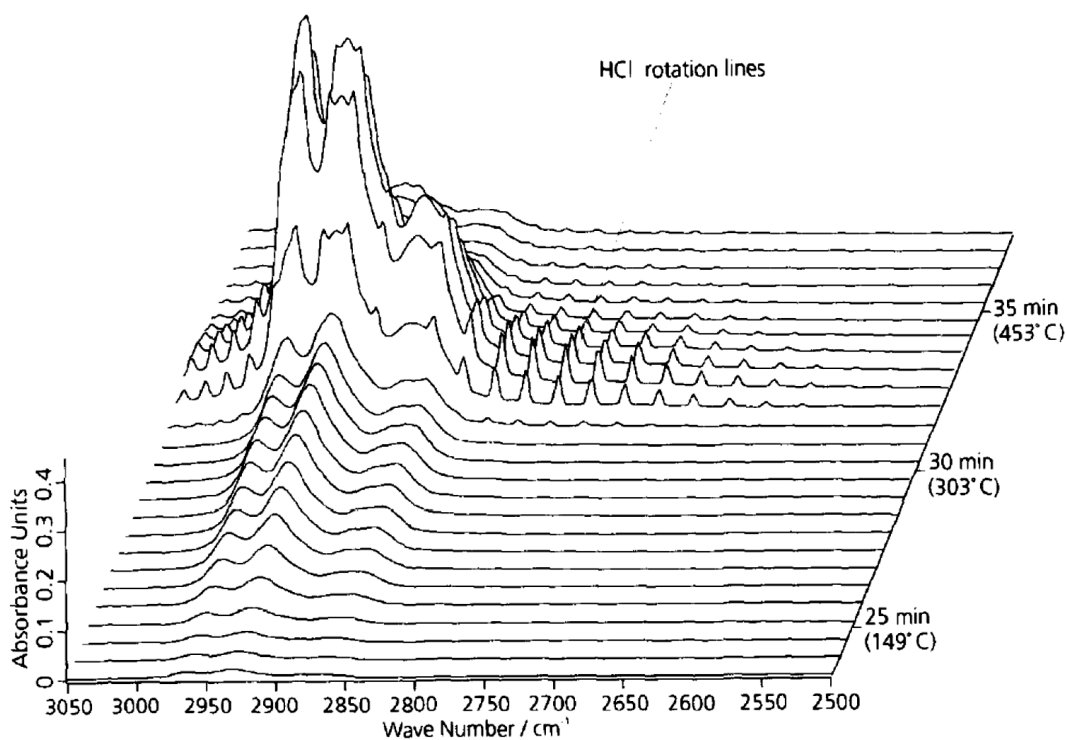
Obr. 31 FTIR analýza plynů Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 1



Obr. 32 FTIR plynů absorbance vody v závislosti na vlnové délce (převzato z [52])



Obr. 33 FTIR analýza plynů 3D Vzorek 1



Obr. 34 Závislost absorbance chlorovodíku na vlnové délce během rozkladu PVC (převzato z [18])

Při analýze plynů pomocí FTIR, lze určit na základě výsledků v Obr. 31 změnu v absorbanci shodnou v oblasti vlnové délky s literaturou [52] v Obr. 32 zapříčiněnou uvolňováním vody. Z výsledků je patrné že dochází k postupnému zvyšování intenzity

v čase, kdy k tomuto ději dochází v oblasti odpovídající prvnímu hmotnostnímu úbytku (ději [STA_A_Vzorek_1] Obr. 25) v porovnání s analýzou STA. Další významná změna absorpance v Obr. 33 (v průběhu druhého hmotnostního úbytku odpovídající dle STA analýzy Obr. 25 ději [STA_B_Vzorek_1]) projevující se v oblasti vlnové délky 2850 cm^{-1} až 3050 cm^{-1} s největší intenzitou v 91 minutě měření odpovídající teplotě 485 °C mohla být zapříčiněna dle literatury [18] (Obr. 34) uvolňováním chlorovodíku. Vzhledem k rozdílným rychlostem ohřevu v případě STA analýzy a ohřevu v případě analýzy FTIR plynů nelze výsledky porovnat přímo z důvodu posunutí reakcí v teplotě dle literatury [43].

6.1.5 Porovnání jednotlivých výsledků měření v rámci vzorku 1

Na základě provedených analýz pro vzorek 1, lze u některých dějů pozorovat shodnost projevující se změnami v určitých teplotních intervalech v rámci jednotlivých měření.

Dále lze na základě teoretických předpokladů s velkou mírou pravděpodobnosti určit teplotu skelného přechodu a teplotu tavení hlavní složky polymerního materiálu, jak již bylo uvedeno u jednotlivých analýz. Ze získaných výsledků je patrná teplota skelného přechodu, určená za základě výsledků DSC (ohřevu Obr. 23 a chlazení Obr. 24) a DMA (výsledků pro jednoduše vetknutý nosník Obr. 26 a Obr. 27) vyskytující se v teplotním intervalu $-64,64\text{ °C}$ až $-3,31\text{ °C}$.

Dalším významným dějem označovaným [DSC_A_Vzorek_1] (dle Obr. 23 a Obr. 24) by mohly být aditivní složky přidávané v průběhu výroby, u kterých dochází k jejich uvolnění s opakovaným ohřevem [53]. Dle výsledků DMA (Obr. 27 a Obr. 28) lze děje [DMA_A_Vzorek_1] a [DMA_B_Vzorek_1] charakterizovat shodně s dějem [DSC_A_Vzorek_1].

Děj [DSC_B_Vzorek_1] (Obr. 23 a Obr. 24) lze s určitou mírou jistoty charakterizovat jako teplotu želatinace dle literatury [53], [54].

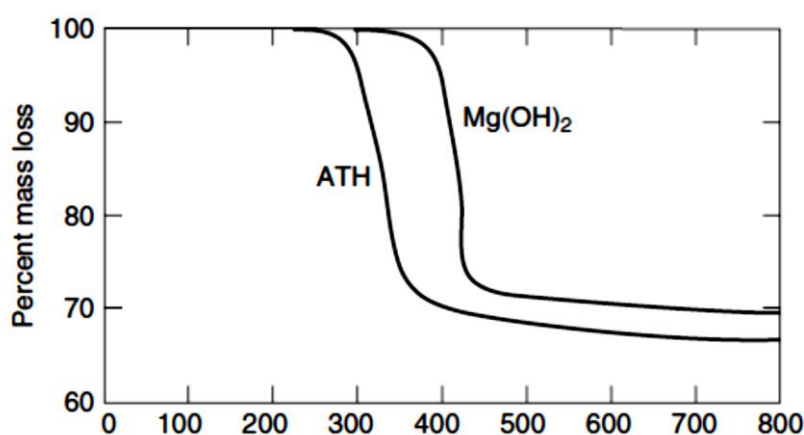
Teplotu tavení lze určit na základě provedených analýz (DSC, STA, DMA) v intervalu teplot $114,27\text{ °C}$ až $127,49\text{ °C}$.

Na základě výsledku simultánní termické analýzy (Obr. 25) lze děj [STA_A_Vzorek_1] charakterizovat jako reakci zapříčiněnou retardérem hoření (s ohledem na endotermní charakter tepelného toku), dle literatury [32], [55] (zejména při porovnání charakteristik přílohy Obr. 35, Obr. 36, Obr. 65, Obr. 66,) lze s určitou mírou jistoty předpokládat, že by se mohlo jednat o reakci Hydroxidu hlinitého (ATH). Toto tvrzení lze podložit na základě výsledků FTIR ATR analýzy (Obr. 30) kdy lze mimo zmíněnou -OH skupinu charakterizovat další oblasti shodně s výsledky (Obr. 68) v literatuře [51]. FTIR analýza

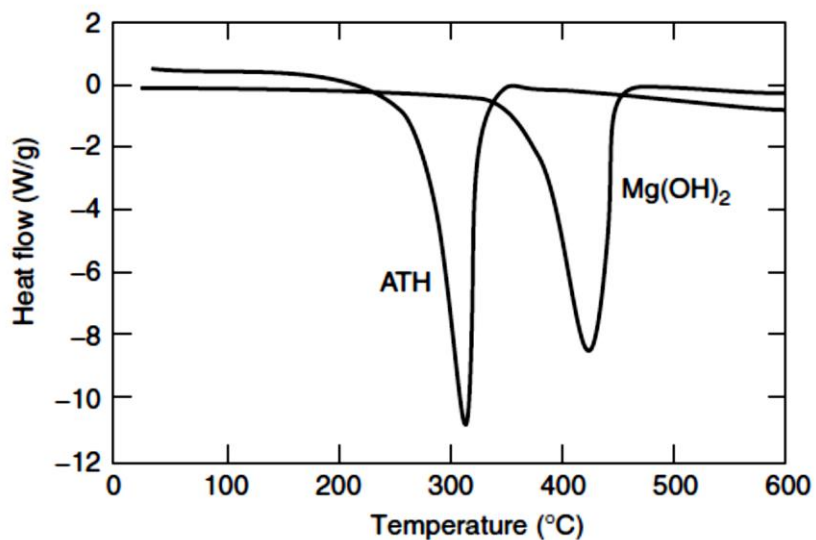
plynů uvolňovaných v průběhu teplotního rozkladu vzorku (Obr. 31) poukazuje na uvolnění vody v oblasti reakce retardéru hoření což také podporuje toto tvrzení (dle literatury [32], [55]).

V případě děje [STA_B_Vzorek_1] dochází dle předpokladu [15] k dekompozici vlastní složky polymerního materiálu (přílohy Obr. 37 a Tabulka 6), která může být částečně potlačena vrstvou popela (zapříčiněnou rozkladem ATH) vytvořeného na povrchu vzorku, který by mohl způsobit endotermní charakter tepelného toku [32]. Dle výsledku FTIR plynů lze na základě uvolněného chlorovodíku (Obr. 33) předpokládat, že hlavní složka polymerního materiálu by mohla být tvořena PVC při porovnání s literaturou [18]. Předpokládané uvolnění chlorovodíku při nižších teplotách lze odůvodnit vlivem endotermní reakce retardéru hoření, které mohlo tuto reakci potlačit. Nicméně analýza nepoukazuje na uvolňování benzenu (Obr. 47) v oblasti prvního hmotnostního poklesu (děj [STA_A_Vzorek_1]) který uvádí literatura [17] a [19] a lze tedy uvažovat jiný typ polymeru.

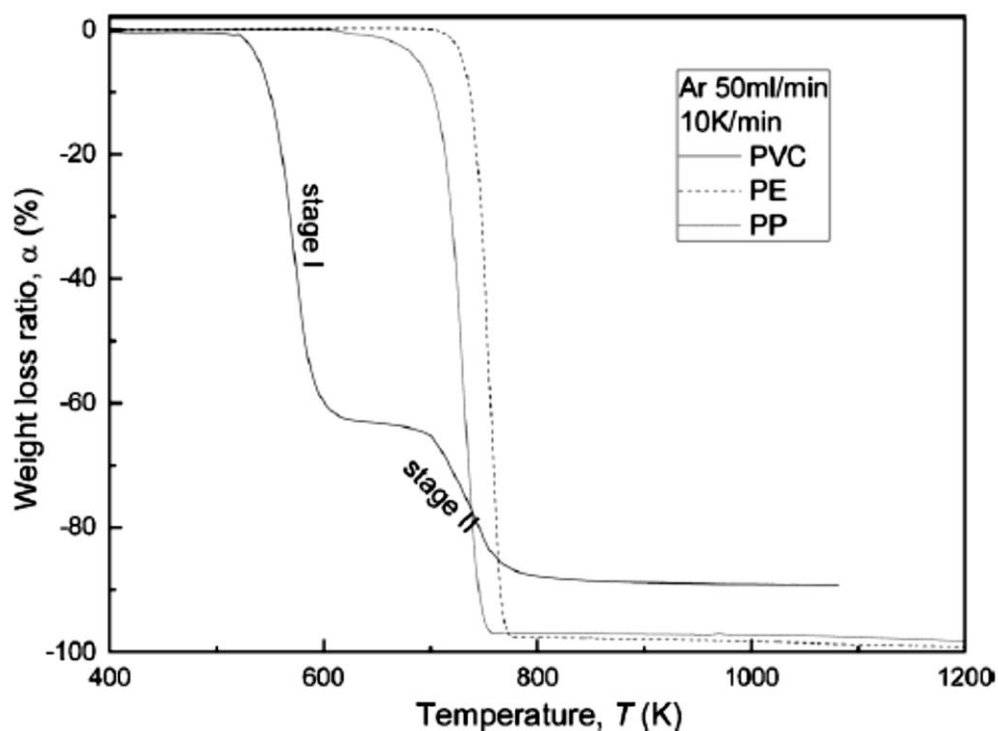
Zbývající obsah o 34,46 % (Obr. 25) původní hmotnosti by dle předpokladu [15], [32], [55] mohl odpovídat z velké části zejména zbytkovým složkám retardéru hoření.



Obr. 35 Závislost procentuálního poklesu hmotnosti retardérů hoření v průběhu ohřevu (TG) (převzato z [55])



Obr. 36 Závislost tepelného toku retardérů hoření v průběhu ohřevu, (převzato z [55])



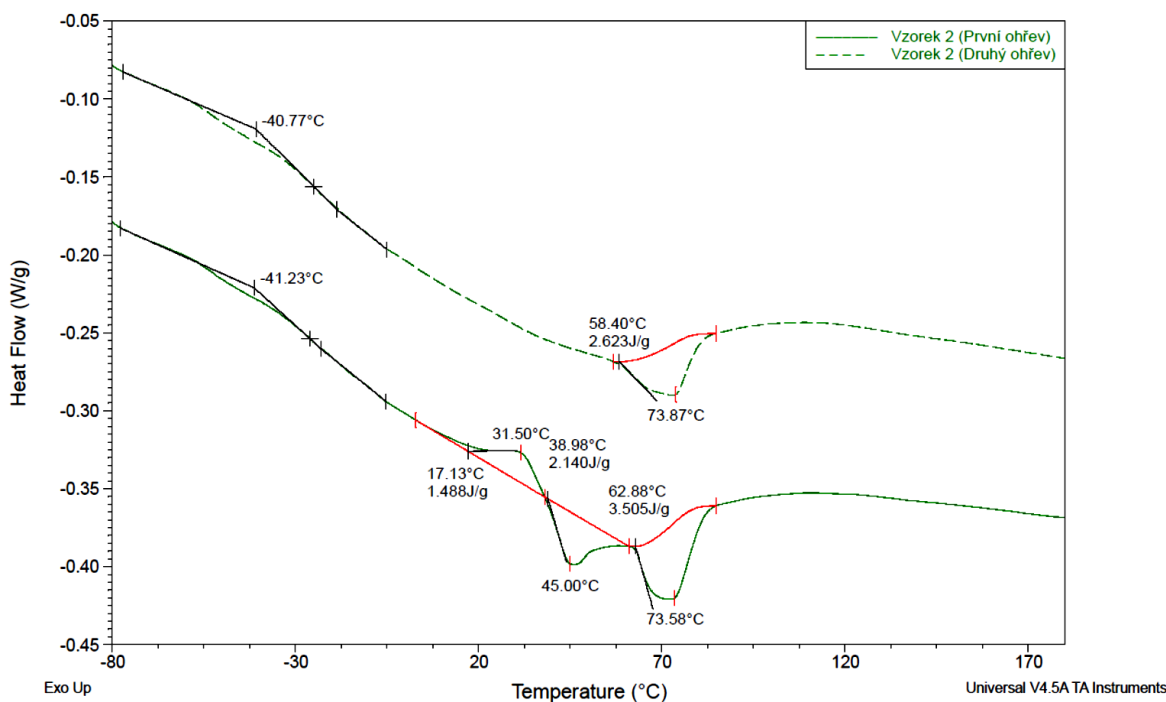
Obr. 37 Závislost procentuálního poklesu hmotnosti v průběhu ohřevu (TG) u vybraných polymerů (parametry: atmosféra Ar 50 ml/min, nárůst teploty 10 K/min) (převzato z [15])

6.2 Vzorek 2.

S ohledem na podrobný popis dějů probíhajících v případě vzorku 1 jsou zde detailněji popsány zejména děje, které se liší v porovnání s analýzou vzorku 1.

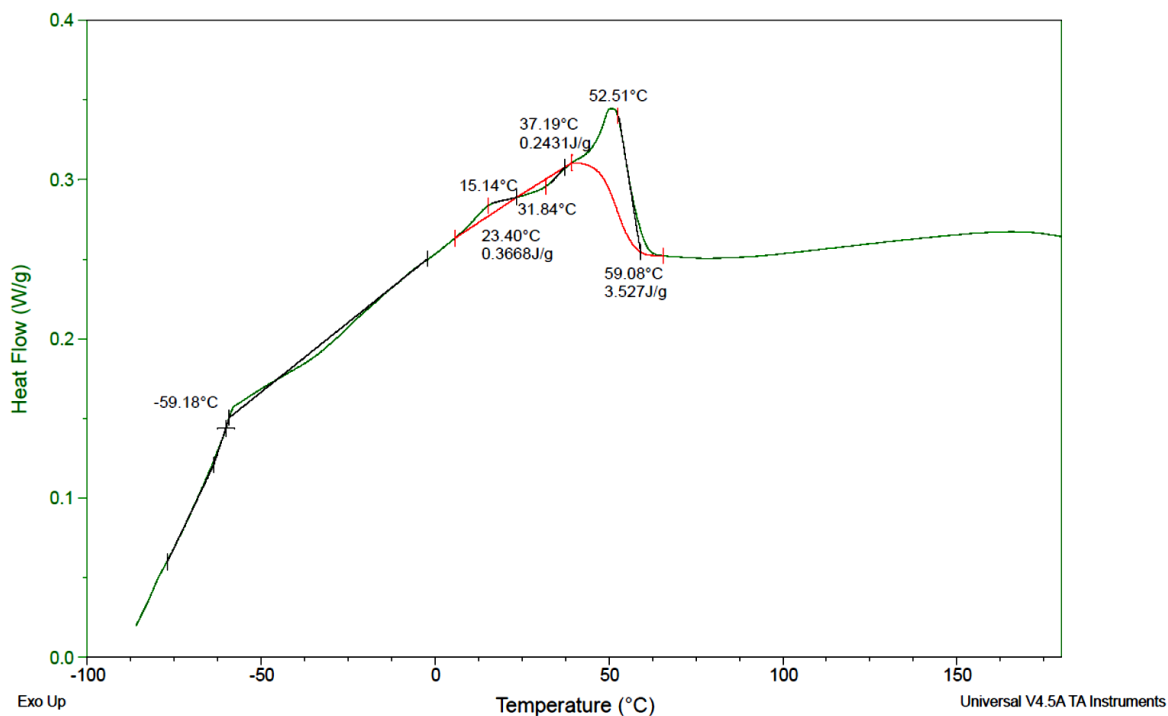
6.2.1 DSC

Z hlediska vyhodnocení je rozdělení jednotlivých cyklů na samostatné obrázky zachováno shodně se vzorkem 1.



Obr. 38 DSC – závislost tepelného toku na teplotě v průběhu ohřevu (Offset pro druhý ohřev + 0,1)
Vzorek 2 (první a druhý cyklus ohřevu)

Z výsledků DSC pro oba cykly ohřevu Obr. 38 je předpoklad teploty skelného přechodu nacházející se na základě změny tepelného toku téměř shodně (v obou cyklech ohřevu) v okolí teploty - 41 °C. Další děj [DSC_A_Vzorek_2] projevující se pouze v prvním ohřevu se vyskytuje v oblasti teplot 3 °C až 61 °C. Teplotu tavení lze předpokládat v oblasti s maximem při teplotě 73,58 °C v prvním ohřevu (při druhém téměř shodně při teplotě 73,87 °C), je zde důležité poukázat na energii uvolněnou při této reakci (3,505 J/g), která je o 25 % vyšší v porovnání s druhým cyklem ohřevu.

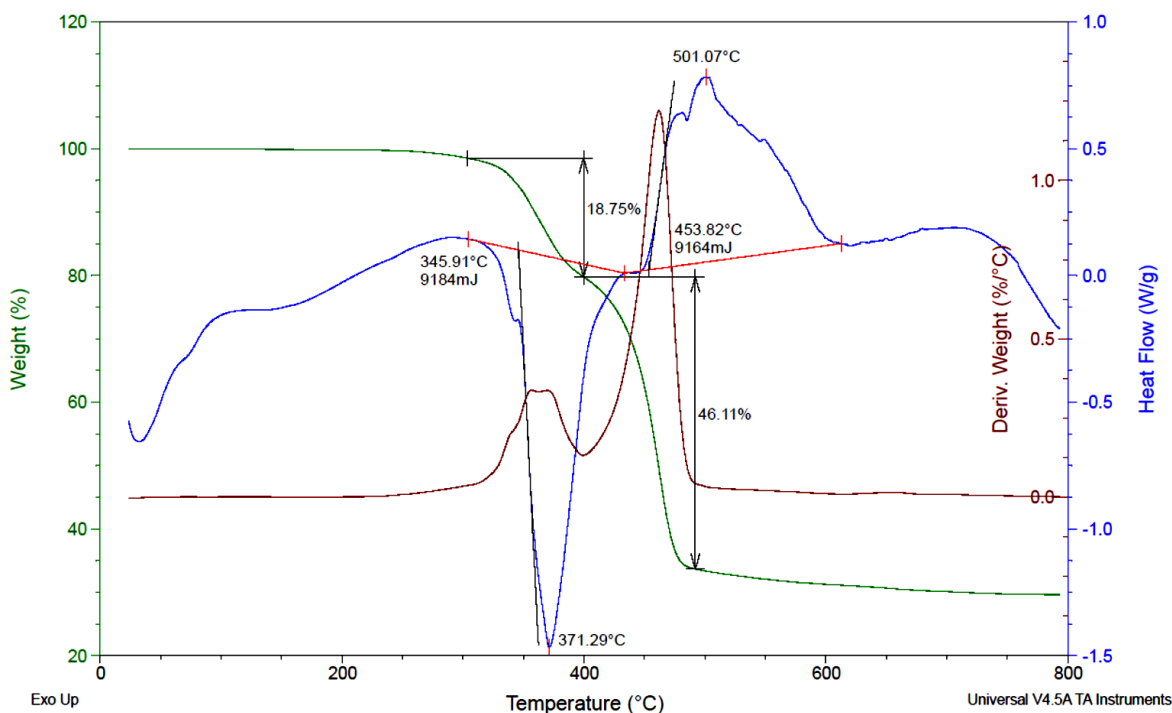


Obr. 39 DSC – závislost tepelného toku na teplotě v průběhu chlazení Vzorek 2

Při posouzení změny tepelného toku v průběhu chlazení Obr. 39 lze definovat teplotu skelného přechodu odklonem od základní linie při teplotě $-59,18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Děj [DSC_A_Vzorek_2] se v případě chlazení projevuje v teplotním intervalu $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ a je již částečně potlačen z hlediska energie projevující se změnou tepelného toku. Možnou teplotu krystalizace lze definovat lokálním maximem tepelného toku při teplotě $52,51\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.2.2 STA

Vyhodnocení STA analýzy vzorku 2 je provedeno obdobně jako v případě vzorku 1.

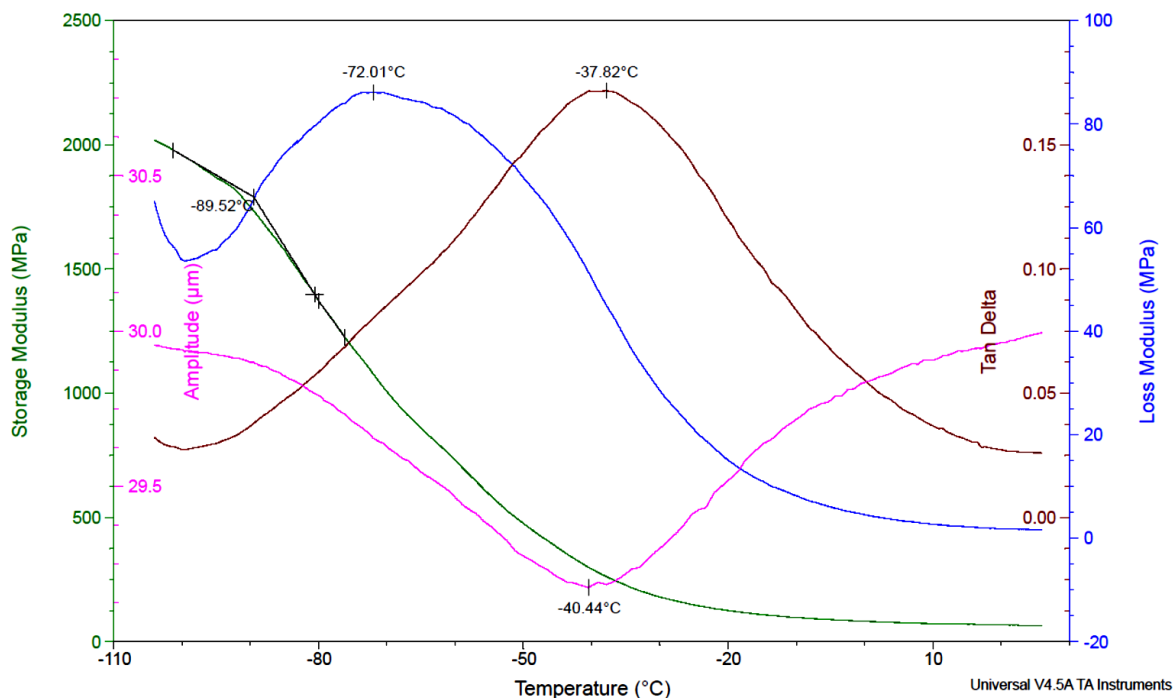


Obr. 40 STA – závislost procentuálního poklesu hmotnosti a tepelného toku v závislosti na teplotě
Vzorek 2

Z hlediska poklesu hmotnosti v průběhu teplotního ohřevu Obr. 40 lze definovat zejména dva významné poklesy hmotnosti, které jsou doprovázeny změnami projevující se tepelným tokem. K prvnímu poklesu [STA_A_Vzorek_2] o 19,99 % dochází v rozmezí teplot 230 °C až 400 °C a je doprovázen endotermním charakterem průběhu tepelného toku s energií 9184 mJ (v intervalu teplot 300 °C až 430 °C). V případě druhého nejvýraznějšího poklesu [STA_B_Vzorek_2] o 46 % dochází v oblasti teplot 400 °C až 490 °C. Z hlediska tepelného toku dochází v první části do teploty 430 °C k projevu endotermního charakteru tepelného toku z prvního poklesu. Při překročení této teploty následuje přechod do exotermního charakteru tepelného toku s maximem 501,07 °C jehož energie se ustaluje na základní linii až při 610 °C. Celková exotermní reakce (určena na základě odklonění od základní linie) se vyskytuje v teplotním intervalu 440 °C až 610 °C s energií 9164 mJ.

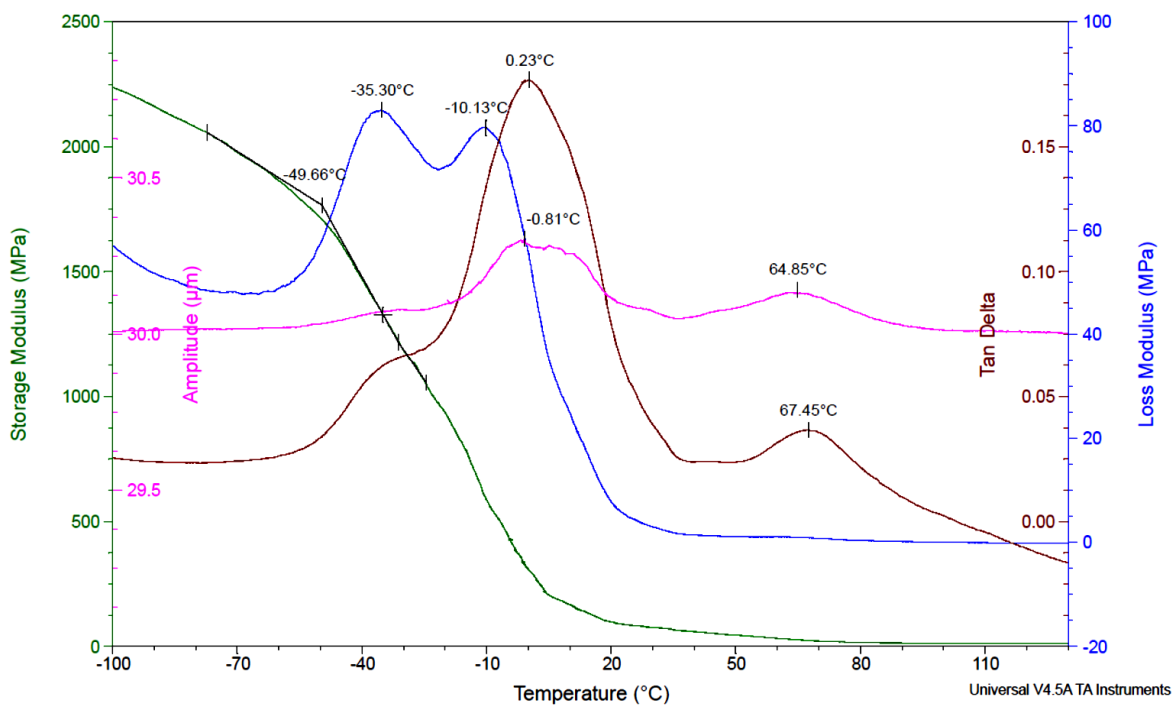
6.2.3 DMA

Prezentované výsledky DMA analýzy jsou shodně rozděleny jako v případě vzorku 1.



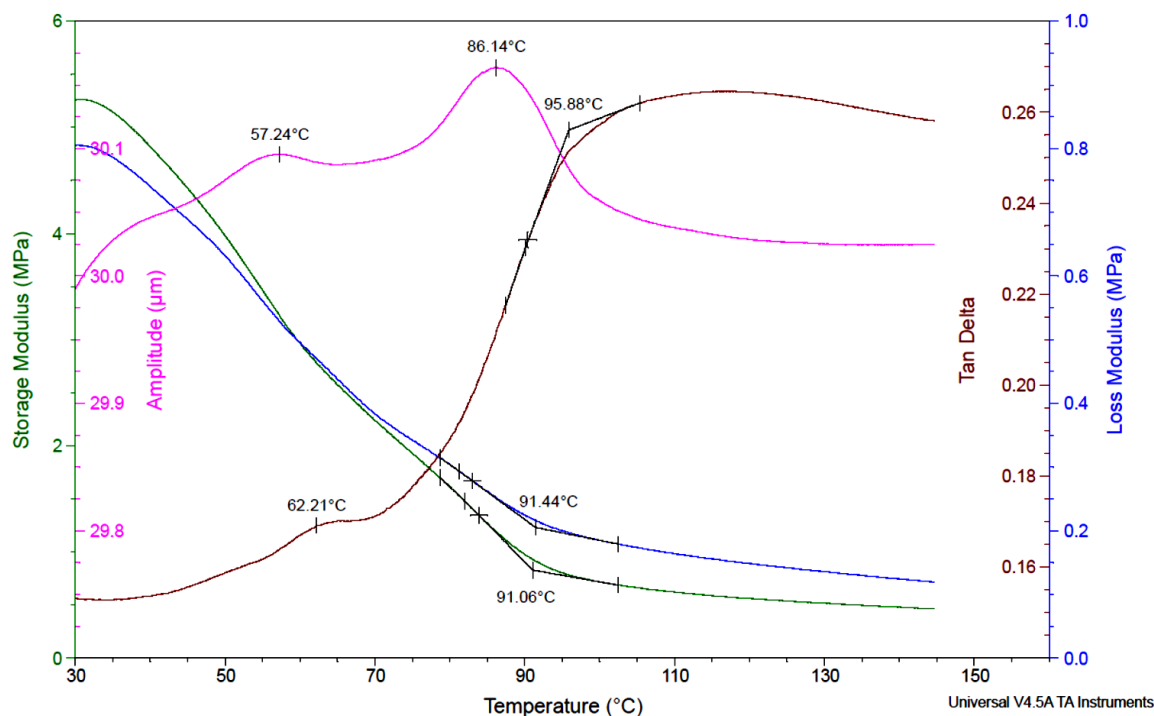
Obr. 41 DMA – jednoduše vetknutý nosník, cyklus chlazení, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 2

Na základě výsledků DMA cyklu chlazení v případě jednoduše vetknutého nosníku Obr. 41 lze předpokládat teplotu skelného přechodu - 89,52 °C dle odklonu elastického modulu od základní linie, teplotu - 72,01 °C určenou lokálním maximem ztrátového modulu a teplotu - 37,82 °C určenou dle ztrátového činitele také na základě lokálního maxima. Reakci doprovází změna amplitudy s největší výchylkou při teplotě - 40,44 °C.



Obr. 42 DMA – jednoduše vetknutý nosník, cyklus ohřevu, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 2

V případě DMA cyklu ohřevu při použití jednoduše vetknutého nosníku Obr. 42 lze s určitou mírou pravděpodobnosti určit teplotu skelného přechodu dle elastického modulu v oblasti s vychýlením signálu od základní linie při teplotě $-49,66\text{ °C}$, v případě ztrátového modulu při teplotě $-35,3\text{ °C}$ a $-10,13\text{ °C}$ určenou na základě lokálního maxima. Výsledek ztrátového činitele pro teplotu skelného přechodu projevujícím se lokálním maximem při teplotě $0,23\text{ °C}$ je doprovázen změnou v amplitudě. Možný výskyt teploty tavení lze uvažovat na základě změny ztrátového činitele projevující se při teplotě $67,45\text{ °C}$, který je podpořen změnou v amplitudě.

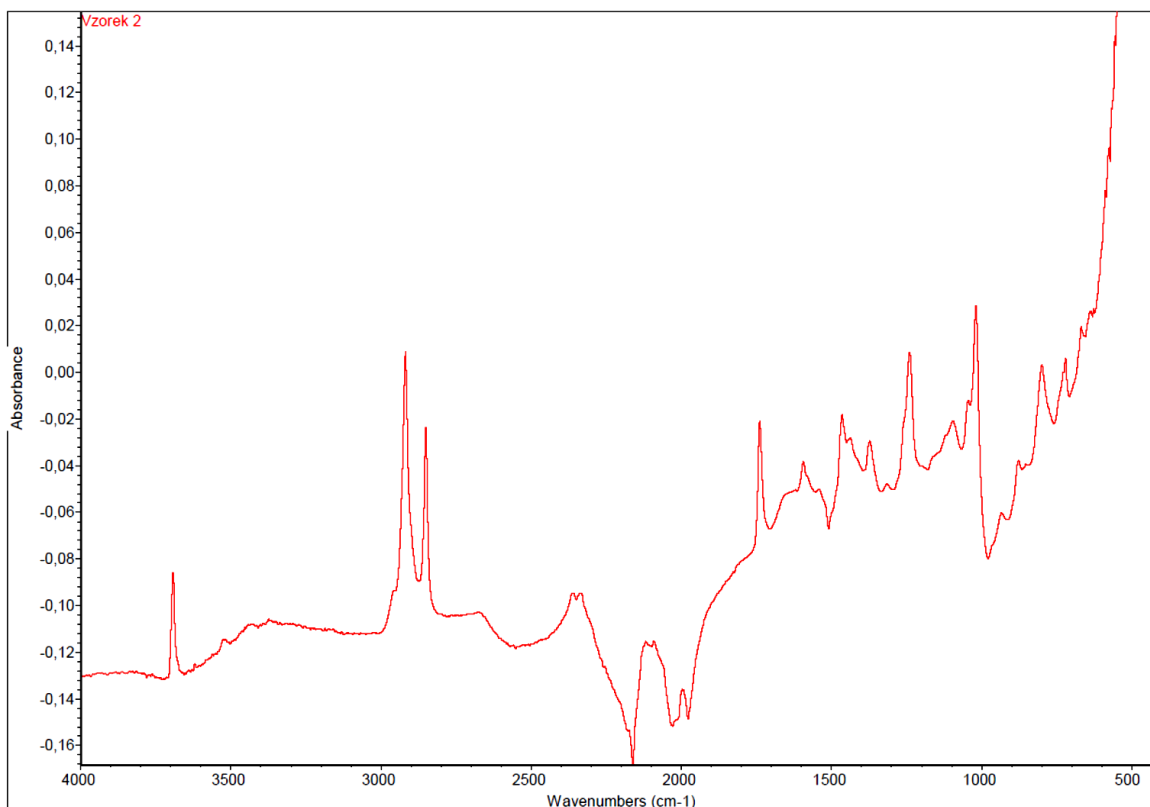


Obr. 43 DMA – kompresní kleštiny, cyklus ohřevu, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 2

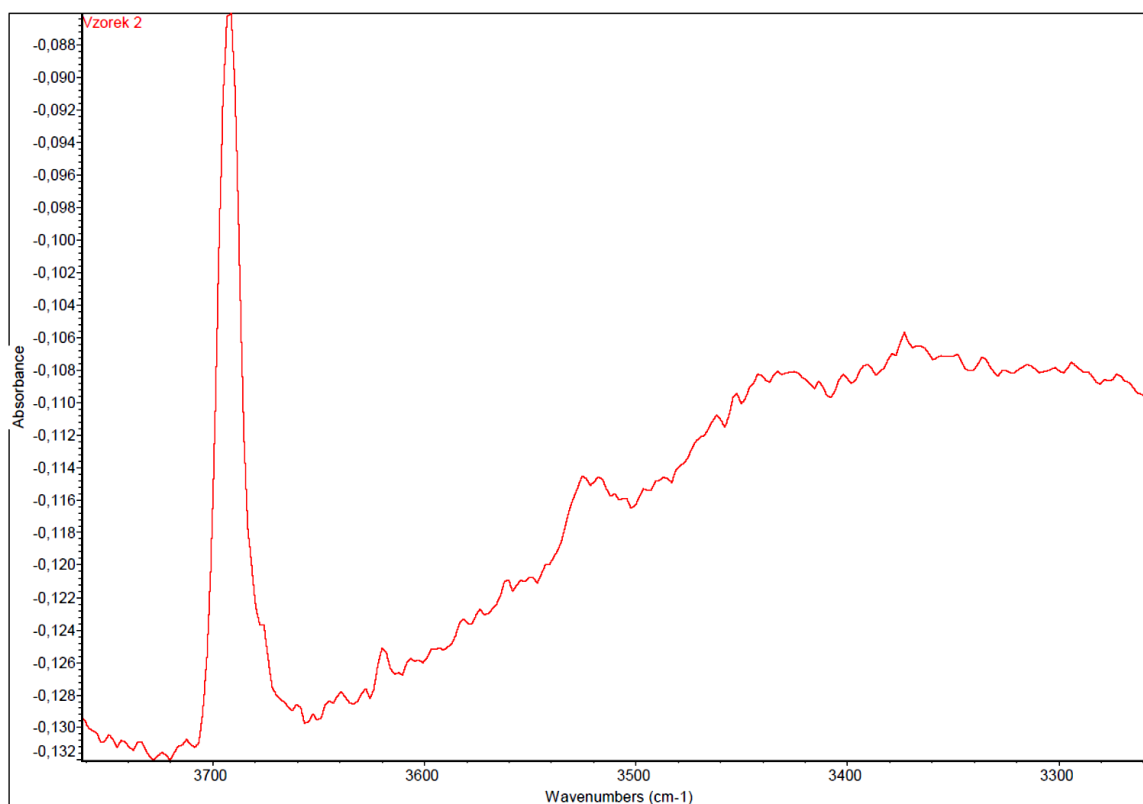
Při DMA analýze s kompresními kleštinami v průběhu ohřevu Obr. 43 lze pozorovat možnou teplotu tavení projevující se při teplotě 62,21 °C podpořenou změnou v amplitudě. K další reakci [DMA_A_Vzorek_2] dochází v podobě odklonu od základní linie elastického modulu při teplotě 91,06 °C, ztrátového modulu při 91,44 °C a ztrátového činitele při 95,88 °C doprovázené také změnou projevující se v amplitudě.

6.2.4 FTIR

Výsledky FTIR ATR pro vzorek 2 jsou obdobně jako v případě vzorku 1 posuzovány pro ověření některých dějů projevujících se v předchozích analýzách. Jsou také shodně získány ze třech náměrů pomocí jejich průměru.

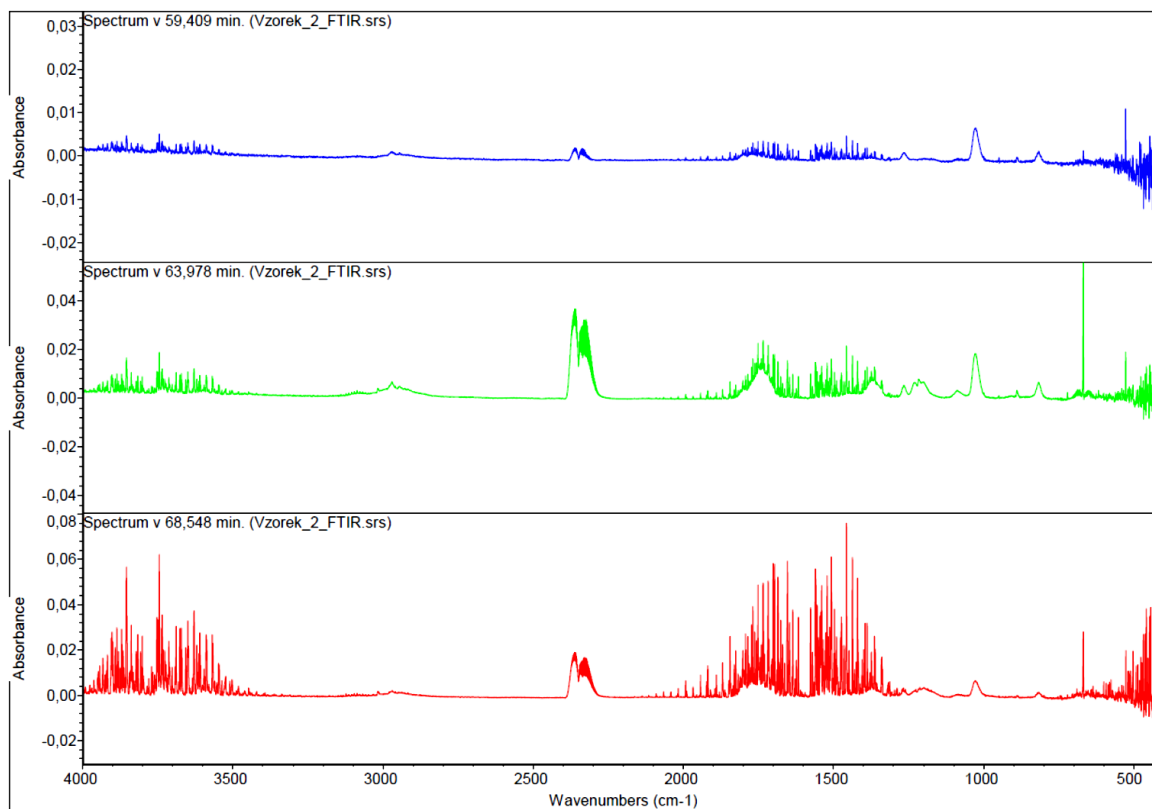


Obr. 44 FTIR ATR Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 2

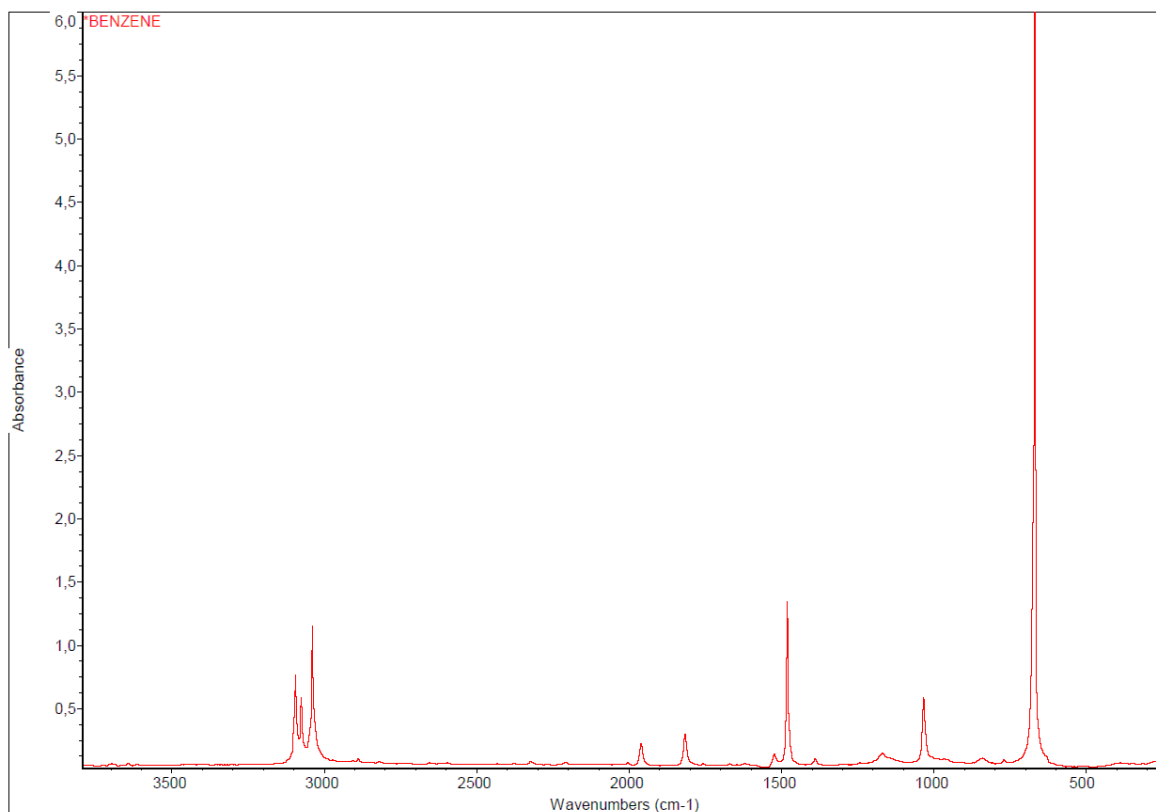


Obr. 45 FTIR ATR Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 2

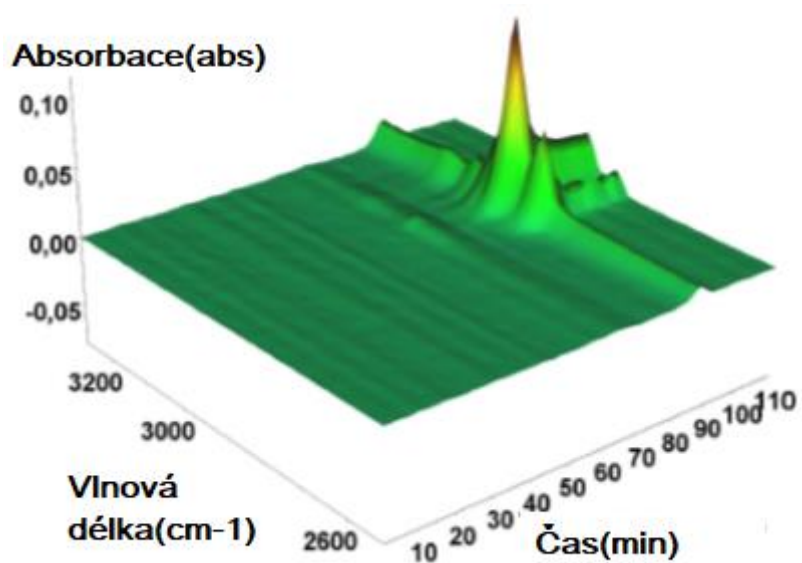
Dle Výsledků FTIR ATR v Obr. 44 a Obr. 45 lze určit charakteristickou oblast (o vlnové délce 3300 cm^{-1} až 3650 cm^{-1}) výskytu -OH skupiny [51] s nižší intenzitou v porovnání s vzorkem 1. Tato intenzita může být ovlivněna výskytem další charakteristické oblasti o vlnové délce 3650 cm^{-1} až 3720 cm^{-1} způsobené -OH skupinou dle literatury [56].



Obr. 46 FTIR analýza plynů Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 2



Obr. 47 FTIR plynů absorbance benzenu v závislosti na vlnové délce (převzato z [57])



Obr. 48 FTIR analýza plynů 3D Vzorek 2

Z výsledku FTIR plynů v Obr. 46 je patrná změna absorbance projevující se v podobě uvolňování vody dle [52] v porovnání s Obr. 32. Tato reakce zvyšuje svou intenzitu shodně s oblastí prvního hmotnostního úbytku dle STA analýzy v Obr. 40 (ději označeného [STA_A_Vzorek_2]). V tomto průběhu (Obr. 46) lze také detekovat shodné charakteristické

změny absorpance v porovnání s Obr. 47 odpovídající uvolňování benzenu [57]. Posledním významným projevem změny absorpance v Obr. 48 by dle literatury [18] (Obr. 34) mohlo být uvolňování chlorovodíku s maximem v 88 minutě (při 470 °C) odpovídající druhému hmotnostnímu úbytku (dle STA analýzy Obr. 40 děj [STA_B_Vzorek_2]). Je zde brán v úvahu posun reakcí v teplotě shodně jako u vzorku 1 dle literatury [43].

6.2.5 Porovnání jednotlivých výsledků měření v rámci vzorku 2

V případě analýzy vzorku 2 lze nalézt shodnost mezi měřeními pomocí DSC (Obr. 38, Obr. 39) a DMA (Obr. 41, Obr. 42) pro určení teploty skelného přechodu která se nachází v intervalu teplot - 59,18 °C až - 0,23 °C.

Dalším významným dějem [DSC_A_Vzorek_2] v intervalu teplot 3 °C až 60 °C dle výsledku DSC Obr. 38 a Obr. 39 by dle předpokladu shodně jako v případě vzorku 1 mohl být vliv aditivních složek [53]. Shodnost těchto reakcí lze uvažovat vzhledem výskytu pouze při prvním ohřevu, kdy se jedná o jedinou reakci, která se takto projevuje.

Teplota tavení by se dle výsledku DSC (Obr. 38) a DMA (Obr. 42, Obr. 43) měla vyskytovat v oblasti teplot 57,24 °C až 95,88 °C (dle analýzy DSC pro chlazení Obr. 39 by spodní hranice mohla odpovídat až teplotě 38 °C). Děj [DMA_B_Vzorek_2] vyskytující se pouze v případě DMA analýze ohřevu s kompresními kleštinami (Obr. 43) lze tedy také zahrnout jako možnou teplotu tavení.

Dle výsledků STA analýzy (Obr. 40) lze stanovit reakci [STA_A_Vzorek_2] zapříčiněnou retardérem hoření, s ohledem na maximum endotermního charakteru vrcholu tepelného toku projevujícím se při teplotě 371,29 °C a s ohledem na charakteristiky Obr. 35 a Obr. 36. Lze uvažovat reakci retardéru MTH [33]. Tvrzení lze podložit na základě FTIR ATR analýzy (Obr. 45) kdy charakteristika absorpance obsahuje významné oblasti shodně s literaturou [56] (Obr. 69) a mimo to výsledky také naznačují obsah ATH (Obr. 68) [51]. FTIR analýza plynu (Obr. 46) poukazuje v tomto intervalu na uvolnění vody dle literatury [52], což podporuje možný obsah zmíněných retardérů [33], [55].

Reakce [STA_B_Vzorek_2] projevující se nejvýraznějším poklesem hmotnosti (Obr. 40) by dle literatury [15] mohla být způsobena dekompozicí zejména hlavní složky polymerního materiálu. V tomto případě nelze na základě výsledků zcela jednoznačně určit, zda je, či není tato exotermní reakce potlačena kupříkladu vytvořením vrstvy popela na povrchu. Z výsledků v oblasti této dekompozice lze na základě FTIR plynů (Obr. 48) usuzovat, že uvolněný chlorovodík je dle literatury [18] zapříčiněn rozkladem PVC jakožto hlavní složky polymerního materiálu. Toto tvrzení lze podložit také na základě

charakteristického uvolnění benzenu (Obr. 46) v oblasti prvního hmotnostního úbytku (ději [STA_A_Vzorek_2]) dle literatury [17], [19].

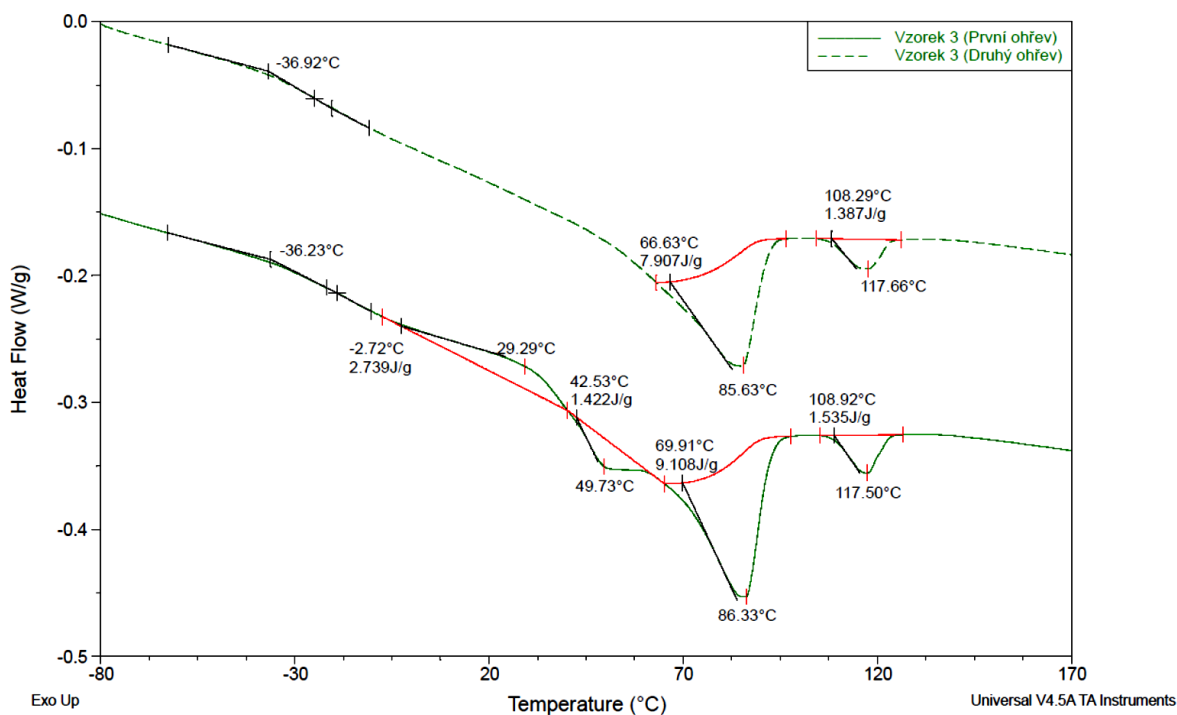
Zbývající složky na základě provedené STA analýzy (Obr. 40) pak odpovídají 29,62 % původní hmotnosti.

6.3 Vzorek 3.

V případě vzorku 3 jsou detailněji popisovány zejména děje, které se svým charakterem liší v porovnání se vzorky 1 a 2.

6.3.1 DSC

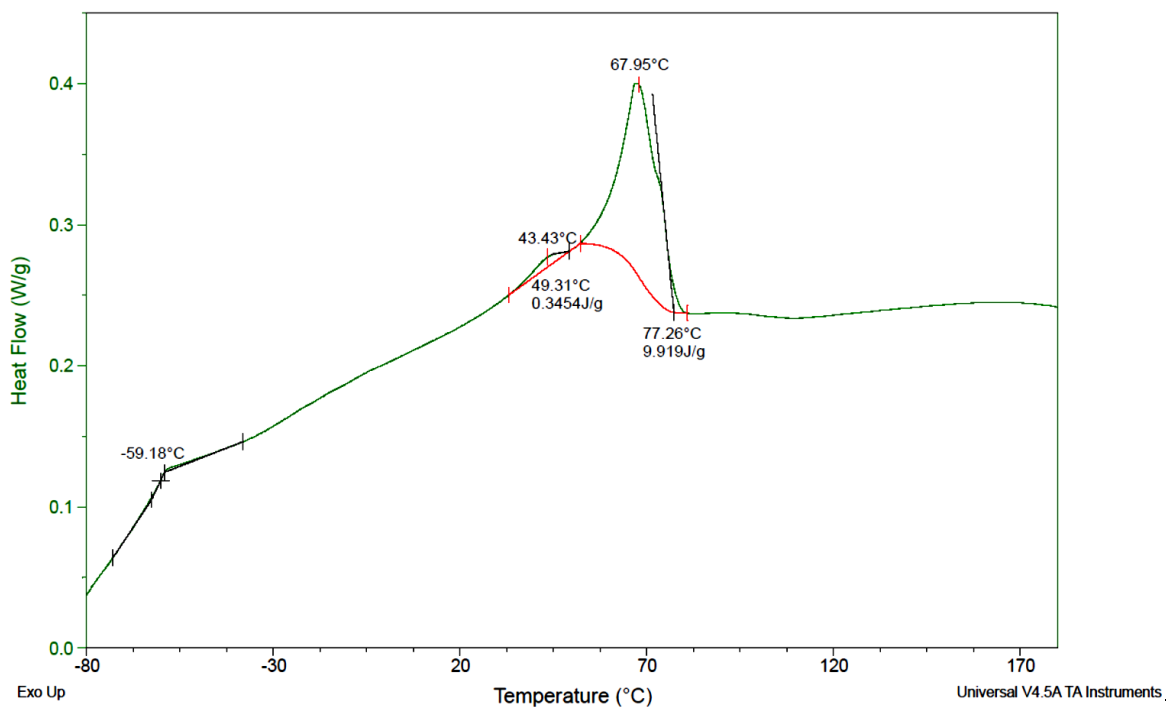
Rozdělení jednotlivých cyklů na samostatné obrázky je zachováno stejně jako v případě vzorku 1 a 2.



Obr. 49 DSC – závislost tepelného toku na teplotě v průběhu ohřevu (Offset pro druhý ohřev + 0,15)
Vzorek 3 (první a druhý cyklus ohřevu)

V případě vzorku 3 lze určit teplotu skelného přechodu na základě DSC analýzy v průběhu ohřevu Obr. 49 projevující se změnou tepelného toku při teplotě $-36,23$ °C při prvním ohřevu a $-36,92$ °C při druhém ohřevu. Děj [DSC_A_Vzorek_3] se vyskytuje pouze v případě prvního ohřevu v oblasti teplot -3 °C až 65 °C. Oblast tavení nelze na základě analýzy DSC zcela jednoznačně určit, z důvodu výskytu dvou dějů v potenciální teplotní oblasti tavení. Jednou z možností by mohla být oblast [DSC_B_Vzorek_3] s lokálním maximem v prvním ohřevu při teplotě $86,33$ °C a teplotou $85,63$ °C při druhém ohřevu.

Druhou možností by mohl být děj [DSC_C_Vzorek_3] v intervalu s lokálním maximem tepelného toku při téměř shodné teplotě 117,5 (117,66) °C pro oba ohřevy.

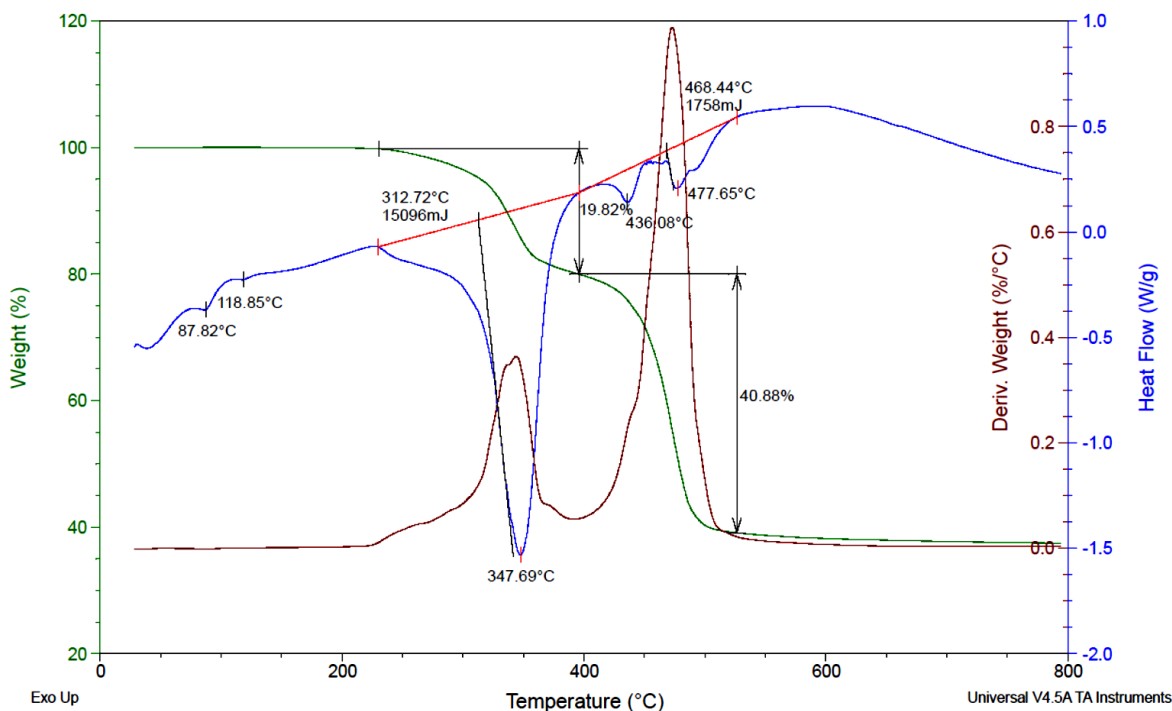


Obr. 50 DSC – závislost tepelného toku na teplotě v průběhu chlazení Vzorek 3

Na základě výsledku analýzy DSC pro chlazení Obr. 50 lze určit teplotu skelného přechodu v oblasti projevující se změnou tepelného toku v okolí teploty -59,18 °C. Výskyt děje [DSC_A_Vzorek_3] lze zaznamenat v oblasti teplot 33 °C až 49 °C. Děj [DSC_B_Vzorek_3] se projevuje změnou tepelného toku s lokálním maximem při teplotě 67,95 °C. Děj [DSC_C_Vzorek_3] se při chlazení neprojevuje změnou tepelného toku.

6.3.2 STA

Vyhodnocení STA analýzy vzorku 3 je provedeno obdobně jako v případě vzorků 1 a 2.

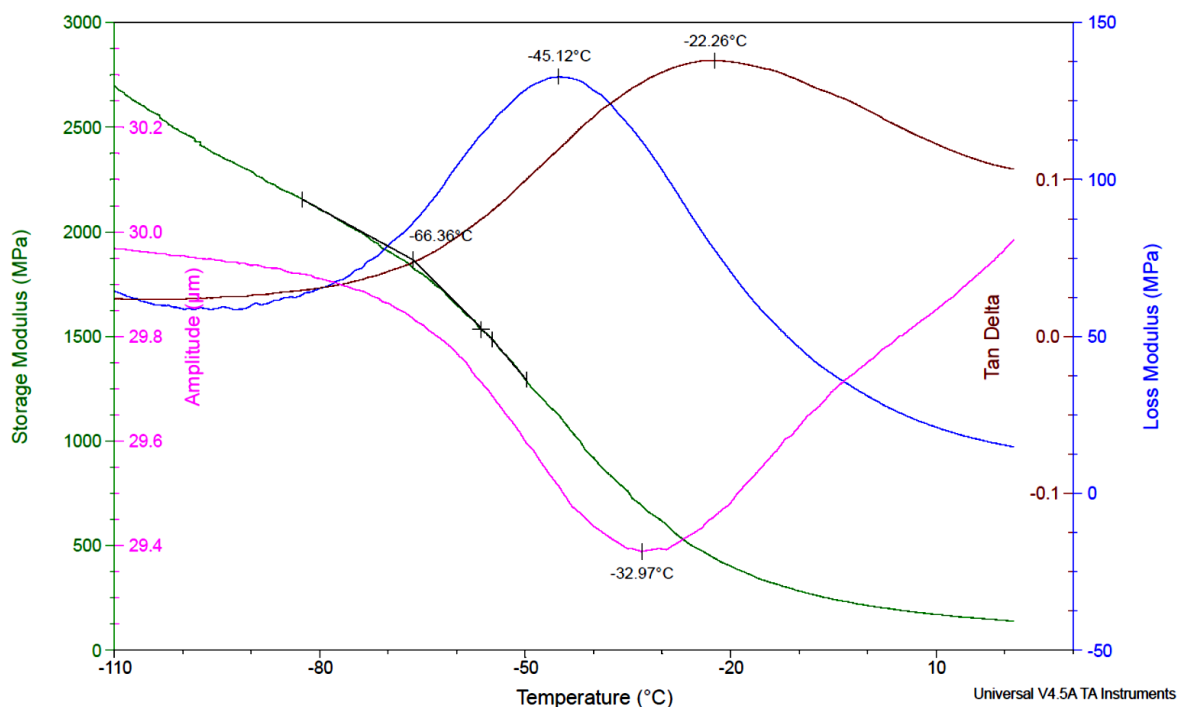


Obr. 51 STA – závislost procentuálního poklesu hmotnosti a tepelného toku v závislosti na teplotě
Vzorek 3

Z výsledků STA analýzy Obr. 51 lze získat na základě změn tepelného toku informaci o projevu dějů [DSC_B_Vzorek_3] (při teplotě 87,82 °C) a [DSC_C_Vzorek_3] (při teplotě 118,85 °C) získaných z DSC analýzy (Obr. 49). V rámci vyhodnocení poklesu hmotnosti v průběhu ohřevu lze definovat dva významné poklesy. K prvnímu poklesu [STA_A_Vzorek_3] o velikost 19,82 % původní hmotnosti dochází v intervalu teplot 230 °C až 400 °C a je doprovázen endotermním charakterem průběhu tepelného toku o energii 15096 mJ s pozvolným nárůstem do teploty 310 °C kdy následně dochází k výraznější změně. Nejobjemnější pokles hmotnosti děj [STA_B_Vzorek_3] o 40,88 % původní hmotnosti se projevuje v rozmezí teplot 400 °C až 530 °C a je doprovázen endotermním charakterem s energií 1758 mJ.

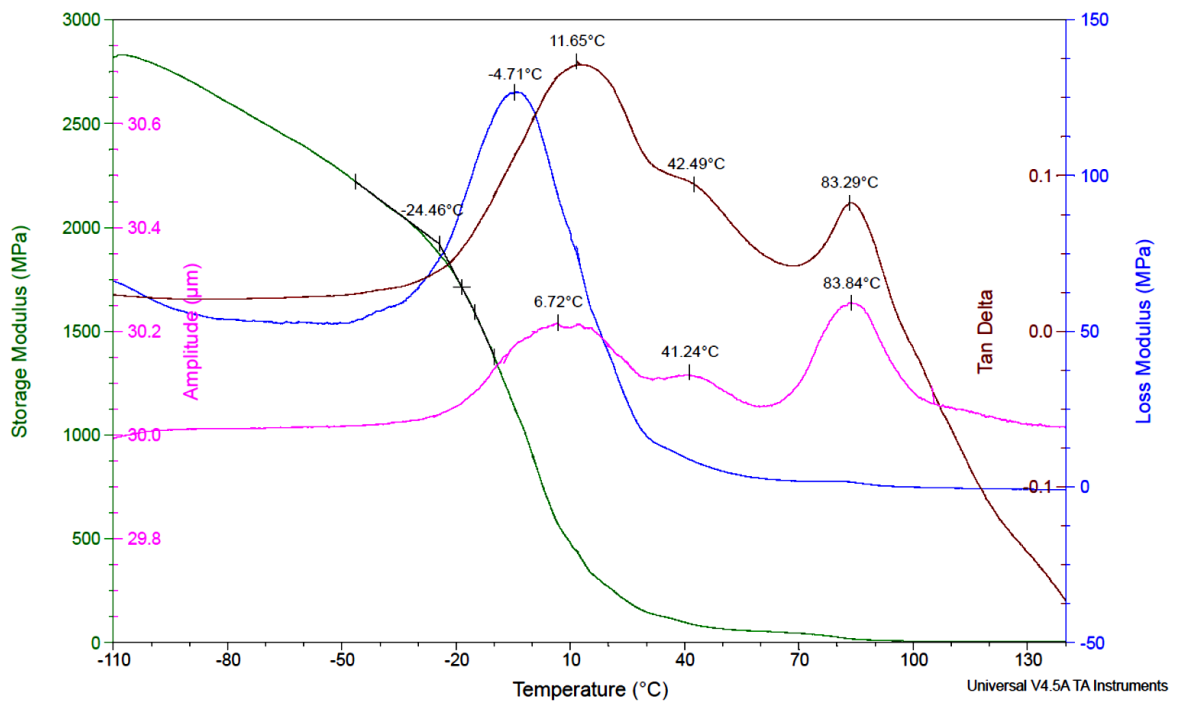
6.3.3 DMA

Výsledky DMA analýzy vzorku 3 jsou prezentovány obdobně jako v případě analýzy vzorků 1 a 2.



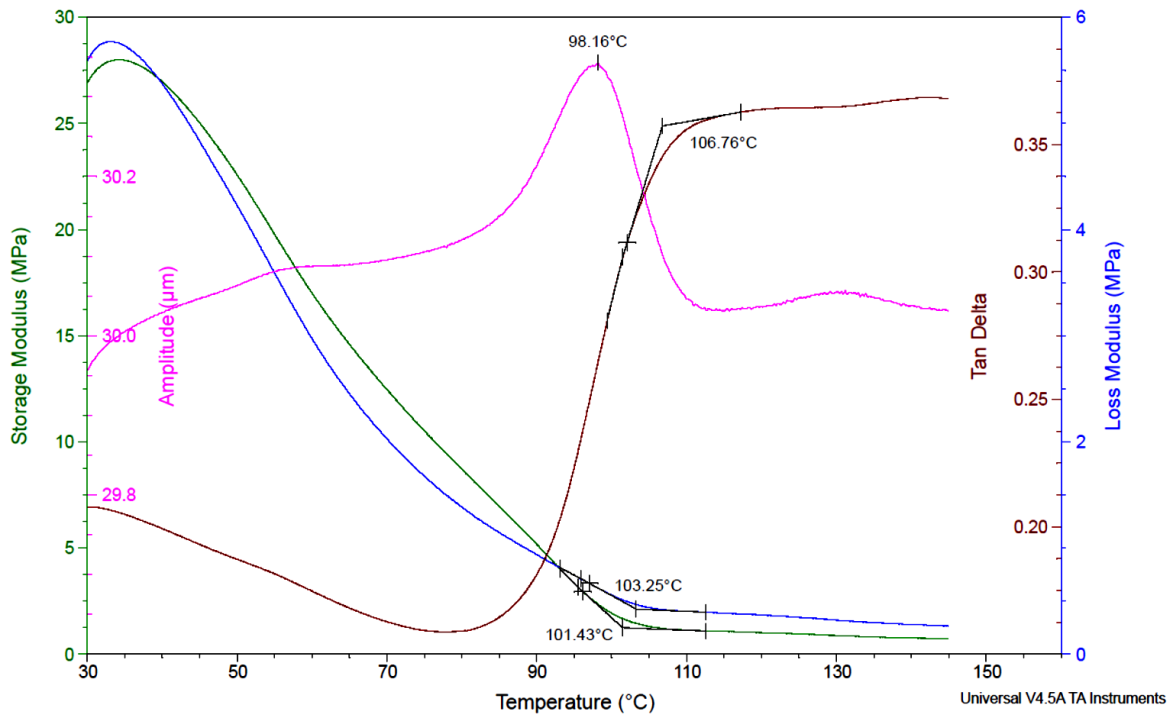
Obr. 52 DMA – jednoduše vetknutý nosník, cyklus chlazení, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 3

V případě DMA analýzy cyklu chlazení Obr. 52 lze určit teplotu skelného přechodu na základě odklonu průběhu elastického modulu od základní linie při teplotě $-66,36\text{ °C}$, V případě ztrátového modulu při teplotě $-45,12\text{ °C}$ určeno na základě lokálního maxima a stejně tak v případě ztrátového činitele při teplotě $-22,26\text{ °C}$. Tento děj je doprovázen změnou projevující se v amplitudě.



Obr. 53 DMA – jednoduše vetknutý nosník, cyklus ohřevu, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 3

Při vyhodnocení výsledků DMA cyklu ohřevu Obr. 53 lze na základě odklonění průběhu signálu elastického modulu při teplotě $-24,46\text{ °C}$, lokálního maxima ztrátového modulu při teplotě $-4,71\text{ °C}$ a ztrátového činitele při teplotě $11,65\text{ °C}$ předpokládat možnou teplotu skelného přechodu. Dalším významným dějem [DMA_A_Vzorek_3] lze popsat interval s hodnotou lokálního maxima ztrátového činitele při teplotě $42,49\text{ °C}$. Jako poslední lze definovat změnu [DMA_B_Vzorek_3] projevující se při teplotě $83,29\text{ °C}$, se kterou souvisí změna v průběhu amplitudy.

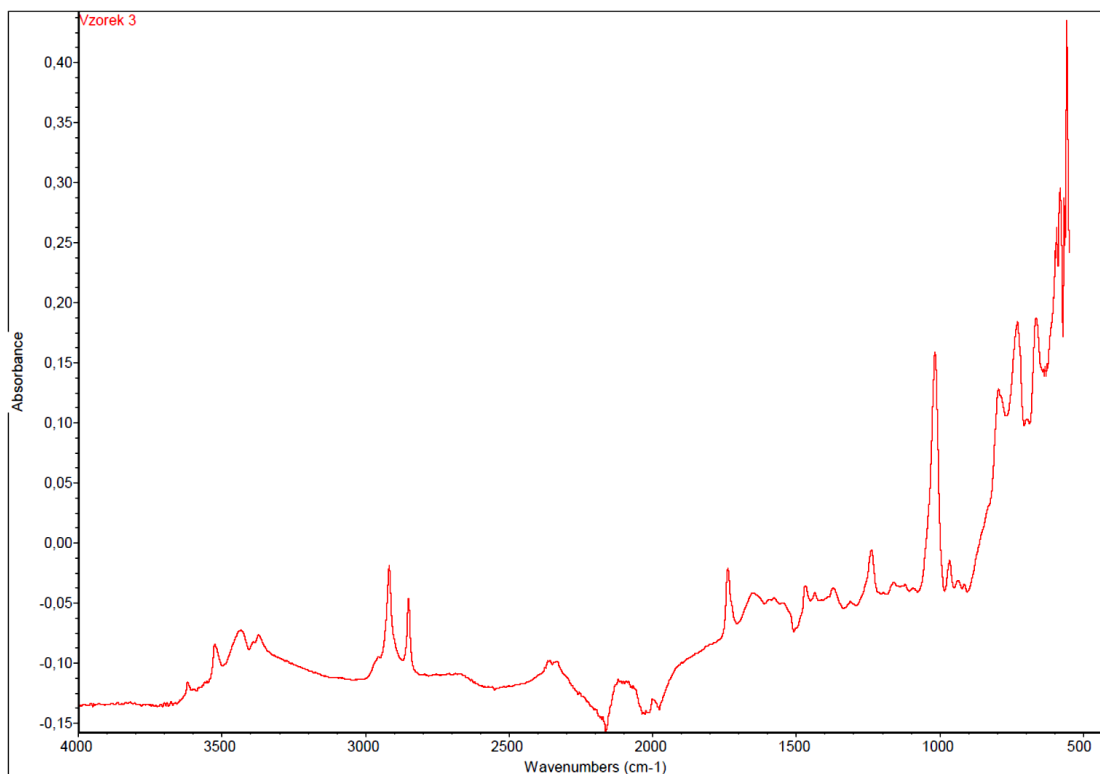


Obr. 54 DMA – kompresní kleštiny, cyklus ohřevu, závislost elastického, ztrátového modulu a ztrátového činitele na teplotě Vzorek 3

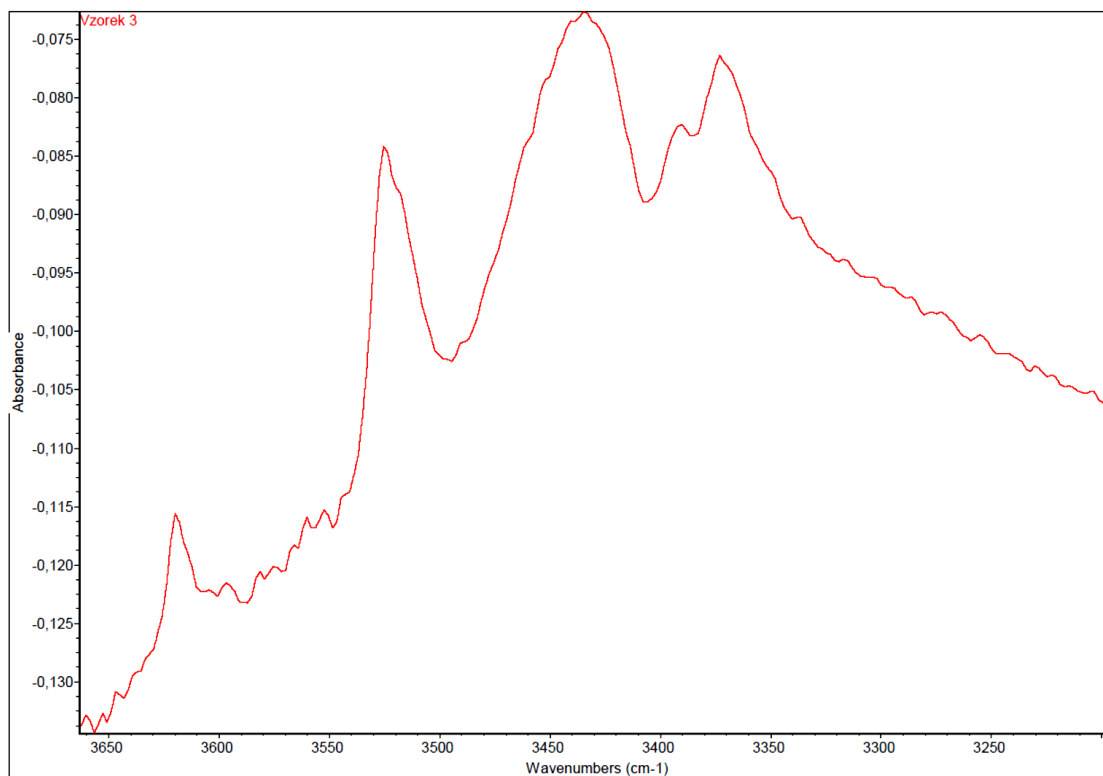
Na základě DMA analýzy pro kompresní kleštiny Obr. 54 lze definovat děj [DMA_C_Vzorek_3] který lze určit na základě změny průběhu signálu od základní linie v případě elastického modulu při teplotě 101,43 °C, ze ztrátového modulu při teplotě 103,25 °C a na základě ztrátového činitele při teplotě 106,76 °C. Tento děj je charakteristický změnou signálu projevující se v amplitudě.

6.3.4 FTIR

Výsledky FTIR ATR vzorku 3 jsou uvedeny jako u předchozích vzorků pro ověření některých dějů projevujících se v předchozích analýzách. Jedná se průměr získaný ze třech náměrů.

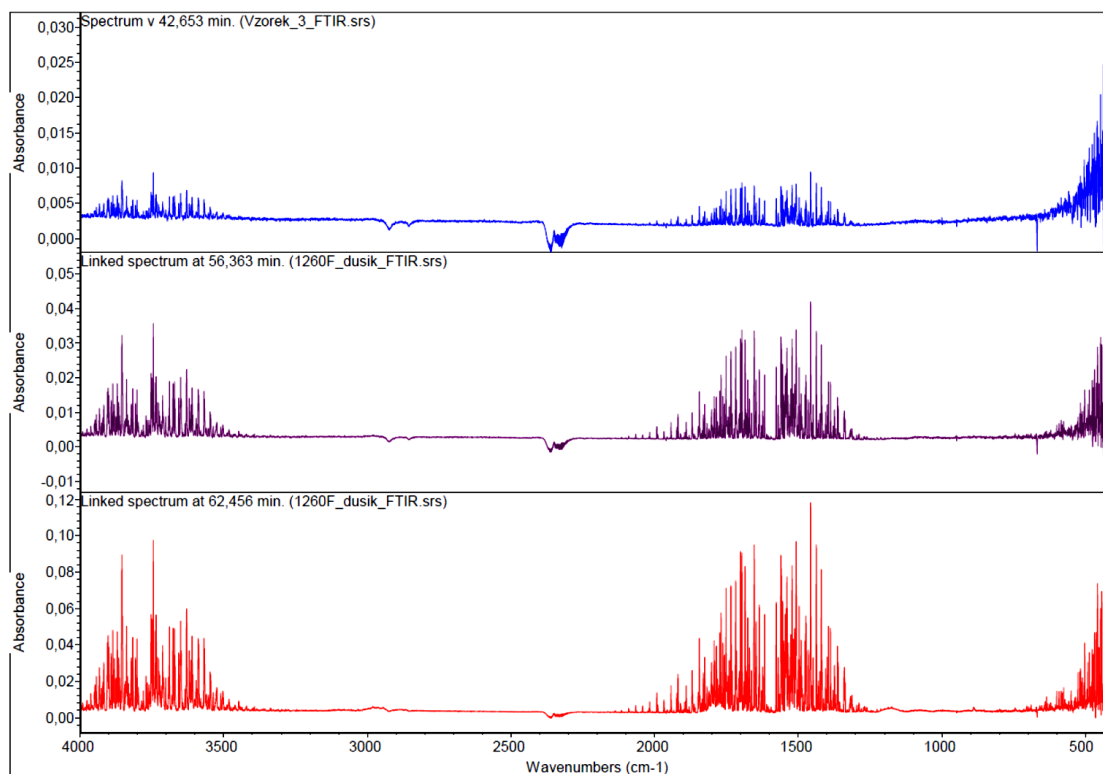


Obr. 55 FTIR ATR Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 3

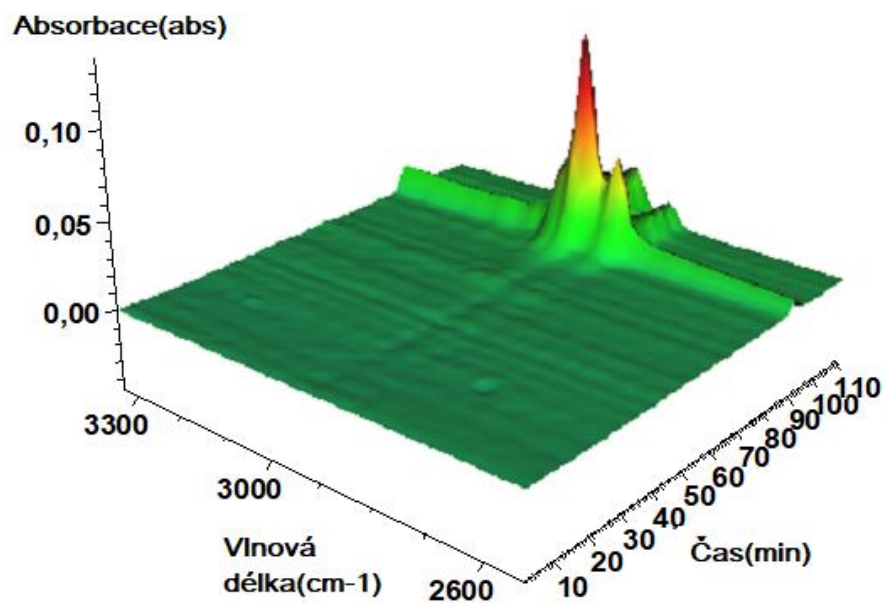


Obr. 56 FTIR ATR Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 3

Výsledky FTIR ATR v Obr. 55 a Obr. 56 reprezentují oblast shodně se vzorkem 1 (oblast o vlnové délce 3300 cm^{-1} až 3650 cm^{-1}) předpokládaného výskytu -OH skupiny dle literatury [51].



Obr. 57 FTIR analýza plynů Závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 3



Obr. 58 FTIR analýza plynů 3D Vzorek 3

Na základě výsledku analýzy FTIR plynů Obr. 57 je patrná změna absorbance shodně jako v případě vzorku 1 a 2 v oblasti vlnové délky shodující se s literaturou [52] odpovídající

uvolňování vody v porovnání s Obr. 32 s nárustem intenzity v čase odpovídající prvnímu hmotnostnímu úbytku (dle STA analýzy Obr. 51 ději [STA_A_Vzorek_3]).

Další významnou změnou absorbance v Obr. 58 se projevuje chlorovodík na základě porovnání s literaturou [18] (Obr. 34) který nabývá maximální intenzity v 90 min (při 480 °C) odpovídající druhému hmotnostnímu úbytku Obr. 51 (ději [STA_B_Vzorek_3]) dle STA analýzy. Shodně se vzorky 1 a 2 je brán v potaz posun reakcí v teplotě z důvodu rozdílné rychlosti nárustu teploty dle literatury [43].

6.3.5 Porovnání jednotlivých výsledků měření v rámci vzorku 3

Výsledky analýzy DSC (Obr. 49 a Obr. 50) a DMA (Obr. 52 a Obr. 53) vzorku 3 poukazující shodně na oblast teploty skelného přechodu projevující se v rozmezí teplot -66,36 °C až 11,65 °C.

Děj [DSC_A_Vzorek_3] projevující se dle DSC (Obr. 49, Obr. 50) a děj [DMA_A_Vzorek_3] dle DMA analýzy (Obr. 53) lze s určitou mírou pravděpodobnosti charakterizovat jako uvolňování aditivních složek přidávaných v průběhu výroby [53]. Jejich chování z hlediska opakovaného ohřevu (Obr. 49) je obdobné jako v případě vzorku 1 a 2.

S přihlédnutím k výsledkům DMA (Obr. 53) lze určit teplotu tavení (děj označený jako [DMA_B_Vzorek_3]), která nebyla jednoznačná v případě výsledků DSC (Obr. 49) a lze se tedy přiklonit k ději označenému [DSC_B_Vzorek_3] jakožto potenciálnímu projevu tavení.

Děj [DSC_C_Vzorek_3] uvažovaný jakožto možnou teplotu tavení (Obr. 49) lze vyloučit s ohledem na výsledky DSC pro chlazení (Obr. 50) kdy v předpokládané oblasti teplot nedochází k žádnému charakteristickému projevu. Výsledek DMA (Obr. 28) popisovaný jako [DMA_C_Vzorek_3] by dle předpokladu mohl mít spojitost s dějem [DSC_C_Vzorek_3], nicméně toto tvrzení nelze zcela jednoznačně ověřit.

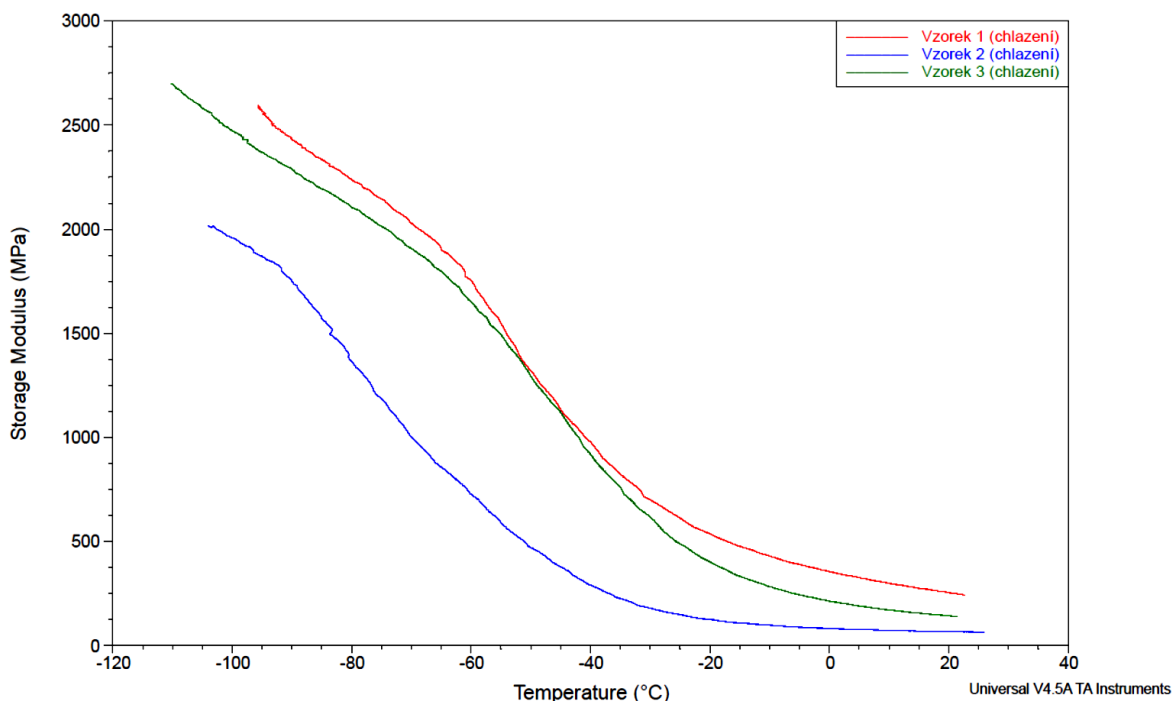
Na základě výsledků STA analýzy (Obr. 51) lze děj [STA_A_Vzorek_3] projevující se poklesem hmotnosti endotermního charakteru tepelného toku se při teplotě 347,69 °C označit jako možnou modifikovanou formu ATH [32] či jiný typ retardéru (zde by bylo možné uvažovat také reakci retardéru MTH [33]). Dle výsledků FTIR ATR analýzy (Obr. 56) lze potvrdit předpoklad obsahu ATH (Obr. 68) při porovnání literaturou [51]. Výsledky pro obsah MTH neprokázaly shodu dle literatury [56]. Z výsledku FTIR plynů (Obr. 57) lze podpořit tvrzení obsahu ATH na základě uvolňování vody [55].

Dle STA analýzy lze při posouzení nejobjemnějšího poklesu hmotnosti (Obr. 51) předpokládat rozklad hlavní složky polymerního materiálu [15] (Obr. 37). Reakce je doprovázena endotermním charakterem tepelného toku, která by mohla být zapříčiněna jako u předchozích vzorků vrstvou popela vytvořenou na povrchu polymerní složky [33]. FTIR analýza plynů (Obr. 58) poukazuje na hlavní složku polymerního materiálu tvořenou PVC na základě detekovaného chlorovodíku v oblasti právě její dekompozice [18]. Toto tvrzení stejně jako v případě vzorku 1 vyvrací absence uvolnění benzenu (Obr. 57) v průběhu prvního hmotnostního poklesu (ději [STA_A_Vzorek_3]) [17], [19] a nelze tedy jednoznačně stanovit typ použitého polymeru.

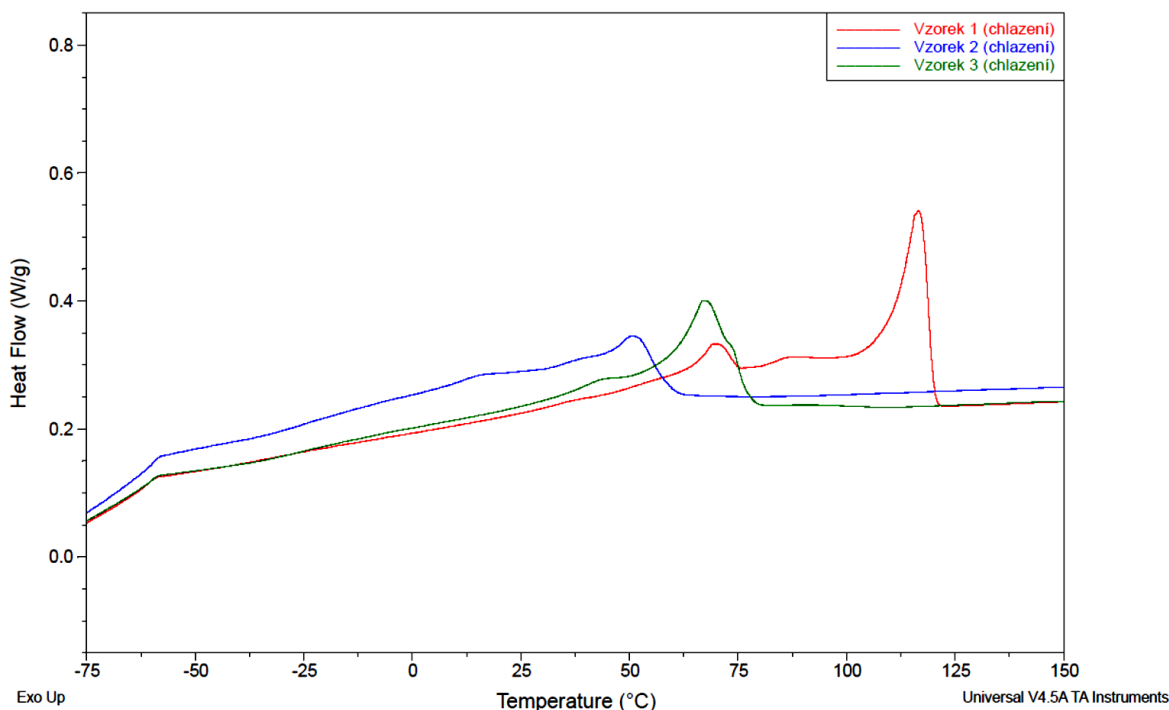
Zbytkové množství po dekompozici 37,46 % (na základě STA analýzy Obr. 51) by mohlo odpovídat předpokladům [15], [32], [55] zejména zbytkovým složkám retardéru hoření.

6.4 Celkové porovnání měření jednotlivých vzorů

Celkové porovnání výsledků je zde zahrnuto zejména pro možnost posouzení rozdílných vlastností jednotlivých vzorků testovaných kabelových izolací. Pro přehlednost jsou zde vynechány některé sledované parametry, které byly detailně popisovány během analýz jednotlivých vzorků.



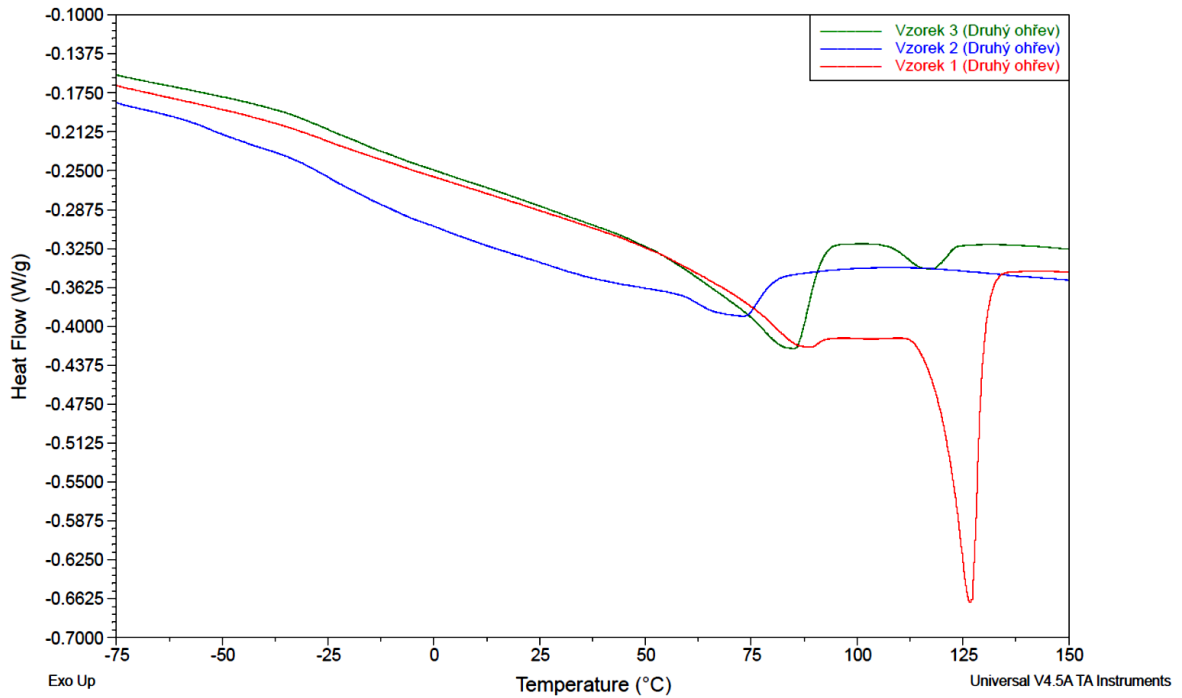
Obr. 59 DMA – jednoduše vetknutý nosník, cyklus chlazení, závislost elastického modulu na teplotě Vzorek 1, 2 a 3



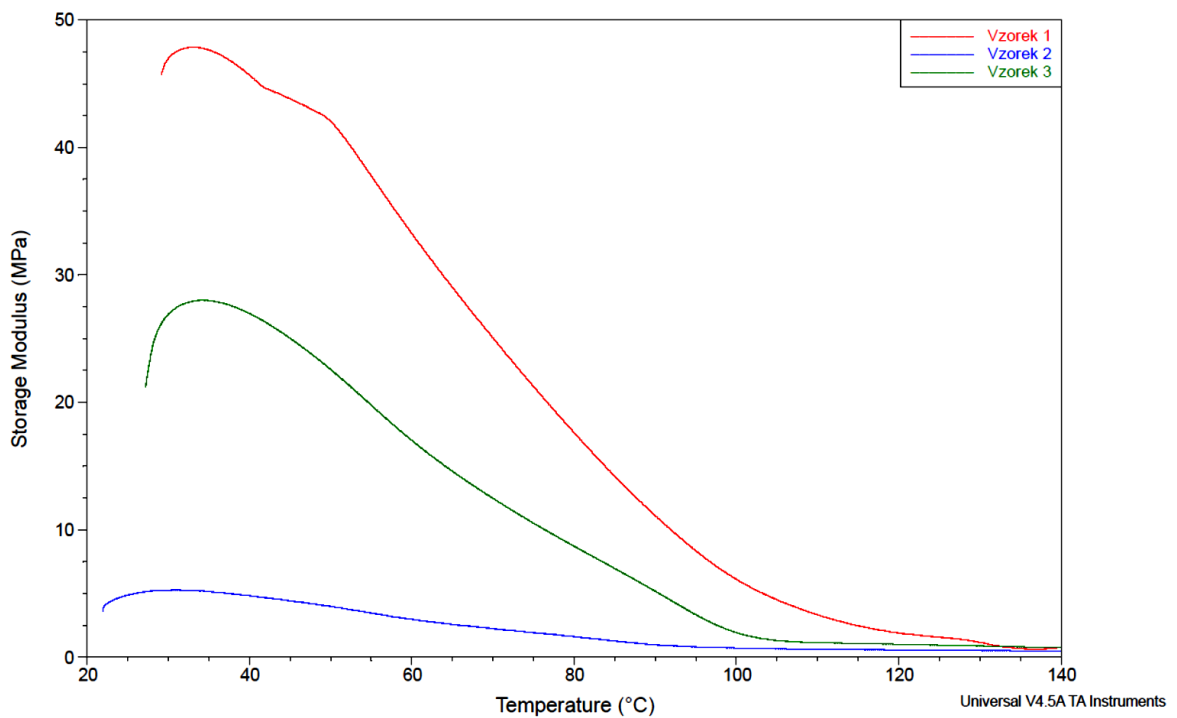
Obr. 60 DSC – závislost tepelného toku na teplotě v průběhu chlazení Vzorek 1, 2 a 3

Při posouzení jednotlivých kabelových izolací lze na základě teplotních intervalů skelného přechodu označit vzorek 2 jako nejvhodnější z hlediska odolnosti vůči vnějšímu mechanickému namáhání (použitelnosti) při nízkých teplotách (zvyšuje svou pevnost, křehne) určených za základě výsledků DMA (Obr. 59) pro jednoduše vetknutý nosník. Výsledky DSC (Obr. 60) toto tvrzení jednoznačně nepotvrzují, nicméně výsledky DMA analýzy lze brát s ohledem na určení mechanických vlastností za relevantnější.

DMA analýza (Obr. 59) dále poukazuje na další odlišné mechanické vlastnosti vzorku 2, kdy hodnota elastického modulu je při záporných teplotách nižší o 500 MPa. Lze tedy usuzovat nižší pevnost kabelové izolace v porovnání se vzorky 1 a 2 (které vykazují velmi obdobné vlastnosti).



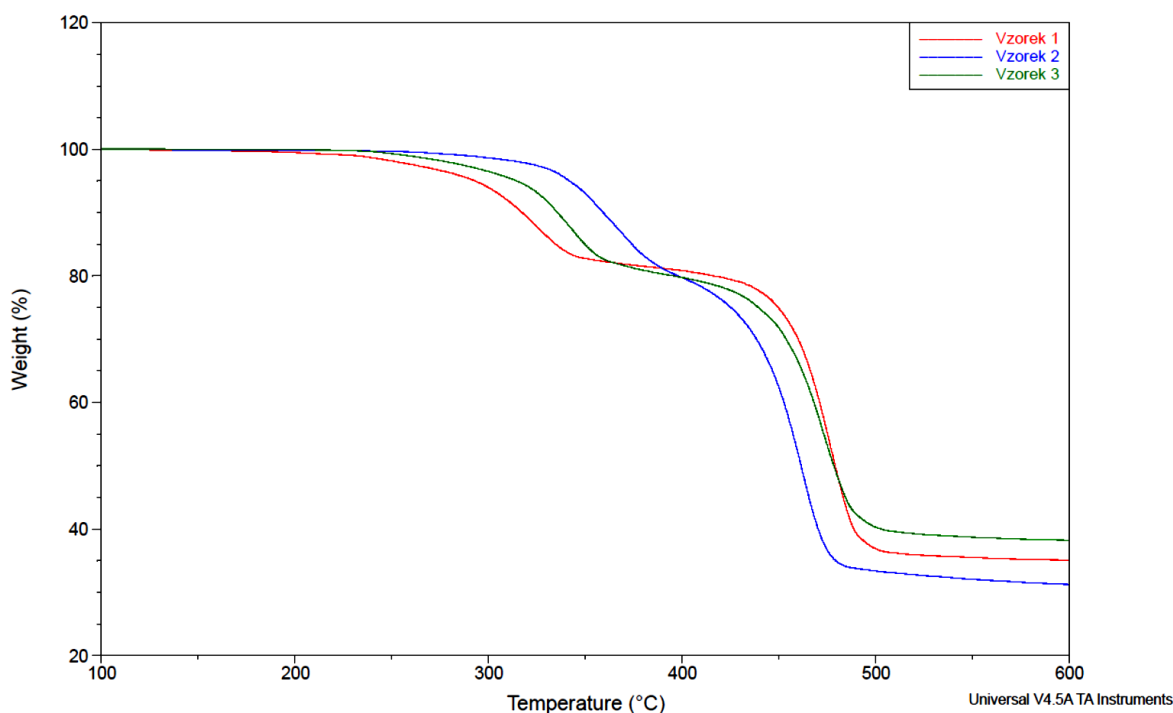
Obr. 61 DSC – závislost tepelného toku na teplotě v průběhu ohřevu Vzorek 1, 2 a 3 (druhý cyklus ohřevu)



Obr. 62 DMA – kompresní kleštiny, cyklus ohřevu, závislost elastického modulu na teplotě Vzorek 1, 2 a 3

V případě maximální použitelnosti z hlediska teplotní stability lze charakterizovat izolaci vzorku 1 jako nejvhodnější, vzhledem k nejvyšší teplotě tavení v porovnání se zbývajícím

vzorky na základě DSC analýzy (Obr. 61). Tvrzení lze podložit na základě provedené DMA analýzy (Obr. 62). V oblasti pokojových teplot jsou výrazné rozdíly z hlediska pevnosti jednotlivých vzorků. Diference mezi vzorkem 1 a 2 (Obr. 62) při teplotě 30 °C je více než devítinásobná, což vede k velmi odlišným vlastnostem a možnostem použití. Tomu odpovídá i tuhost izolací dodaných kabelů. Stabilita vzorku 1 (Obr. 62) z hlediska pevnosti dosahuje obdobných hodnot až při teplotě nad 100 °C.

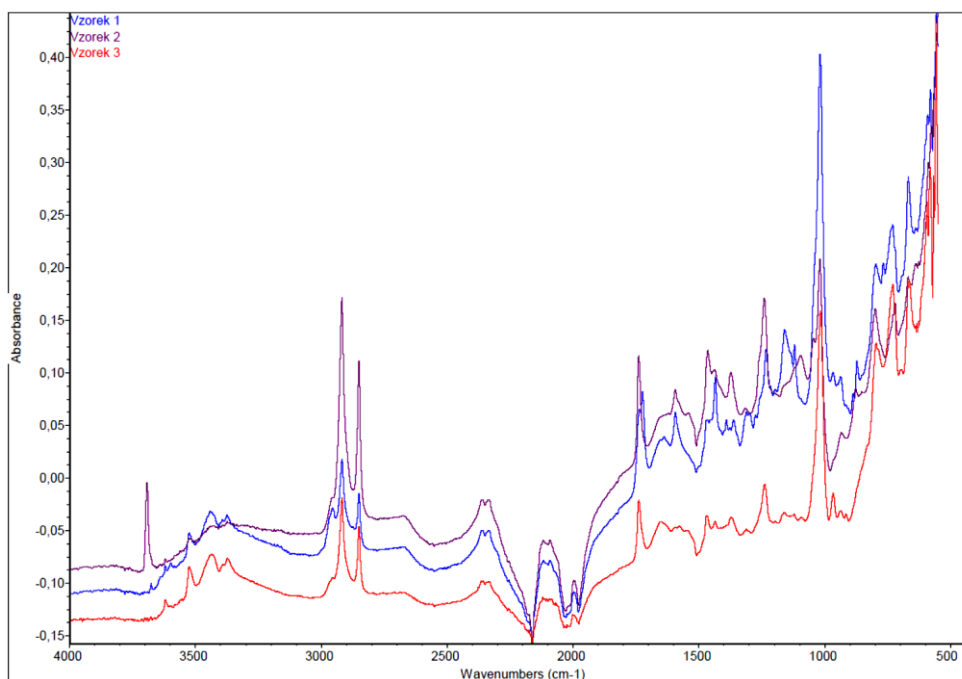


Obr. 63 STA – závislost procentuálního poklesu hmotnosti v závislosti na teplotě Vzorek 1, 2 a 3

S ohledem na teplotu dekompozice (Obr. 63) lze posuzovat materiál vzorku 2 jako nejstabilnější. Tato stabilita je s největší pravděpodobností zapříčiněna kombinací zmíněných dvou typů (ATH a MTH) retardérů. Při porovnání zbytkového množství po dekompozici vlastní složky polymerního materiálu je zajímavá nejnižší hodnota zbytkové hmotnosti právě v případě vzorku 2. S ohledem na výsledky by očekávaný předpoklad měl být vyšší.

Při porovnání vzorků 1 a 3 vykazuje vzorek 3 lepší teplotní stabilitu, což odpovídá dle předpokladu většímu zbytkovému množství po dekompozici (zapříčiněnému v obou případech zřejmě ATH retardérem).

Jakožto vhodná metoda pro vyhodnocení obsahu retardační složky a posouzení teplotní stability se osvědčila STA analýza.



Obr. 64 FTIR ATR závislost absorbance na vlnové délce Vzorek 1, 2 a 3

Pro vyspecifikování použitého retardéru byla doplněna vhodně FTIR analýza, na základě které bylo možné určit předpokládaný typ retardéru a také hlavní složku polymerního materiálu. FTIR ATR (Obr. 64) poukázala na výskyt -OH skupiny (v oblasti vlnové délky 3300 cm^{-1} až 3650 cm^{-1}) v případě všech vzorků odpovídající retardéru ATH. V případě vzorku 2 se v této oblasti ještě vyskytuje lokální maximum (-OH skupiny) charakteristické pro MTH retardér. FTIR analýza plynu potvrdila v případě všech vzorků uvolňování vodních par v oblasti reakce retardérů, které by odpovídaly právě ATH a MTH.

Posouzení hlavní složky polymerního materiálu je ve všech případech velmi obtížné s ohledem na použití aditivních přísad, které ovlivňují charakteristická chování jednotlivých polymerů (zejména teploty tavení a dekompozice). Metody termických analýz neprokázaly jednoznačné určení hlavní složky polymerního materiálu, nicméně se osvědčily pro detekci aditivních složek (zejména DSC analýza rozdílem tepelného toku mezi prvním a druhým ohřevem). Dle rozboru FTIR analýzy plynů lze detekovat při předpokládané dekompozici hlavní složky polymerního materiálu uvolňování chlorovodíku, který poukazuje na to, že by se mohlo ve všech případech jednat o izolaci tvořenou PVC, nicméně k uvolnění by mělo docházet již při nižších teplotách. To lze odůvodnit právě reakcí retardéru, který vlivem uvolnění vodních par zchlazuje povrch izolace a zamezuje této reakci. Nicméně vzorky 1 a 2 nepoukazují na uvolnění benzenu dle teoretických předpokladů a lze tedy uvažovat, že se jedná o jiný typ hlavní složky polymerního materiálu. V případě vzorku 2 všechny předpoklady nasvědčují, že se skutečně jedná o PVC.

Zhodnocení a závěr

Práce poskytuje ucelený pohled na hodnocení vlivu retardérů hoření na vlastnosti kabelových izolací v případě požáru. První část práce vymezuje základní používané polymerní materiály a retardéry hoření, které následně uvádí do kontextu. Druhá část popisuje návrh experimentů pro ověření teoretických předpokladů, které byly přiblíženy v první části této práce, jejich realizaci a ucelený pohled na získané výsledky, na základě nichž jsou vytvořeny patřičné závěry.

Představení polymerních materiálů a jejich rozdělení uvádí rozdílné vlastnosti a příčiny právě těchto odlišností. Výčet používaných polymerních materiálů dává základní představu o jejich konkrétních vlastnostech a zejména o dějích souvisejících s tepelným namáháním. Popsané aditivní složky přidávané do kabelových izolací vysvětlují důvody jejich použití a vymezují základní používané druhy a jejich aplikační využití.

Popsaný proces hoření vysvětluje podmínky pro hoření a jeho vznik, který následně navazuje na smysl použití a hlavní účel retardérů hoření. Nastíněné dělení retardérů rozvádí problematiku retardačních mechanismů a poskytuje grafický náhled na možné dělení. Dále jsou popsány jednotlivé kategorie retardérů hoření a jejich významní zástupci, u kterých je definován jejich princip funkce.

Druhá část práce zahrnuje teoretické představení vybraných strukturálních analýz (diferenční skenovací kalorimetrii (DSC), simultánní termickou analýzu (STA), dynamickou mechanickou analýzu (DMA) a infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR) pro analýzu třech neznámých vzorků kabelové izolace zahrnující výčet možných detekovatelných dějů probíhajících v materiálu a dalších možných parametrů, které lze jimi získat. Dále jsou definovány postupy přípravy vzorků doprovázené fotografiemi pro jednoznačnou interpretaci a podrobný popis nastavení měřících zařízení jednotlivých analýz.

Výsledky analýz provedené v praktické části této práce jsou detailně zpracovány pro jednotlivé vzorky a následně je provedeno jejich celkové porovnání. Na základě dosažených výsledků bylo možné stanovit chování retardérů hoření v případě všech tří vzorků, kdy byl ověřen prvotní předpoklad retardační funkce na základě STA analýzy. Projev v případě všech vzorků ovlivňoval endotermním charakterem tepelný tok, který byl doprovázen hmotnostním úbytkem v dané teplotní oblasti. Pro určení konkrétního typu bylo využito FTIR ATR a FTIR analýzy plynů, na základě nichž bylo možné určit jednotlivé typy retardérů obsažené v neznámých vzorcích. Výsledky FTIR analýzy plynů určily v oblasti

prvního hmotnostního úbytku uvolňování vodních par (v případě všech vzorků), které vedly na endotermní charakter tepelného toku. FTIR ATR analýza následně poukázala na charakteristické oblasti výsledků absorpance jednotlivých vzorků, ze kterých bylo možné na základě zpracovaných teoretických předpokladů definovat jednotlivé typy retardérů. Výsledkem v případě vzorků 1 a 3 je obsah hydroxidu hlinitého (ATH) a v případě vzorku 2 se jedná o kombinaci hydroxidu hlinitého (ATH) s hydroxidem hořečnatým (MTH).

Mimo dosažené výsledky vlivu retardérů hoření byly stanoveny charakteristické děje polymerních materiálů a detekovány aditivní přísady přidávané do kabelových izolací. Aditiva bylo možné analyzovat za pomoci DSC, kdy došlo k uvolnění některých přísad projevující se na průběhu tepelného toku mezi prvním a druhým ohřevem. DMA analýza, byla schopna také zaznamenat některé změny způsobené aditivními přísadami. Nicméně její výhody se projevily zejména při stanovení mechanických vlastností (pevnosti) a charakteristických oblastí polymerních materiálů, jako teploty skelného přechodu a teploty tavení. Tyto teplotní parametry bylo možné určit i na základě výsledku DSC analýzy. STA analýza poukázala na výsledky v průběhu druhých hmotnostních poklesů (v případě všech vzorků) způsobené v důsledku dekompozice hlavní složky jednotlivých polymerních materiálů. FTIR analýza plynů detekovala v oblasti dekompozice uvolňování chlorovodíku, který spolu s dalšími teoretickými předpoklady naznačoval, že by hlavní složka polymerního materiálu v případě všech vzorků mohla být tvořena PVC. Toto tvrzení v případě vzorku 1 a 3 nebylo podpořeno na základě absence uvolněného benzenu v oblasti prvního hmotnostního poklesu. V případě vzorku 2 byla stanovena hlavní složka polymerního materiálu jako PVC na základě shody s předpoklady zpracovanými v rámci teoretické části práce.

Literatura

- [1] P. D. Doc. Ing. Radek Polanský, “Materiály pro vodiče a kabely,” *Přednášky MTE (9)*, 2020. .
- [2] P. D. Doc. Ing. Radek Polanský, “Metody materiálové analýzy v elektrotechnice,” *Přednášky MMA (2)*, 2021. .
- [3] P. D. Ing. Pavel Prosr, Ph.D., doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D., doc. Ing. František Steiner, “Možnosti využití strukturálních analýz při diagnostice epoxidových laminátů,” *www.dps-az.cz*, 2013, [Online]. Available: <https://www.dps-az.cz/mereni/id:5219/moznosti-vyuziti-strukturalnich-analyz-pri-diagnostice-epoxidovych-laminatu>.
- [4] P. D. Doc. Ing. Radek Polanský, “Metody materiálové analýzy v elektrotechnice,” *Přednášky MMA (1)*, 2021. .
- [5] E. KUČEROVÁ, *Elektrotechnické materiály*. 2002.
- [6] P. D. Doc. Ing. Radek Polanský, “Elektroizolační materiály a jejich aplikace v el. zařízeních,” *Přednášky MTE (7)*, 2020. .
- [7] D. Prof. Ing. Vratislav Ducháček, *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2011.
- [8] W. J. W. Donald R. Askeland; Pradeep P. Fulay, *The science and design of engineering materials (6th edition)*. .
- [9] “Přechodové teploty polymerů,” *Publi.cz*. <https://publi.cz/books/180/06.html>.
- [10] I. O. Veselý, “Nové materiály pro kabelovou techniku,” *ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI*, 2017.
- [11] P. D. Doc. Ing. Radek Polanský, “Polymerní materiály,” *Přednášky MTE (8)*, 2020. .
- [12] “Rozdělení a charakteristika polymerů,” *Publi.cz*. <https://publi.cz/books/180/04.html>.
- [13] “PE (Polyethylen).” <https://www.koplast.cz/pe-polyethylen/>.
- [14] Cs. Ing. Miloš Sova, “Vlastnosti polyethylénu,” *www.techportal.cz*, 2015. <https://www.techportal.cz/33/vlastnosti-polyethylenu-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1GxYXINuL5OkcY/>.
- [15] L. Ye, T. Li, and L. Hong, “Understanding enhanced char formation in the thermal decomposition of PVC resin: Role of intermolecular chlorine loss,” *Mater. Today Commun.*, vol. 26, p. 102186, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102186.
- [16] A. Marcilla, R. Ruiz-Femenia, J. Hernández, and J. C. García-Quesada, “Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 76, no.

- 1–2, pp. 254–259, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jaap.2005.12.004.
- [17] Z. Czégény, E. Jakab, M. Blazsó, T. Bhaskar, and Y. Sakata, “Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 96, pp. 69–77, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2012.03.006.
- [18] E. Post, S. Rahner, H. Möhler, and A. Rager, “Study of recyclable polymer automobile undercoatings containing PVC using TG/FTIR,” *Thermochim. Acta*, vol. 263, pp. 1–6, Oct. 1995, doi: 10.1016/0040-6031(94)02388-5.
- [19] I. C. McNeill, L. Memetea, and W. J. Cole, “A study of the products of PVC thermal degradation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, no. 1, pp. 181–191, Jan. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)00064-S.
- [20] “Složení polymerů - přísady,” *Publi.cz*. <https://publi.cz/books/180/05.html>.
- [21] I. O. Veselý, “Nanokompozitní materiály pro výrobu kabelových izolací,” *kabex.data.quonia.cz*, 2015, [Online]. Available: http://kabex.data.quonia.cz/Onas/Nanokompozitni_materialy_pro_vyrobu_kabelovy_ch_izolaci-clanekELEKTRO.pdf.
- [22] “Fire Performance kabel,” *www.elandcables.com*, [Online]. Available: <https://www.elandcables.com/electrical-cable-and-accessories/cables-by-type/fire-performance-cable>.
- [23] O. VOLF, “Požární taktika - Proces hoření.” http://metodika.cahd.cz/konspekty/1_1_01.pdf.
- [24] “Proces hoření,” *Guard7*. <https://www.guard7.cz/lexikon/proces-horeni>.
- [25] I. I. Uhrová, “Šíření plamene po vrstvě prachu tvořené dřevní biomasou,” *www.tzb-info.cz*, 2013.
- [26] ing. M. LUKEŠ, “POŽÁRNÍ TAKTIKA - Produkty hoření.” <https://www.hzscr.cz/clanek/hzs-plzenskeho-kraje-menu-jednotky-pozarni-ochrany-odborna-priprava-konspekty-odborne-pripravy.aspx>.
- [27] V. K. Asociace, “Zdravotní (ne)závadnost kabelových izolací.” <https://www.vyrobci-kabelu.cz/kvalita-kabelu/zdravotni-nezavadnost-kabelovych-izolaci/>.
- [28] kpt. P. P. Kopáček, “Nejtragičtější následky,” *www.hzscr.cz*, [Online]. Available: <https://www.hzscr.cz/clanek/nejtragictejsi-nasledky-maji-pozary-v-domacnostech-jak-svou-domacnost-proti-pozaru-zabezpecit.aspx>.
- [29] V. T. Petrová Šárka, Soudek Prtr, “RETARDANTY HOŘENÍ, JEJICH POUŽITÍ A

- VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ,” *Chem. List.* 109, 679-686, 2015, [Online]. Available: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf.
- [30] T. Molek, “Pyrolýza - princip, historie a současnost,” 2017. <https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/pyrolyza-princip-historie-a-soucasnost>.
- [31] “Radikál,” *cs.dbpedia.org*, [Online]. Available: <https://cs.dbpedia.org/page/Radikál>.
- [32] X. Chen *et al.*, “Suppression of methane/coal dust deflagration by Al(OH)₃ based on flame propagation characteristics and thermal decomposition,” *Fuel*, vol. 311, p. 122530, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122530.
- [33] H. Zhang, H. Wang, and H. Wang, “Flame retardant mechanism and surface modification of magnesium hydroxide flame retardant,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 170, p. 032028, Jul. 2018, doi: 10.1088/1755-1315/170/3/032028.
- [34] R. VIK, “Retardéry hoření pro elektrotechnické aplikace,” Západočeská univerzita. Fakulta elektrotechnická., 2007.
- [35] I. P. V. Ing. Darina Lanková, Ing. Jana Pulkrabová, Ph.D., “Polybromované difenyletery (PBDE),” *arnika.org*, 2011. <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/pbde-polybromovane-difenyletery>.
- [36] R. VIK, “BORITAN ZINEČNATÝ JAKO NÁHRADA BROMOVANÝCH RETARDÉRŮ HOŘENÍ V EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘICÍCH,” *Chem. List.*, p. 5, [Online]. Available: http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_798-802.pdf.
- [37] I. P. V. Ing. Darina Lanková, Ing. Jana Pulkrabová, Ph.D., “Hexabromcyklododekan (HBCD),” *arnika.org*, 2011. <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/hbcd-hexabromcyklododekan>.
- [38] Xusenhhfr, “Hydroxid hlinitý.” <http://m.cz.xusenhhfr.com/news/inorganic-flame-retardant-filler-aluminum-hydr-36271955.html>.
- [39] P. HORNSBY, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. 2010.
- [40] “HYDROXID HOŘEČNATÝ,” www.krizport.cz. <https://www.krizport.cz/ohrozeni/nebezpecne-latky-v-jmk/hydroxid-horecnaty>.
- [41] “Materiálové zkoušky,” www.phoenixcontact.com. <https://www.phoenixcontact.com/cs-cz/kontroly-kvality/zkousky-kvality-radovych-svornic/materialove-zkousky-radove-svornice>.
- [42] B. H. Najmanová, “Intumescentní požární nátěry – životnost, obnova, laboratorní kontrola kvality složení,” <http://people.fsv.cvut.cz/>.
- [43] V. Mentlík and P. Trnka, *Diagnostika elektrických zařízení*. 2008.
- [44] “TERMICKÉ ANALÝZY,” 6. KAPITOLA, p. 12, [Online]. Available:

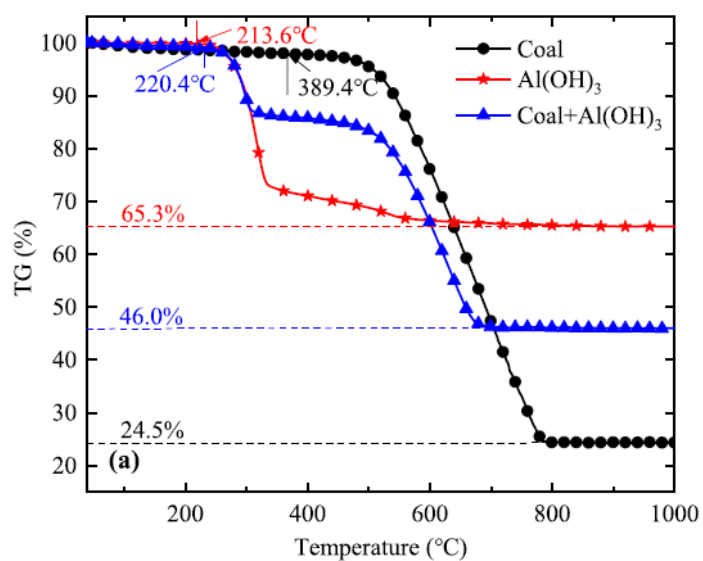
- https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf.
- [45] F. Chemicko-inženýrská, “Diferenciální skenovací kalorimetrie,” *Všcht, Online*. <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>.
- [46] P. D. Ing. Pavel Prosr, “Metody materiálové analýzy v elektrotechnice,” *Přednášky MMA (11)*, 2021. .
- [47] “Selecting a Sample Pan,” *folk.ntnu.no*. https://folk.ntnu.no/deng/fra_nt/otherstuff/DSC_manuals/QDSC/Selecting_a_Sample_Pan.htm.
- [48] “Simultaneous Thermal Analyzer.” <https://www.tainstruments.com/sdt-650/>.
- [49] “Dynamic Mechanical ANALYSIS (DMA).” <https://tainstruments.com.cn/wp-content/uploads/dma.pdf>.
- [50] “FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR),” *Thermo Fisher Scientific*. <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-tec>.
- [51] M. A. González-Gómez *et al.*, “Development of Superparamagnetic Nanoparticles Coated with Polyacrylic Acid and Aluminum Hydroxide as an Efficient Contrast Agent for Multimodal Imaging,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 11, p. 1626, Nov. 2019, doi: 10.3390/nano9111626.
- [52] “Water,” *OMNIC Libr*.
- [53] H. A. Pushpadass, A. Kumar, D. S. Jackson, R. L. Wehling, J. J. Dumais, and M. A. Hanna, “Macromolecular Changes in Extruded Starch-Films Plasticized with Glycerol, Water and Stearic Acid,” *Starch - Stärke*, vol. 61, no. 5, pp. 256–266, May 2009, doi: 10.1002/star.200800046.
- [54] Cs. Doc.ing.Jaromír LEDERER, “POLYVINYLCHLORID PVC,” 2013. <http://docplayer.cz/6750298-Polyvinylchlorid-pvc-doc-ing-jaromir-lederer-csc.html>.
- [55] S. V. Levchik, “Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability,” in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1–29.
- [56] A. Ansari, A. Ali, M. Asif, and S. Shamsuzzaman, “Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 1, pp. 184–197, 2018, doi: 10.1039/C7NJ03742B.
- [57] “Benzene,” *OMNIC Libr*.
- [58] “Synergie,” *slovník-cizich-slov.abz.cz*. <https://slovník-cizich->

- slov.abz.cz/web.php/slovo/synergie.
- [59] “Kompozit,” *www.wikiskripta.eu*, [Online]. Available:
<https://www.wikiskripta.eu/w/Kompozit>.
- [60] C. Buzea, I. I. Pacheco, and K. Robbie, “Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity,” *Biointerphases*, vol. 2, no. 4, pp. MR17–MR71, Dec. 2007, doi: 10.1116/1.2815690.
- [61] “Entalpie,” *www.wikiskripta.eu*. <https://www.wikiskripta.eu/w/Entalpie>.

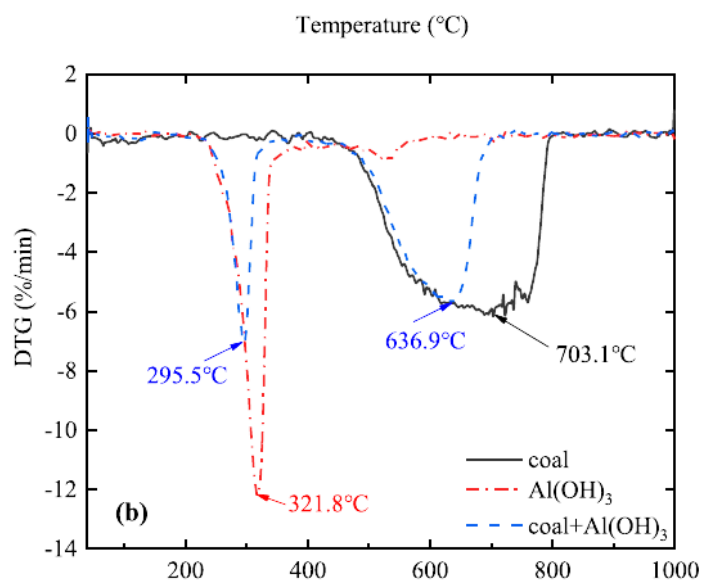
Přílohy

Tabulka 6 Popis reakcí pro vybrané polymery (přepočteno z K na °C) (převzato z [15])

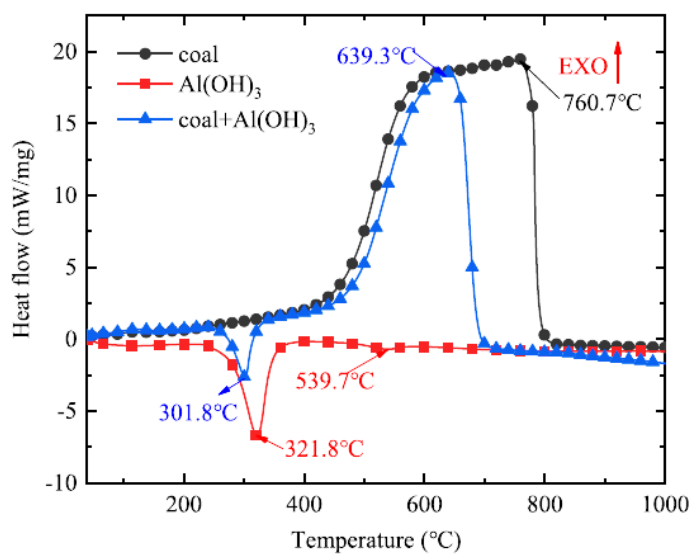
Polymer (-)	Dílčí část reakce (-)	Počátek T (°C)	Konec T (°C)	Poměr ztráty hmotnosti (%)	Zbytkové pevné látky (%)
PE	-	426,85	501,85	100	0
PP	-	391,85	481,85	99	1
PVC	I.	246,85	346,85	62	38
PVC	II.	426,85	506,85	27	11



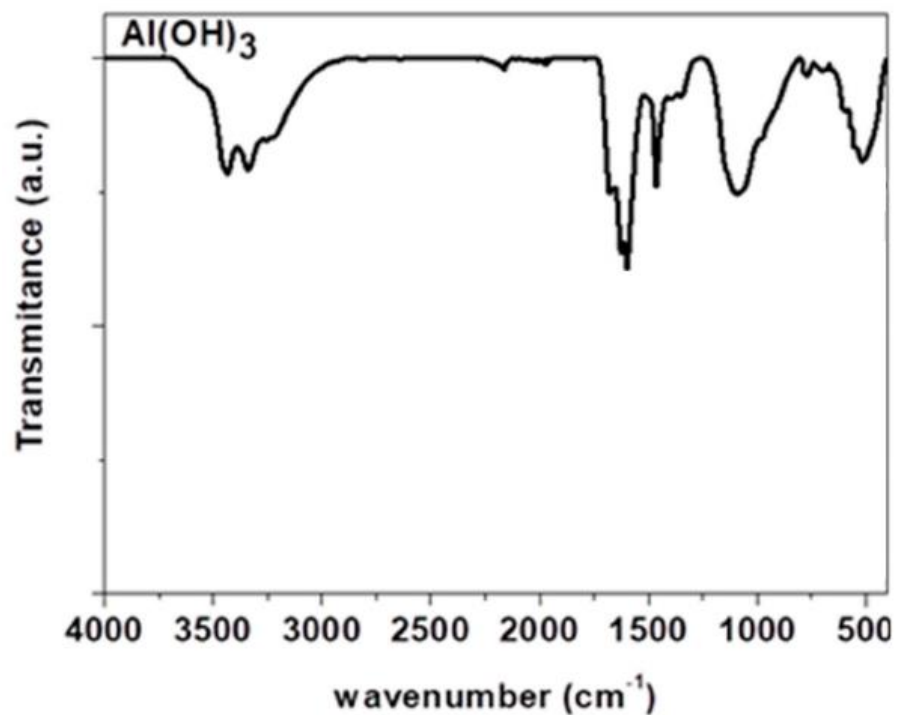
Obr. 65 Závislost procentuálního poklesu hmotnosti retardérů hoření v průběhu ohřevu (TG) (převzato z [32])



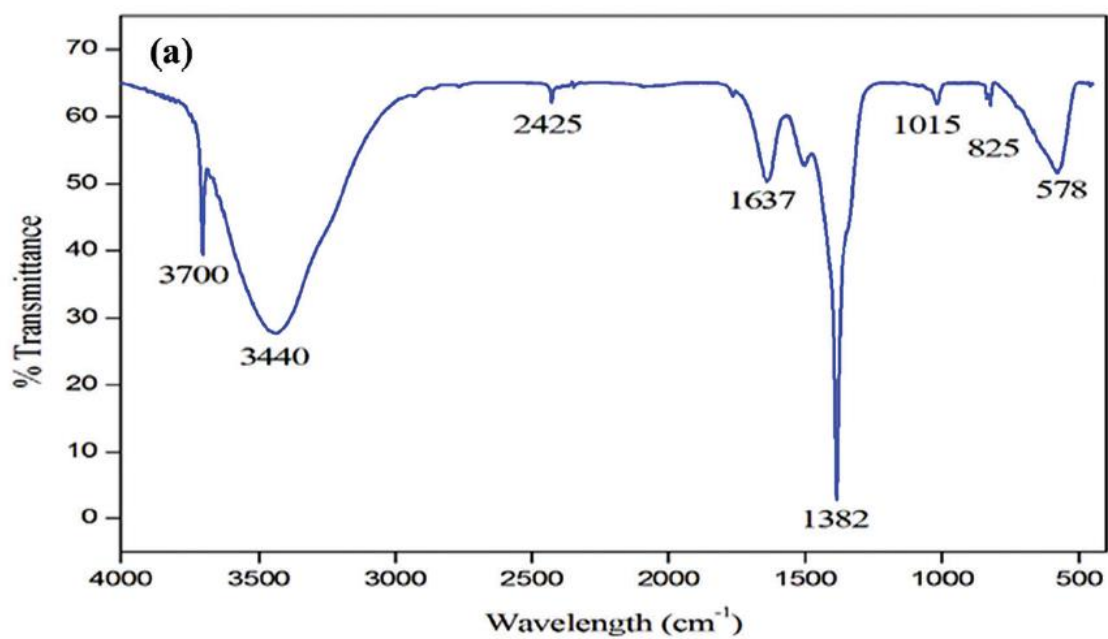
Obr. 66 Závislost derivace procentuálního poklesu hmotnosti retardérů hoření v průběhu ohřevu (DTG) (převzato z [32])



Obr. 67 Závislost tepelného toku retardérů hoření v průběhu ohřevu (převzato z [32])



Obr. 68 FTIR ATR závislost transmittance ATH na vlnové délce (převzato z [51])



Obr. 69 FTIR ATR závislost transmittance MTH na vlnové délce (převzato z [56])