

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MEŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vliv UV záření na kabelovou izolaci

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš TANČOUZ**
Osobní číslo: **E14N0035P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Vliv UV záření na kabelovou izolaci**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

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

1. Vypracujte teoretický úvod zabývající se UV zářením, jeho obecným vlivem na materiály a mechanismy UV stabilizace polymerních materiálů.
2. Vypracujte krátkou rešerši norem, které se zabývají testováním UV stability kabelů (např. norma EN 50289-4-17)
3. Proveďte zrychlený test stárnutí dodané kabelové izolace pomocí UV záření.
4. Analyzujte změny mechanických a strukturálních vlastností kabelové izolace a na základě dostupné literatury interpretujte získané výsledky.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah kvalifikační práce: 40 - 60 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

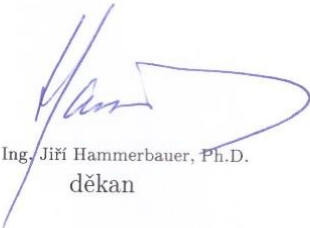
Seznam odborné literatury:

Student si vhodnou literaturu vyhledá v dostupných pramenech podle doporučení vedoucího práce.

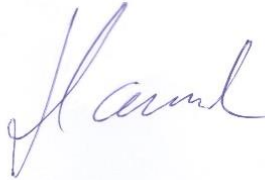
Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.**
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **14. října 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **19. května 2017**


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




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

V Plzni dne 14. října 2016

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na analýzu vlivu ultrafialového záření na polymerní elektroizolační materiály používané v kabelovém průmyslu pro opláštění kabelů. V teoretické části práce se autor zabývá mechanismem degradace polymerů, hlavně polyolefinů. Podrobněji je popsán proces fotooxidace polyethylenu. Dále byla provedena rešerše českých technických norem, které se danou problematikou zabývají. V praktické části práce byl proveden experiment zrychleného stárnutí kabelového pláště vlivem expozice UV zářením. Pro zhodnocení výsledků byla zvolena mechanická zkouška poměrného prodloužení a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.

Klíčová slova

Polymer, polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid, kabel, izolace, plášť, mechanické vlastnosti, elektrické vlastnosti, degradace, stárnutí, oxidace, fotooxidace, ultrafialové záření, chemická reakce, proces, spektroskopie.

Abstract

The master thesis presents the principles and analysis of degradation (ageing) of polymer cable insulation and cable sheathing exposed to ultraviolet light. The first part of the work is focused on the mechanism of polymer degradation, especially polyolefins. There is described photo oxidation process of polyethylene, in more detail. The author also provides a deep study of technical standards concerning accelerated ageing of polymer materials. The experiment of accelerated aging of polyethylene cable sheathing has been done as a practical part of the master thesis. Mechanical tests and infrared spectroscopy have been done to provide concise insight into the degradation process. Obtained results are summarized in the last part of the thesis.

Key words

Polymer, polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, cable insulation, cable sheath, mechanical properties, electrical properties, degradation, ageing, oxidation, photooxidation, ultraviolet irradiation, chemical reaction, process, infrared spectroscopy.

Prohlášení

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

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

.....

podpis

V Plzni dne 11.5.2017

Bc. Tomáš Tančouz

Poděkování

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

Tato práce vznikla s podporou projektu TAČR č. TE01020455. Dále byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2015-020 „Technologické a materiálové systémy v elektrotechnice“.

Obsah

OBSAH	7
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	8
ÚVOD	9
1 MATERIÁLY PRO IZOLACI ELEKTRICKÝCH KABELŮ	10
1.1 STRUČNÝ POPIS VÝROBY KABELU	10
1.2 POLYETHYLEN.....	13
1.2.1 Příprava monomeru.....	14
1.2.2 LDPE.....	14
1.2.3 HDPE.....	15
1.2.4 XLPE.....	15
1.2.5 LLDPE.....	17
1.3 EVA.....	17
1.4 PVC.....	18
1.5 POLYPROPYLEN.....	20
1.6 EPDM A EPM.....	22
1.7 DALŠÍ POUŽÍVANÉ MATERIÁLY.....	23
2 DEGRADACE A ATMOSFÉRICKÉ STÁRNUTÍ POLYMERŮ	25
2.1 VLIV KYSLÍKU	26
2.2 VLIV TEPLoty	26
2.3 VLIV OZONU, VODY A NEČISTOT.....	28
2.4 VLIV SLUNEČNÍHO ZÁŘENÍ	28
2.4.1 UV-C.....	30
2.4.2 UV-B.....	30
2.4.3 UV-A.....	30
2.5 MECHANISMY UV DEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	33
2.5.1 Mechanismus fotooxidace polyolefinů.....	33
2.5.2 Mechanismus fotooxidace polyethylenu.....	38
2.6 PREVENCE PROTI ÚČINKŮM UV ZÁŘENÍ	40
2.6.1 UV absorbéry.....	41
2.6.2 Deaktivace excitovaného stavu.....	42
2.6.3 Lapače volných radikálů	43
2.7 REŠERŠE NOREM ZABÝVAJÍCÍ SE TESTOVÁNÍM UV STABILITY KABELŮ.....	44
2.7.1 Požadavky na laboratorní expoziční zařízení.....	45
2.7.2 Metoda A: Xenonový zdroj	47
2.7.3 Metoda B: Fluorescenční zdroj	48
2.7.4 Metoda C: Rtuťový zdroj	49
2.7.5 Výsledky měření.....	49
3 PRAKTICKÁ ČÁST	51
3.1 TEORIE K MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	51
3.2 PŘÍPRAVA EXPERIMENTU.....	54
3.3 EXPERIMENT STÁRNUTÍ KABELOVÉ IZOLACE VLIVEM UV ZÁŘENÍ	56
3.3.1 Expoziční zařízení - UV box	56
3.3.2 Expozice vzorků UV zářením.....	57
3.3.3 Mechanické a strukturální zkoušky.....	58
3.4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ	61
3.4.1 Výsledky mechanických zkoušek.....	61
3.4.2 Výsledky FTIR analýzy	62
3.5 ANALÝZA VÝSLEDKŮ	63
ZÁVĚR	66
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	67

Seznam symbolů a zkratek

UV	Ultrafialové
σ	Elektrická vodivost [S/m]
λ	Vlnová délka [m]
h	Planckova konstanta
c	Rychlost světla
ν	Frekvence elektromagnetického záření [Hz]
E.....	Intenzita elektromagnetického záření [W/m ²]
ϵ	Poměrné prodloužení [%]
L ₀	Počáteční délka vzorku [mm]
L.....	Konečná délka vzorku [mm]
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
PE	Polyethylen
PP.....	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
EVA	Ethylenvinylacetát
VA	Vinylacetát
PET	Polyethylentereftalát
XLPE	Sít'ovaný polyethylen
HDPE.....	Vysoce hustotní polyethylen
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
LLDPE.....	Lineární nízkohustotní polyethylen
ATH.....	Trihydrát hliníku
a-PP.....	Ataktický polypropylen
i-PP	Izotaktický polypropylen
s-PP.....	Syndiotaktický polypropylen
EPDM.....	Ethylen propylen diene monomer
EPM.....	Ethylen propylen monomer
PTFE.....	Polytetrafluorethylen
FEP	Fluorovaný ethylen-propylen
PFA.....	Perfluoroalkoxylový kopolymer
ETFE.....	Poly(ethen-tetrafluorethen)

Úvod

Polymery jsou dnes používány všude kolem nás. Díky cenové dostupnosti a jednoduché modifikovatelnosti dnes existuje nespočet variací syntetických nebo polosyntetických polymerů. Široká možnost specializace výsledného výrobku je dána příměsemi, stabilizátory a antidegradanty přidanými během zpracování k základnímu prvku celé výroby, kterou je například vinylchlorid u polyvinylchloridu, ethen u polyethylenu, atp.

Předkládaná diplomová práce se zabývá materiály využívanými v kabelovém průmyslu, které tvoří elektrickou izolaci a oplášťování kabelů. Hlavním úkolem během života materiálu je, v případě pláště, především chránit elektrický kabel před vlivy okolního prostředí, v případě izolace jsou prioritou elektroizolační vlastnosti. Jedná se jak o mechanické faktory, kvůli kterým je důležitá hodnota pevnosti, pružnosti nebo otěrvzdornosti, tak o chemickou odolnost proti olejům, rozpouštědlům nebo kyselinám. Vhodnou vlastností je i nízká hmotnost, resp. hustota, tepelná stálost a tepelná odolnost. Některé izolační materiály se pyšní ohnivzdorností a oheň retardujícími vlastnostmi. Důležitým faktorem jsou i dielektrické vlastnosti, zejména výborné elektroizolační schopnosti. Vysoká elektrická pevnost, měrný elektrický odpor a vhodná dielektrická konstanta jsou v tomto odvětví naprostou nutností. Kombinací těchto předností disponuje polyvinylchlorid, který byl používán hlavně dříve, ale dnes je již na ústupu kvůli zdravotní závadnosti a tvorbě hustého kouře během hoření. Nahrazují jej hlavně polyethylen, polypropylen, ethylenvinylacetát a další.

Zmíněné vlastnosti se zhoršují vlivem času a provozních podmínek. Hlavními faktory způsobující stárnutí, korozi a degradaci jsou kyslík, teplota (či rychlé střídání teplot), vlhkost, chemikálie a přímé sluneční záření. Komplikací při studiu těchto procesů je časová náročnost a těžko definovatelný vliv jednotlivých faktorů k celkovému efektu degradace. Pro urychlení degradačních procesů a pro lepší pochopení zmíněných degradačních reakcí probíhajících uvnitř struktury materiálu se používá zrychlené stárnutí. Buď jde o komplexní stárnutí, kde se v různých intervalech nechají působit všechny kritické činitele způsobující degradaci, nebo o jednofaktorové stárnutí, jako v praktické části této diplomové práce, ve které je uvažován pouze vliv UV záření.

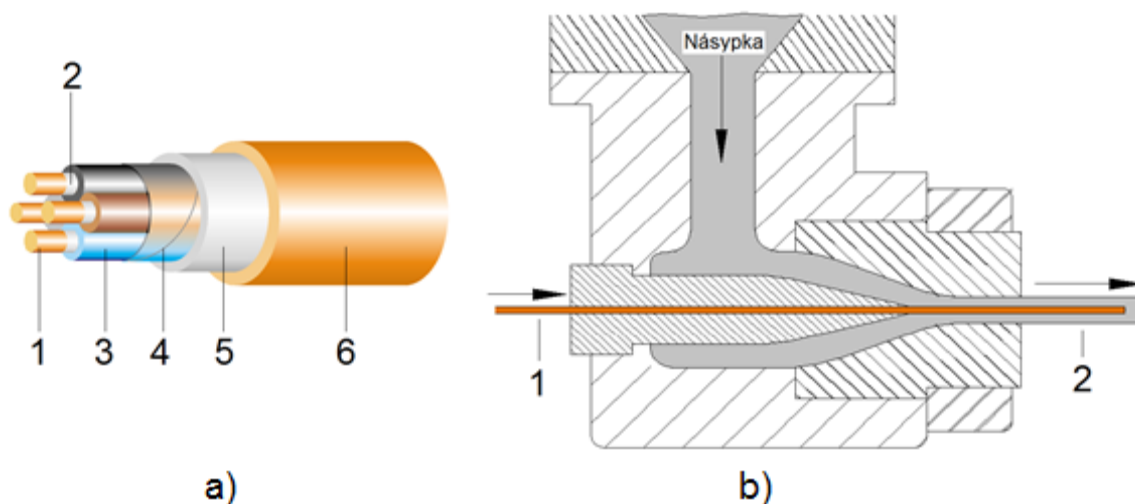
1 Materiály pro izolaci elektrických kabelů

1.1 Stručný popis výroby kabelu

Uvnitř kabelu najdeme několik vrstev materiálu, které dohromady tvoří funkční celek pro bezpečný přenos elektrické energie nebo signálu. Jádrem je samotný vodič vyrobený z hliníku nebo mědi [1]. Hliník je stále populární hlavně kvůli nižší ceně, ačkoliv je křehký, snadno se láme, má jen 60 % elektrické vodivosti mědi (takže se musí dimenzovat větší průřez vodiče) a vlivem oxidace na povrchu se v průběhu času zvyšuje jeho přechodový odpor [2]. Hliník má vyšší teplotní roztažnost. Při ohřátí vlivem průchozího elektrického proudu tedy nabývá na objemu. Díky tomu je známé „dotahování kontaktů“, ze kterých se hliníkové vodiče uvolňovaly. Z výše uvedených důvodů je v dnešní době preferován měděný vodič a to všude tam, kde to ekonomická stránka věci dovoluje (např. v domovních elektroinstalacích). Měď disponuje výbornou elektrickou vodivostí ($\sigma_{Cu} = 58 \cdot 10^6 \text{ S/m}$, $\sigma_{Al} = 37,7 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ [3]), prohrávající jen se stříbrem. Lepší chemická odolnost v porovnání s hliníkem je také důležitá. Měď neoxiduje, ačkoliv reaguje např. se sírou [1]. Upravení dodaných drátů na požadovaný průřez pro výrobu kabelu, se provádí tvářením za studena, tzn. tažením. Při tomto procesu se v tažné stolici zmenšuje průřez a zvyšuje délka drátu [1]. Touto změnou tvaru drát tvrdne a ztrácí ohebnost. Pro opětovné získání původních mechanických vlastností se žihá, a to přímo po opuštění tažné stolice pomocí pece nebo velkého elektrického proudu, který materiál zahřeje na požadovanou teplotu pro žihání. Žiháním většinou prochází jen měděné dráty [4].

Když je vše připraveno, přijde na řadu tvorba jádra kabelu. Může zde být jen jeden drát, u větších průřezů se tvoří jádra lanová pro dosažení větší ohebnosti. Celý mechanismus stáčení obstarává lanovací stroj, kde se jednotlivé dráty šroubovitým pohybem namotávají na jiný drát ležící v ose kabelu [1]. Existuje několik rozdílných metod lanování používaných podle požadovaného průřezu a parametrů finálního kabelu [4]. Tento proces je velice sofistikovaný kvůli ideálnímu uložení jednotlivých drátů s cílem minimalizovat prostorové požadavky. Ze stejného důvodu se takto namotaná jádra ještě lisují. Tím se dosáhne eliminace případných prázdných prostor mezi jednotlivými dráty. Výsledkem je úspora izolačního materiálu, který se nanese na vodič v dalším kroku [1]. Požadavky na konkrétní kabel jsou známy již od začátku jeho výroby. Důležité jsou informace o prostředí, kde bude kabel uložen, jestli bude mechanicky namáhán, jakým teplotám a klimatickým vlivům bude čelit, zdali má být ohniodolný. V případě požadavku na ohniodolnost se může

např. na jádro nanést skloslídová směs, která se po vyhoření okolní polymerní izolace teplotou vytvrdí a nadále dokáže elektricky izolovat vodič pod ní ukrytý na nezbytně dlouhou dobu danou normou [4]. K elektrické izolaci jádra se používají výhradně termoplasty, kvůli jejich snadné tvarovatelnosti za tepla a výborným dielektrickým vlastnostem. Principiálně jde o vytvoření souvislé nevodivé vrstvy okolo vodiče. Vzniká tak jedna žíla. Jednotlivé izolační materiály jsou rozebrány podrobně v další části textu. Jedná se hlavně o polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC) nebo ethylenvinylacetát (EVA). Nanášení probíhá ve šnekovém vytlačovacím stroji – tzv. extrudéru [1], který pod vysokým tlakem dávkuje roztavený granulát z násypky, pomocí speciálního hrotu a kruhovitěho otvoru, viz obrázek 1.1.1b, přímo na vodivé jádro. Tím vzniká bezešvý hladký povrch. Případné barevné rozlišení jednotlivých žil se provádí v koextrudéru, který je umístěn hned za extrudérem a nanese tak další tenkou obarvenou vrstvu. Jinou možností je přidání barevné směsi, tzv. pigmentu, v množství cca 0,5 % obsahu do násypky ke granulátu základní izolační hmoty (PE, PVC, PP, EVA, aj.), čímž se obarví celá izolace. Ta je po vyjetí z extrudéru stále velmi horká, proto se před navinutím na kabelový buben chladí ve žlabu s vodou. Tímto je zhotoven jednožilový kabel [1, 4].



Obr. 1.1.1: a) Silový kabel oheň nešířící bezhalogenový, 1-CXKE-R, pro jmenovité napětí 0,6/1 kV AC, vyráběný firmou Kabelovna Kabex a.s., 1 - plný nebo laněný měděný vodič; 2 - ohni odolná skloslídová páska; 3 - elektrická izolace z XLPE; 4 - duše ovinutá PET folií; 5 - oheň nešířící bezhalogenová výplň; 6 - oheň nešířící bezhalogenový plášť (vlevo, převzato z [5]). b) Extrudér pro nanášení polymerní izolace na měděný vodič, 1 - vstupující plný nebo laněný vodič; 2 - vystupující elektricky izolovaný vodič (vpravo, překresleno z [6])

Častější variantou jsou vícežilové kabely, viz obrázek 1.1.1a, složené ze dvou až pěti žil (výjimečně je počet ještě větší) [6]. Takto vzniká tzv. duše kabelu. Svazek žil se následně stáčí a tím utahuje do pevného celku, pro další zpevnění se případně omotá ještě PET páskou.

Stáčené duše disponují větší flexibilitou a jednodušeji se s nimi manipuluje [4]. Přes duši může být nanесena ohniodolná vrstva nebo jiné speciální pásy podle požadavků na vlastnosti kabelu. Předposledním krokem je opětovné použití extrudéru. V něm se na duši nanese kabelová výplň zajišťující rovnoměrnou konstrukci a následně plášť kabelu. Základem pláště jsou stejné materiály jako pro samotnou izolaci, tedy PVC, PE, PP, EVA [1]. Výsledný materiál se svými vlastnostmi liší. Důvodem jsou odlišné požadavky na funkci pláště a izolace. Od izolace vyžadujeme hlavně výborné elektroizolační vlastnosti, zatímco plášť musí celý kabel chránit před mechanickým poškozením např. otěrem, nebo vlivem prostředí. Chemická odolnost a odolnost proti povětrnosti jsou dnes často žádané a nezbytné [6]. Vlivem těchto požadavků se musí snížit požadavky na dielektrické parametry, které u pláště nemohou dosahovat takových kvalit jako u izolace vodiče [6]. Dále je zde otázka životního prostředí. Do ovzduší se mohou z polymeru uvolňovat různé látky. Jedná se většinou o extrémní situace, např. při požáru, nebo nevhodném použití kabelu. Nicméně většina aditiv jako změkčovadla (dnes již zakázané ftaláty u PVC), barviva, antioxidanty, retardéry hoření (trioxid antimonu Sb_2O_3) a UV stabilizátory jsou toxické a tudíž potencionálně zdravotně závadné [7]. Pro vylepšení mechanických vlastností se zejména polyethylen může dodatečně síťovat chemicky nebo ozářením [6]. Ještě před předáním finálního výrobku musí kabel projít výstupními testy na integritu a tloušťku izolace, elektrickou pevnost, impedanci smyčky a jiné [6]. Pro shrnutí ještě uvedme 7 základních prvků, ze kterých se samotná kabelová izolace skládá [8, 9]:

(1) Hlavní materiál pro izolaci a oplášťování disponující nezbytnými mechanickými i elektroizolačními parametry, tzn. PVC, PE, PP, atp.

(2) Změkčovadla kvůli větší flexibilitě, množství se může značně lišit dle preferovaných mechanických vlastností výsledného materiálu.

(3) Stabilizátory zlepšující odolnost vůči teplotě během zpracování, ale hlavně zpomalující degradaci vlivem oxidace, UV záření aj.

(4) Retardéry hoření napomáhající zhasnutí hořící izolace, resp. zpomalující šíření ohně skrze izolaci. Tímto způsobem dochází k časovému oddálení okamžiku zkratování instalace.

(5) Plniva mohou zlepšovat některé mechanické vlastnosti, ale většinou je to levná hmota pro nabytí objemu za co nejnižší cenu – uhlíčitán vápenatý, kaolin.

(6) Maziva umožňující snadnější zpracování.

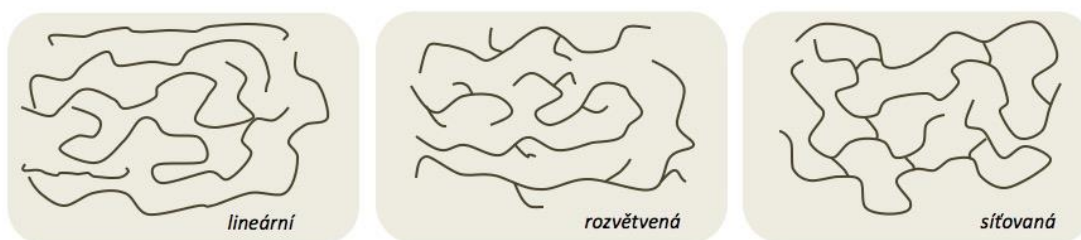
(7) Barviva pro snadné rozlišení výrobků případně rozlišení jednotlivých žil v kabelu.

Následující části práce již budou zaměřeny na konkrétní materiály pro elektrickou izolaci a opláštění kabelu, jejich vlastnosti a chování při působení UV záření a jiných degračních činitelů.

1.2 Polyethylen

Více než třetina světové spotřeby všech plastových materiálů připadá právě tomuto termoplastu. Ročně se ho vyrobí přes 80 milionů tun [10]. Polyethylen může být využit pro mnoho aplikací od tenkých mikrotenových sáčků až po robustní stavební materiál, např. vodovodní trubky. Vlastnosti tohoto materiálu jsou závislé na molekulové hmotnosti, prostorovém uspořádání monomeru v řetězci makromolekuly a stupni krystalinity. Spolu s rostoucím podílem krystalické fáze pak roste měrná hmotnost polymeru [11].

Poprvé se podařilo vyrobit polyethylen již v roce 1935 za vysokého tlaku polymerací ethylenu v plynné fázi s kyslíkem jako iniciátorem [12]. V minulosti existovaly různé způsoby dělení jednotlivých typů polyethylenů. Nejdříve se dělily na vysokotlaké a nízkotlaké podle metodiky výroby. Jak technologie pokročila, podařilo se vyrobit materiál s vlastnostmi vysokotlakého polyethylenů metodou výroby za nízkého tlaku, zavedlo se proto rozlišování podle míry linearit řetězce makromolekul, tj. dle krystalinity, resp. hustoty polymeru [12]. I v tomto případě není hranice mezi jednotlivými druhy dodnes pevně daná, protože se tyto parametry, stejně tak, jako s nimi související vlastnosti výsledného polyethylenů, nemění skokem, nýbrž průběžně. Nejčastěji se polyethyleny dělí podle struktury, kdy rozlišujeme rozvětvení makromolekul, na polyethyleny s lineární a rozvětvenou strukturou viz obr. 1.2.1 [13]. Lineární (popisován jako HDPE) je charakterizován jako polyethylen s vysokou hustotou, rozvětvený polyethylen (LDPE) naopak jako typ o nízké hustotě. Další známé variace jsou lineární polyethylen s nízkou hustotou (LLDPE), polyethylen se střední hustotou (PE-MD), polyethylen o velmi vysoké molekulové hustotě (PE-UHMW) a v neposlední řadě síťovaný polyethylen (XLPE) [14]. Polyethylen má nepolární charakter. To znamená, že se jedná o nenasákavý a nenavlhavý materiál [13]. Za běžných podmínek tak snáší působení polárních rozpouštědel, tedy odolává např. vodě, ale i solím, kyselinám a zásadám. Musí se při výrobě doplňovat pro stabilizaci vůči vlivům UV záření, na které je polyethylen citlivý a podléhá tak fotodegradaci [12, 13].



Obr. 1.2.1: Makromolekulární struktura polymeru, zleva: HDPE, LDPE, XLPE (převzato z [15])

1.2.1 Příprava monomeru

Ehtylen je jednou z nejdůležitějších chemických surovin používaných napříč všemi průmysly. Většina výroby (odhadem 150 milionů tun za rok 2016 [16]) je použito na výrobu polyethylenu. Charakterizován je jako bezbarvý plyn nasládlé chuti tvořící spolu se vzduchem výbušnou směs. Získává se rozkladem uhlovodíků s delším řetězcem na kratší uhlovodíky, tedy termickým krakováním neboli pyrolýzou. Principem je ohřev ethanu, propanu a dalších uhlovodíkových surovin na vysokou teplotu ve specifickém reakčním čase nepřesahujícím 1 sekundu. Výstupní surovinou je ethylen vhodný pro další zpracování [13, 16].

1.2.2 LDPE

Nízkohustotní polyethylen (anglicky „low-density polyethylene“) je termoplast vyrobený z monomeru ethylenu. Byl to první známý polyethylen, vyrobený v roce 1933 pomocí radikálové polymerace za vysokého tlaku [12]. Vyráběn je v autoklávním nebo trubkovém reaktoru [12]. Autokláv pracuje adiabaticky, s rozsahem výrobního tlaku mezi 100 - 210 MPa. Trubkový reaktor je chlazen vodním pláštěm a rozsah výrobního tlaku je mezi 200 - 350 MPa. Tyto typy reaktorů vyrábějí produkty s rozdílnou molekulovou strukturou a závisí tak na povaze aplikace [17]. LDPE je definován rozsahem hustoty od 0,910 do 0,940 g/cm³ [12]. V pokojových teplotách je stálý, pokud není vystaven silným oxidačním činidlům nebo rozpouštědlům. Dokáže odolat teplotám okolo 80 °C (krátkodobě až 95 °C) [12]. S doplněnými retardéry hoření se výrobní cena pohybuje okolo podobných hodnot jako u PVC, proto se LDPE dnes hojně používá jako izolace a opláštění elektrických kabelů místo dříve aplikovaného PVC [17]. Jedná se jak o nízkonapěťové a vysokonapěťové použití, tak o koaxiální kabely pro vysokofrekvenční použití díky nízkému útlumu signálu. Nízkohustotní polyethylen má ve své struktuře největší počet postranních řetězců, tzv. větvení, viz obr. 1.2.1. Kvůli bočnímu větvení je malý poměr krystalické fáze a

to do 60 % [12]. Protože molekuly nejsou v materiálu těsně shluknuty, jsou mezimolekulární síly slabší. Z toho pramení menší pevnost v tahu, ale naopak vysoká chemická odolnost a dielektrická pevnost. Mezi největší nevýhody patří nízká odolnost vůči UV záření a hořlavost [17]. Tyto nedostatky se v kabelovém průmyslu řeší příměsemi. Z LDPE se také vyrábí chemicky síťovaný polyethylen (anglicky „cross-linked polyethylen“, resp. XLPE) a to z důvodu velké propustnosti oxidu uhličitého a vody [18]. Právě tato propustnost je pro tvorbu homogenního zesíťování velice důležitá. Momentálně je LDPE mírně na ústupu a nahrazuje ho lineární nízkohustotný polyethylen (anglicky „linear low density polyethylene“, resp. LLDPE) kvůli jeho snazší výrobě [18].

1.2.3 HDPE

Vysokohustotní polyethylen (anglicky „High density polyethelene“, resp. HDPE), je termoplast vyrobený poprvé v roce 1954 Karlem Zieglerem, je definován hustotou 0,940 – 0,970 g/cm³ [12]. Tento polyethylen má minimální množství postranních řetězců, proto také název „lineární polyethylen“ a vysokou krystalinitu, viz obr. 1.2.1 [19]. Po syntéze může být až 90 % objemu tvořeno krystalickou strukturou. Díky tomu má vysokohustotní polyethylen mnohem větší pevnost v tahu a tvrdost než LDPE, naopak ztrácí v ohebnosti a odolnosti proti opotřebení (tzn. otěruvzdornosti) [12]. Společnou vlastností je chemická odolnost a podobný interval pracovních teplot (do 100 °C, tání nastává při 134 °C [19]) pro aplikace jako opláštění a izolace elektrických kabelů [12]. Jinou oblastí použití jsou obaly, fólie, lahve ale i vodovodní potrubí atp. Vysokohustotní polyethylen se vyrábí suspenzní polymerací v rozpouštědle monomeru, v němž je finální polymer nerozpustný. Dalšími způsoby je výroba v plynné fázi a roztokový postup [12]. Mezi špatné vlastnosti patří minimální odolnost vůči UV záření nebo časté praskání při mechanickém namáhání [20].

1.2.4 XLPE

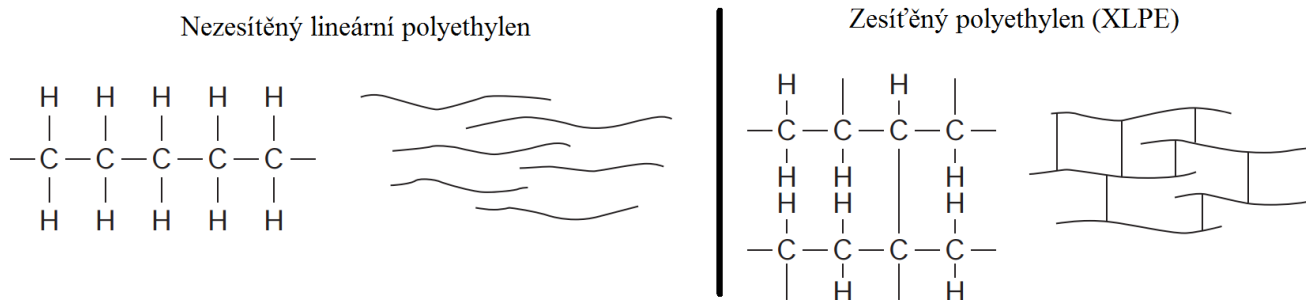
Síťování polymerů znamená vzájemné spojování polymerních řetězců viz obr. 1.2.1, čímž vznikají nevratné příčné vazby mezi řetězci, tedy prostorová síť. Proces síťování je postup pro výrobu polymerů s lepšími mechanickými a elektrickými vlastnostmi. Síťovaný polyethylen je vyráběn z nízkohustotního polyethylenu pod vysokým tlakem s organickými peroxidy jako přísadami [13]. Právě teplo a tlak způsobí spojení jednotlivých molekulových řetězců a tím změnu charakteru materiálu z termoplastického na elastomerní. Používá se hlavně v kabelovém průmyslu. Vzhledem k velké délce makromolekulárních řetězců stačí

přídavek malého množství síťovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vzrostla nekonečně [13]. Dnes jsou využívány hlavně tyto metody síťování [21]:

- síťování pomocí radiačního záření,
- síťování pomocí peroxidů,
- síťování pomocí silanů.

Díky tomuto postupu výroby vzniká odolnější verze polyethylenu, jedná se o větší odolnost vůči klimatickým vlivům, popraskání a vyšším provozním a hlavně kritickým teplotám (110 °C, krátkodobě až 250 °C) [22]. Míra zesílení také ovlivňuje tvárnost při zvýšené teplotě. Při malém počtu příčných vazeb si síťovaný polyethylen drží svoji tvárnost, s rostoucí mírou zesílení se tento znak vytrácí, ale XLPE se stává odolnějším a stálejším [13]. To je skvělá vlastnost u kabelů při vyšším proudovém zatížení. XLPE je nerozpustné v organických rozpouštědlech, nicméně bobtná [13]. Síťovaný polyethylen neztrácí tak rychle své mechanické a elektrické vlastnosti vlivem vyšší teploty jako běžný polyethylen, u kterého navíc dochází rychle k roztavení a následnému odkapávání hořícího materiálu [12]. To je nebezpečné kvůli dalšímu šíření případného požáru. Proto je tento materiál hojně využíván právě pro splnění přísnějších požárně bezpečnostních požadavků oproti nezesílenému polyethylenu nebo PVC. Při delším vystavení extrémním teplotám ztrácí své mechanické a elektrické vlastnosti stejně jako LDPE či HDPE [12]. Výhodou XLPE jako izolace resp. opláštění pro kabely středního a vyššího napětí jsou jeho malé dielektrické ztráty. Ty jsou zhruba o dva řády menší než u PVC, avšak vyšší než u nezesíleného polyethylenu [22].

Polyethylen má lineární molekulární strukturu, jak je názorně naznačeno v obrázku 1.2.2. Molekuly polyethylenu nejsou chemicky vázané, a proto může dojít snadno k deformaci při vyšší teplotě (ztráta vlastností), mezitím, co molekuly ve struktuře zesíleného polyethylenu (XLPE) tvoří trojrozměrnou síť, která při vyšších teplotách přebírá energii a tím zesiluje odpor k deformaci při vyšších teplotách [22]. Rozdíl ve struktuře můžeme pozorovat na obrázku 1.2.2.



Obr. 1.2.2: Struktura a chemické vazby nezesíťeného lineárního polyethylenů a zesíťeného polyethylenů [22]

1.2.5 LLDPE

LLDPE se skládá z dlouhých lineárních molekul, tím se podobá vysokohustotnímu polyethylenů HDPE, nicméně vlivem početnějších krátkých bočních řetězců, tvořenými za nízkých teplot a tlaků kopolymerů etylenu a butenu, má nižší hustotu než zmiňovaný HDPE. Hustota se pohybuje v rozsahu $0,91 - 0,93 \text{ g/cm}^3$ [12]. LLDPE je nejmladší ze zmiňovaných polyethylenů a vlastnostmi se podobá nízkohustotnímu polyethylenů. Rozdíly oproti LDPE jsou hlavně ve vyšší pevnosti v tahu, vykazuje větší elasticitu, což vede k větší odolnosti proti popraskání, proti nárazům a propíchnutí [23]. Dále má LLDPE širší teplotní rozsah použití a to hlavně směrem do záporných hodnot. Tento materiál může být použit i v teplotách blízcích se $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ pro svoji tvarovou stálost [23]. Bod tavení odpovídá teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Lineární nízkohustotní polyethylen sdílí s ostatními polyethyleny chemickou odolnost a parametry pro elektroizolační předpoklady [23]. Při extruzi materiálu je problémem vyšší viskozita, která komplikuje jeho finální zpracování [12].

1.3 EVA

Ethylenvinylacetát je kopolymer, který se zpracovává jako termoplast kopolymerací ethylenu a vinylacetátu. Vlastnostmi se více podobá elastomerům [12], nicméně povaha hodně závisí na obsahu vinylacetátu ve výsledném materiálu [24]. Při nejmenším poměru do 20 % si polymer udrží poměrně vysokou krystalinitu. Díky tomu vykazuje EVA kvalitní parametry pro elektroizolační aplikace. Dalšími vlastnostmi jsou malá hustota, dobrá pevnost v tahu a velmi vysoká pružnost, kdy se materiál dokáže natáhnout na několiknásobek své délky než se přetrhne [12]. Dále je důležité zmínit jeho odolnost proti UV záření a jiným vlivům prostředí [12]. Pokud bychom zvětšovali obsah vinylacetátu ke 30 %, bude narůstat pevnost v tahu, ale klesat pružnost a dielektrické vlastnosti. Okolo 50% obsahu vinylacetátu se pak kompletně vytrácí krystalická část a materiál se stává

amorfním [12]. Při takto vysoké koncentraci vinylacetátu se dá EVA využít jako kaučuk s vyšší teplotní odolností. Většinou se obsah vinylacetátu pohybuje v rozmezí od 10 % do 40 % [12]. Tímto proměnným dávkováním vinylacetátu je možno vyrobit ideální výrobek pro konkrétní účely. EVA kopolymery jsou více propustné pro plyny a vodní páry než např. LDPE. Proto je vhodný pro síťování, tím se zlepši hlavně jeho tepelná odolnost, ale také mechanické vlastnosti. EVA má také dobrou odolnost vůči namáhání a trhlinám [24].

Podle [24] se elektroizolační vlastnosti zhoršují s rostoucím obsahem vinylacetátu. To je způsobeno jeho polárním charakterem. Ačkoliv zůstane elektrická pevnost konstantní a relativní permitivita dokonce roste. Měrný elektrický odpor bude prudce klesat hned o několik řádů. Tento pokles je kompenzován zlepšujícími se mechanickými vlastnostmi, rostoucí pevností a teplotní odolností za cenu klesající flexibility. Na trhu se vyskytuje mnoho variací tohoto materiálu preferující buď elektroizolační parametry, kdy se v principu jedná o LDPE s nízkým procentem VA, nebo mechanické parametry, kdy procento vinylacetátu roste. Proto je tento materiál používán jak na samotnou izolaci vodiče, tak v případě většího obsahu monomeru na vnější opláštění kabelu. Velkou předností je pak schopnost ethylvinylacetátu přijmout vysoké množství přísad, aniž by zásadně křehl nebo ztrácel mechanickou celistvost [24]. To je dáno již zmiňovanou polární povahou materiálu. Plniva mohou zajišťovat chemickou odolnost nebo ohnivzdornost dosaženou přísadou trihydrátu hliníku (ATH). S ethylvinylacetátem se tak můžeme zčásti setkat jako s bezhalogenovým materiálem se samozhášivým charakterem používaným na výrobu kabelových pláštů [24].

1.4 PVC

Polyvinylchlorid je jeden z nejrozšířenějších termoplastů používán po celém světě a ve všech myslitelných oborech díky jeho cenové dostupnosti a modifikovatelnosti. Čistý PVC je velmi tuhý materiál, ze kterého by nemohly být zpracovány žádné výrobky [13]. Doplnuje se proto přísadami, plnivy, mazivy a pro lepší zpracovatelnost také změkčovadly [12]. Využití změkčovadel je výhodné pro výrobu profilovatelného materiálu ~ kabelové izolace [23]. PVC není rozpustný v kyselinách ani anorganických kyselinách či zásadách [12]. Poprvé byl vyroben již v roce 1912 a rozsáhlá výroba tohoto materiálu začala v roce 1935 [12]. Jak bylo řečeno, škála použití PVC je široká, pro nás je důležitá jeho aplikace pro izolaci a opláštění elektrických kabelů [25]. V tomto oboru byl dříve PVC jednoznačně

nejpoužívanějším materiálem, ale kvůli svému špatnému vlivu na prostředí a hlavně zdraví lidí je postupně vytlačován polyethylenem [13]. Hlavním důvodem jsou zpřísnující se požadavky na požární bezpečnost. Bod tavení byl pouze minoritním problémem, ačkoliv je tato hodnota nižší než u konkurenčního polyethylenu [26], některé modifikované PVC dosahuje pracovních teplot až 110 °C (u běžného PVC pro kabely je to 65 °C) [27]. Největším překážkou v použití je obsažená složka chlóru v materiálu. Při vystavení izolace kabelu otevřenému ohni a překročení teploty tavení, se začne vlivem tohoto halogenu uvolňovat hustý černý toxický dým [27]. Obsažený chlorovodík ve struktuře PVC je již při malé koncentraci velice nebezpečný pro lidské zdraví. Je to vysoce toxický plyn, který může poškodit zrak a popálit pokožku. Po jeho vdechnutí pak způsobuje vážné poranění plic. Tato rizika nevyváží ani samozhášivost, kterou zmíněný chlór materiálu propůjčuje [27]. PVC disponuje vysokou chemickou i mechanickou odolností, přestože v těchto parametrech nepřekoná polyethylen. Sdílí také špatnou reakci na ultrafialové záření, kdy časem degraduje. Tento efekt se dá mírnit příměsemi a sazemi [12].

PVC je využíván k elektrické izolaci a opláštění u kabelů pro nízké napětí. Důvodem je vysoká permitivita a dielektrické ztráty, které má ze všech zmiňovaných materiálů největší [28]. Také aditiva, v PVC hojně využívaná, mohou elektrické a mechanické vlastnosti různě měnit. Typické složení izolace je 52 - 63 % samotného PVC, 25 - 29 % změkčovadla, 5 - 16 % plniva, 2 - 4 % stabilizátoru, 0,2 - 0,3 % vosku a malé množství maziva a barviva. V hodnotách do desetiny procenta jsou pak přidány antioxidanty. Jako plnivo poslouží kaolin nebo uhličitán vápenatý CaCO_3 . Změkčovadlem jsou ftaláty, volené dle intervalu provozních teplot, nejčastěji však bis(2-ethylhexyl) ftalát (do 65 °C) [26].

V posledních letech bylo učiněno značného pokroku na poli mikro a nano materiálů. V [28] byly vyrobeny a porovnávány vzorky PVC s 2,5 % a 5 % koncentrací nanočástic oxidu křemičitého SiO_2 . Lisováním za teploty 135 °C a tlaku 135 MPa vznikly pláty s tloušťkou 3 mm, vyříznuté do kruhového tvaru s průměrem 10 cm. Vlivem příměsí SiO_2 se zlepšily dielektrické vlastnosti zhruba o 30 %, jako např. elektrická pevnost, odolnost proti částečným výbojům a měrný elektrický odpor (konkrétní hodnoty v [28]). Tyto nanokompozity mají lepší tepelnou stabilitu a požárně retardující vlastnosti. Dobrá kompatibilita mezi polymerem a zpracovaným oxidem křemičitým pomohla k vyšší pevnosti v tahu, ačkoliv další navýšení jeho obsahu vedlo naopak k poklesu vlivem rostoucí nehomogenity [28].

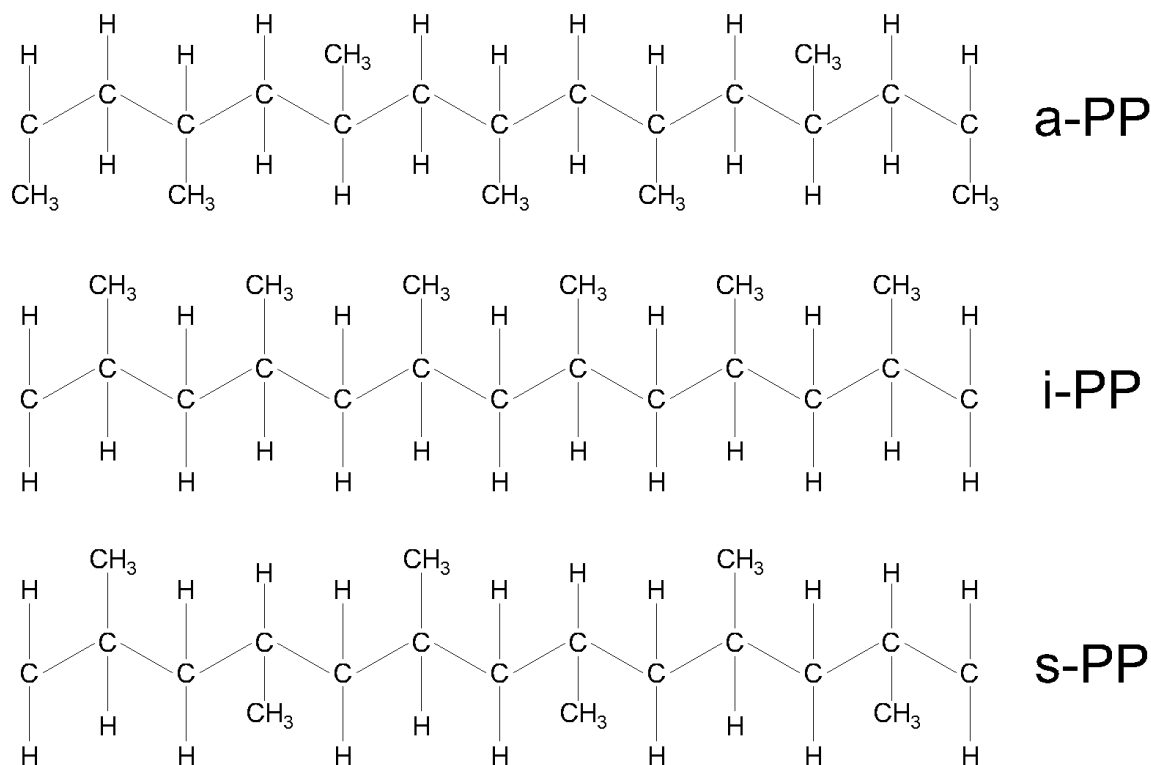
1.5 Polypropylen

Pro pochopení vlastností polypropylenu je důležité zmínit jejich závislost na takticitě¹ makromolekul vzniklého polymeru. Pro polypropylen je charakteristická methylová skupina CH₃. Její prostorová orientace vzhledem k hlavnímu uhlíkovému řetězci -C-C- pak určuje schopnost polypropylenu krystalizovat, viz obrázek 1.5.1 [29]. Polypropylen se nevyrábí radikálovou nebo kationtovou polymerací jako ostatní polymery obsahující vinylovou skupinu. Tímto způsobem by vznikal pouze ataktický polypropylen (a-PP), který nachází využití maximálně jako velice levná izolační hmota [13] a je spíše odpadním produktem kvůli své amorfní struktuře (velmi nízká teplota tání). S rostoucí takticitou, tedy pravidelností uspořádání methylové skupiny CH₃, roste i stupeň krystalinity. S tím souvisí i rostoucí pevnost, tvrdost či teplota tavení [30].

Dnes se absolutní většina polypropylenu vyrábí iontově-koordinační polymerací za pomoci speciálního katalyzátoru Zieglerova typu (např. chloridy titanu, TiCl₃, TiCl₄, aj. [30]), čímž vzniká izotaktický polypropylen (i-PP) s mírou krystalinity 60-75 %. Je to neprůhledný polymer. Vyznačuje se výbornými elektroizolačními vlastnostmi i při vysokých frekvencích díky nepolární struktuře (podobně jako polyethylen) a hustotou 0,90 g/cm³ až 0,92 g/cm³ [13]. Všechny methylové skupiny jsou na jedné straně řetězce, viz obrázek 1.5.1. Tento materiál odolá bez nutnosti síťování [31] vyšším teplotám než polymery na bázi ethylenu a to až do 135 °C, s teplotou tání 170 °C [12]. Svými vlastnostmi je nejbližší lineárnímu polyethylen. Oproti HDPE je lehčí, ale zároveň má vyšší pevnost v tahu a tlaku, otěruvzdornost i odolnost proti korozi při napětí, takže se neobjevují trhlinky a popraskání povrchu. Obdobná je i chemická odolnost. Polypropylen začne bobtnat v ketonech, esterech a uhlovodících [32]. V uhlovodících je také rozpustný při teplotách nad 90 °C [12, 13]. Polypropylen disponuje menší teplotní roztažností než HDPE [20] a je také méně propustný pro plyny a páry. To znesnadňuje případné síťování [12]. Nevhodný je pro aplikace pod 10 °C kvůli křehkosti při nízkých teplotách. Tento neduh se částečně kompenzuje kopolymerací s ethylenem [33], tím se zvýší houževnatost a použitelnost i při záporných teplotách do -7 °C [13, 32]. Velkou nevýhodou je sklon k oxidaci a stárnutí při působení atmosférických jevů. *“Příčinou je přítomnost terciálních uhlíků v makromolekule polypropylenu, které jsou velmi náchylné k oxidační destrukci, která vede ke křehnutí,*

¹ Takticita charakterizuje uspořádání makromolekul, resp. jejich pravidelnost.

praskání povrchu, zbarvování a rychlému poklesu mechanických vlastností“ [32]. Také se zvyšuje obsah karbonylových a peroxidových skupin, které absorbují ultrafialové záření a tím i energii z něj. To podporuje degradaci vlivem slunečního záření, resp. UV záření, a k rozpadu materiálu tak dochází v intervalu několika měsíců [12, 32]. Proti tomuto nežádanému jevu se polypropylen stabilizuje pomocí sazí (zhruba 2,5 % obsahu) [12], které prodlouží životnost u venkovního použití na 6 let [33].



Obr. 1.5.1: Tři různé struktury základního řetězce polypropylenu, ataktického (náhodné rozložení substituentů), izotaktického (substituenty v jedné polorovině) a syndiotaktického (substituenty střídavě v obou polorovinách) [6, 12]

Původní záměr, aplikovat i-PP jako izolaci pro výkonové kabely pro jeho vyšší tepelnou odolnost a skvělé elektroizolační možnosti, narážel na faktický nedostatek flexibility tohoto materiálu. Ta byla ještě nižší než u HDPE, kterému je tato nevhodná vlastnost také vyčítána [34]. Dalším nedostatkem byl vznik sferulit² ve struktuře, které snižují elektrickou pevnost v místech jejich výskytu. Degradace je navíc podpořena kontaktem s mědí [34]. V posledních letech začalo být možné syntetizovat vysokomolekulární polypropylen, tzv. syndiotaktický polypropylen (s-PP), použitím metallocenových katalyzátorů. To bylo s existujícími katalyzátory Zieglerova typu velmi obtížné [34]. V tomto materiálu se střídají methylové skupiny CH₃ pravidelně na obou stranách uhlíkového řetězce -C-C-,

² Sferulity jsou tenké jehlinové útvary, mikrostrukturní jednotky v semikrystalických polymerech.

viz obrázek 1.5.1 [29]. Vývoj tohoto materiálu financovaly často samotné kabelářské společnosti pro vytvoření lepšího materiálu ve svém průmyslu. Syndiotaktický polypropylen odstraňuje výše zmíněné nedostatky izotaktického polypropylenu. Díky lepším vlastnostem, co se týče maximální teploty i mechanické odolnosti a obdobnému elektroizolačnímu charakteru proti XLPE, je to další silný adept pro izolaci kabelů do budoucna. To prokázal experiment [34], kde kabel vyrobený z s-PP prošel dlouhodobému testu odpovídající zátěži v rozpětí třiceti let. Po testu kabel nevykazoval žádné dramatické ponížení hodnoty průrazného napětí, ba dokonce překonal výsledky XLPE izolace. Podobně pozitivní výsledky ukázal i test na částečné výboje [34]. s-PP se hodí do uzavřených a málo větraných prostor jako náhrada PVC. V případě požáru se totiž neprodukuje hustý dým a neunikají do ovzduší žádné toxické látky [6]. Nevýhodou je ovšem stále špatná použitelnost při záporných teplotách, kde ztrácí svoje mechanické přednosti a velmi rychle křehne [34].

1.6 EPDM a EPM

Kaučuky EPDM (ethylene propylene diene monomer) a EPM (ethylen propylene monomer) jsou amorfní kopolymery ethylenu a propylenu, resp. dienu, s různým poměrem jejich obsahu dle požadovaných vlastností [13]. S větší koncentrací ethylenu roste i poměr krystalické fáze a vlastnosti s ní spojené. Při semikrystalickém nebo amorfním složení vyniká značná flexibilita i při nízkých teplotách, s teplotou skelného přechodu $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [35]. Dle složení se pak mění maximální teplota použití od 125 do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, které se dosahuje vulkanizací [13]. Vulkanizace EPM je náročná, dá se provést pouze peroxidy. Tento nedostatek se odstranil přidáním nekonjugovaných dienů v terpolymeru EPDM. S jeho rostoucí koncentrací, 3 - 10 % obsahu, roste rychlost vulkanizace, která se realizuje sírou. Používají se také pryskyřice nebo peroxidy. EPM má zcela nasycené řetězce díky náhodně rozloženým monomerním jednotkám. Disponuje tak zvýšenou odolností proti stárnutí, což je u kaučuků jinak neobvyklé. Tato vlastnost oprostí uje od nutnosti přidání antidegradantů a stabilizátorů proti UV záření a oxidaci [12]. Podobná je situace u EPDM, ačkoliv disponuje nasyceným hlavním řetězcem, je o něco méně odolný. Kvůli snadnější vulkanizaci a přidání dienu se objevují dvojnásobné vazby v jeho bočním řetězci, tím mírně klesá jinak stále vynikající odolnost proti degradaci [12]. Oba materiály se vyrábějí roztokovou kopolymerací s pomocí Zieglerových-Nattových katalyzátorů. V dnešní době se využívají i nové metalocenové katalyzátory [36]. Jako nepolární elastomery mají vysokou elektrickou rezistivitu a

chemickou odolnost proti polárním rozpouštědlům. Odolává vodě, kyselinám, alkoholům a ketonům. Opakem k tomu je malá odolnost proti organickým rozpouštědlům, olejům [36].

Ethylen-propylen kaučuky a elastomery jsou dnes používány v aplikacích, kde je nezbytná velká flexibilita i při extrémně nízkých a vysokých teplotách. Často nahrazují kabelovou izolaci z XLPE a jsou na vzestupu díky jejich dlouhodobé odolnosti proti oxidaci, UV a ozonu. Kabely s tímto materiálem prokázaly životnost přes 40 let bez závažnějších selhání. Nevýhodou jsou vyšší dielektrické ztráty [36].

Tab. 1.6.1: Tabulka srovnávající nejdůležitější parametry popisovaných materiálů používaných v kabelovém průmyslu (sestaveno na základě: [12, 20, 35, 37–39]).

Parametr \ Materiál	LDPE	HDPE	XLPE	LLDPE	EVA	PVC	PP	EPDM	
Hustota [g/cm ³]	0,91~0,94	0,94~0,97	0,925	0,915	0,935	1,2~1,4	0,9	0,86	
Teplotní rozsah použití	max.	80	100	100*	50	105	65	135	110
	min.	-40	-60	-40	0	-20	-10	-7	-50
Pevnost v tahu [MPa] protažení [%]	8-23	18-35	18-24	20-30	10-25	10-25	21-37	7-20	
	300	150	400	500	600	200	100	600	
Elektrická pevnost [kV/mm]	22	27,5	22	25	30	14,5	40	40	
Dielektrická konstanta při 1 kHz	2,25	2,3	2,35	2,3	2,65	2,9	2,3	2	
Měrný el. odpor [Ω·m]	10 ¹⁵⁻¹⁷	10 ¹⁵⁻¹⁷	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	10 ¹³⁻¹⁷	10 ¹²⁻¹⁴	10 ¹⁷	5.10 ¹⁶	

Pozn: Jednotlivé údaje se mohou mírně lišit podle různých výrobců a publikací.

*Krátkodobě vydrží až 250 °C, na rozdíl od ostatní materiálů tavicích se do 150 °C.

1.7 Další používané materiály

Polychloropren je syntetický kaučuk také znám pod obchodním označením jako Neopren. Je používán často v náročných provozních podmínkách, kde se pro vynikající mechanické vlastnosti odpouští horší dielektrické parametry a vyšší cena. Pevnost, odolnost proti prostředí a otěru, dlouhověkost, vysoká spolehlivost a odolnost proti polárním rozpouštědlům kvalifikuje tento materiál pro použití v důlních prostorech, k armádnímu užití nebo v ropném a plynárenském průmyslu. Neopren má také dobrou odolnost proti ohni [12, 40].

Hypalon - CSPE (chlorsulfonovaný polyetylen) je materiál s podobným výčtem vlastností jako Neopren. Vyniká hlavně odolností proti UV záření bez závažné degradace, schopností pracovat za vyšších teplot, kde by běžná polymerní izolace neobstála. Jedná se ale o prvotřídní izolaci, čemuž odpovídá vyšší cena, stejně jako v případě Neoprenu [12].

Polytetrafluorethylen - PTFE (známější jako Teflon, což není jediná obchodní značka označující tento polymer) je termoplast s jednou z nevyšších hodnot hustoty $2,2 \text{ g/cm}^3$ [12]. Tento fluoropolymer je nehořlavý, chemicky nejodolnější termoplast, vysoce odolný proti povětrnostním vlivům s bodem tání nad 345 °C [12]. To, spolu s vysokou viskozitou taveniny, znamená, že se nemůže zpracovávat standardními postupy, což dělá jeho výrobu náročnou a pořizovací cenu vysokou. Jeho vlastnosti se mění až při hodnotách nad 260 °C , proto je takto nastavena horní hranice intervalu použití. Opakem je pak teplota pod -150 °C , kdy si stále zachovává flexibilitu. Teflon se díky svému nepolárnímu charakteru a lineární struktuře perfektně hodí pro elektroizolační účely, viz tabulka 1.7.1 [12].

Do dnešního dne byly v kabelovém průmyslu vyvinuty další fluoropolymery, vyznačující se podobnými vlastnostmi. Jedná se o Fluorovaný ethylen-propylen (FEP), Perfluoroalkoxy kopolymer (PFA) a Poly(ethen-tetrafluorethen) (ETFE) [41]. Uplatnění pro izolace kabelů nachází hlavně v elektronice pro lékařství, letectví, v těžkém nebo automobilovém průmyslu [42]. Při vystavení vnějším vlivům na Floridě, USA, nebyly zjištěny žádné zásadní změny vlastností ani po 20 letech u PTFE a FEP, resp. 10 letech u PFA a ETFE [41].

Tab. 1.7.1: Srovnání parametrů jednotlivých fluoropolymerů používaných v kabelovém průmyslu [43]

	Hustota [g/cm ³]	Interval použití [°C]	Pevnost v tahu [MPa]	Protažení [%]	Elektrická pevnost [kV/mm]	Dielektrická konstanta při 1MHz	Měrný el. odpor [Ω·m]
PTFE	2,15	260 -150	21-34	300-500	18	2,1	>10 ¹⁸
FEP	2,15	200 -80	21	300	59	2,1	>10 ¹⁸
PFA	2,15	260 -200	27	300	60	2	>10 ¹⁵
ETFE	1,76	150 -80	41	150	72	2,6	>10 ¹⁶

2 Degradace a atmosférické stárnutí polymerů

Atmosférické stárnutí polymerů je nevratná změna chemického složení a s tím související změna vlastností materiálu, způsobená dlouhodobým působením klimatických jevů, případně mechanického a chemického namáhání [32]. Celá problematika atmosférického stárnutí polymerů je velice složitá kvůli různým kombinacím působících faktorů a jejich intenzitách. V určitých kombinacích mohou působit dva různé degradační faktory paradoxně proti sobě, většinou se však jejich účinky sčítají [37]. K nežádoucím změnám může dojít i při samotné výrobě a zpracování polymeru, hlavně kvůli tepelnému a mechanickému namáhání [32]. Tento proces se pak v odborné literatuře nazývá degradací polymeru. Pojem degradace se ovšem hojně používá pro pojmenování veškerých nežádoucích procesů, které zhoršují vlastnosti materiálu v průběhu času [13]. Vliv povětrnosti se zpravidla nejdříve projeví změnou barvy na povrchu polymeru spolu se ztrátou lesku. Kvůli chemickým změnám se zhoršují elektrické a mechanické vlastnosti. To je dobře patrné povrchovým praskáním a křehnutím [13]. Vliv působení daných atmosférických jevů se může lišit podle ročního období, geografické polohy nebo nadmořské výšky. Velký vliv má také způsob používání. Hlavními degradačními faktory je působení slunečního záření (a to kvůli UV spektru v něm obsaženém), atmosférického kyslíku a proměnlivé faktory, jakými jsou teplota či vlhkost (déšť) [32]. Kvůli časové náročnosti jsou zkoušky přirozeného stárnutí nevhodné a vzhledem ke geografickému hledisku poměrně neprůkazné. Z tohoto důvodu se dnes dělají zkoušky zrychleného (v anglické literatuře nazýváno hlavně jako „akcelerované“) stárnutí. Při němž se konkrétní materiál vystaví působení konkrétního degradačního činitele, nebo více činitelům ve vzájemné kombinaci, a to v mnohem vyšší intenzitě po kratší časový interval. Tímto způsobem se proces stárnutí značně urychlí a mohou se analyzovat projevené známky degradace, tedy změny ve struktuře materiálu. Komplikací umělého stárnutí jsou pak nejednoznačně přepočítatelné výsledky vzhledem ke stárnutí v přirozených podmínkách [37]. Tato práce je zaměřena hlavně na působení UV záření a tím způsobené degradační procesy uvnitř struktury polymerní izolace elektrického kabelu. Zajímat nás tedy budou hlavně polymerní materiál jako např. polyethylen, polypropylen a polyvinylchlorid, které patří do skupiny, jejichž povětrnostní odolnost je závislá na přísadách [12]. Nejprve si však krátce popíšeme i ostatní degradační faktory.

2.1 Vliv kyslíku

Proti vlivu kyslíku a jím způsobeným oxidačním reakcím ve struktuře je většina polymerů poměrně odolných, pokud se nepřidají jiné faktory, jako např. vysoká teplota (pak mluvíme o termooxidaci), sluneční záření (fotooxidace) nebo mechanické namáhání materiálu [32]. Taktéž se může vyskytnout samovolná oxidace, označovaná jako autooxidace. Nebezpečná je pro svoji řetězovou reakci, která jakmile započne, samovolně produkuje radikály iniciující další reakce bez nutnosti externího dodání energie (UV, teplo, atp.) [12]. Zmíněné procesy jsou důvodem měnících se mechanických i elektrických vlastností materiálu. Problém se týká hlavně polyolefinů (polyethylen, polypropylen, ethylenvinylacetát), polykarbonátů, styrenových polymerů a pryží z nenasycených kaučuků [13]. Schopnost reagovat s kyslíkem je dána hlavně chemickou strukturou makromolekuly. Nejdolnější jsou polymery s nasyceným nerozvětveným řetězcem. Tato odolnost klesá se zvyšujícím se větvením makromolekulové struktury od polyethylenu přes kopolymery ethylen/propylenu k polypropylenu [12, 32]. Polypropylen oxiduje rychleji než polyethylen, neboť vodík vázaný na terciálním uhlíku se radikálovou reakcí (jakou je oxidace) jednodušeji odštěpí, nežli vodík vázaný na sekundárním uhlíku. Proto oxidují polyethylen nebo PVC pomaleji než polypropylen [32]. Kyslík prostupuje amorfní fází materiálu snadněji než krystalickou fází, proto u polyolefinů neprobíhá oxidace rovnoměrně v celém objemu, ale přednostně právě v amorfní oblasti, kudy následná degradace rychleji postupuje hlouběji do materiálu [12]. Dalším důležitým faktorem urychlující oxidaci je vznik karbonylových skupin během polymerace nebo termooxidace, které mají silné absorpční vlastnosti vzhledem k UV záření [12]. Rychlost oxidace pozitivně ovlivňuje i vyšší míra zesíťování a zvýšení polarity. Oboje snižuje rozpustnost a difúzi kyslíku [13]. Posledním prvkem ovlivňujícím oxidaci jsou poruchy ve struktuře materiálu, případně nečistoty z monomeru ještě z výroby [32].

2.2 Vliv teploty

Vlivem změny teploty se mění mechanické i elektrické vlastnosti polymerů. Při velmi nízkých teplotách se pohyblivost makromolekul zpomaluje a materiál křehne, odtud název mezní teploty skelného přechodu, kdy už je polymer z mechanického hlediska nepoužitelný [44]. Se zvyšující se teplotou dojde nejprve k fyzikálním změnám (změna fázové struktury, tvarové stálosti, atd.), poté začnou v makromolekule vznikat nevratné chemické reakce, nazývané jako tepelná degradace, vedoucí k trvalým změnám ve struktuře a s tím

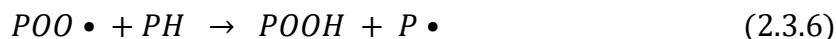
souvisejícím negativním změnám vlastností [44]. Efekt vyšší teploty se na polymeru projeví buď tím, že začne měknout (díky přijaté energii makromolekuly překonají přitažlivé síly a polymer začne být viskózní), nebo dojde ke změně struktury polymeru a začnou se makromolekulární látky štěpit na nízkomolekulární (bez chemických změn) [44]. To je opačný proces polymerace. Když nastane, říkáme, že látky tzv. depolymerují. Pokud k chemickým změnám dojde, jde o destrukci makromolekuly. Ta nastává u látek, které snadno odštěpují reaktivní skupiny [13]. Mohou odštěpovat např. nízkomolekulární zplodiny jako chlorovodík u PVC [44]. Souhrnný název pro všechny tyto pochody je potom „degradace“ [13].

Sluneční paprsek tvoří z poloviny infračervené záření ohřívající povrch materiálu. V polohách Evropy nepřevyšuje maximální hodnota ohřátého povrchu vlivem slunečního záření 65 °C, v oblastech okolo rovníku se tento údaj pohybuje do 80 °C - 90 °C. Důležitým faktorem je pak i barevný odstín povrchu [12, 32]. Tyto intervaly teplot většinou nestačí na přímou degradaci uvnitř struktury polymeru, ovšem napomáhají k urychlení ostatních degradačních procesů jakou je například oxidace, které dodají potřebnou energii. Odtud pojem termooxidace. Časté jsou výkyvy teplot (i během dne) dostatečné pro vyvolání tvarových změn výrobku, které mohou vést k mechanickému pnutí. Tímto způsobem vznikají poměrně snadno trhlinky a popraskání na povrchu. Střídání teplot může také ovlivnit změnu krystalinity polymeru [32]. Změna krystalinity ovlivňuje vedle mechanických vlastností také difúzi ozonu a kyslíku do polymeru, čímž napomáhá oxidačnímu stárnutí, resp. degradaci molekulou ozonu [32]. Při zvýšené teplotě dochází také k migraci změkčovadel, stabilizátorů nebo jiných přísad z polymeru, to opět nepříznivě napomáhá degradaci [12]. Henryho zákon říká, že zvýšení teploty o 10 °C zrychlí proces chemické reakce na dvojnásobek [12].

Ke změnám vlastností vlivem chemických reakcí dochází neustále, jak při nižších teplotách, kdy jsou tyto procesy pomalejší, tak při vyšších teplotách, kdy se jejich rozvoj stupňuje. Není specifikována žádná pevná hodnota teploty, při které začne polymer degradovat. *„Vzrůst reakční rychlosti je přitom dán aktivačními energiemi příslušných reakcí. U daného polymeru můžeme proto při dlouhodobém působení nízkých teplot pozorovat stejné změny jako při vysokých teplotách po krátké době“* [12].

2.3 Vliv ozonu, vody a nečistot

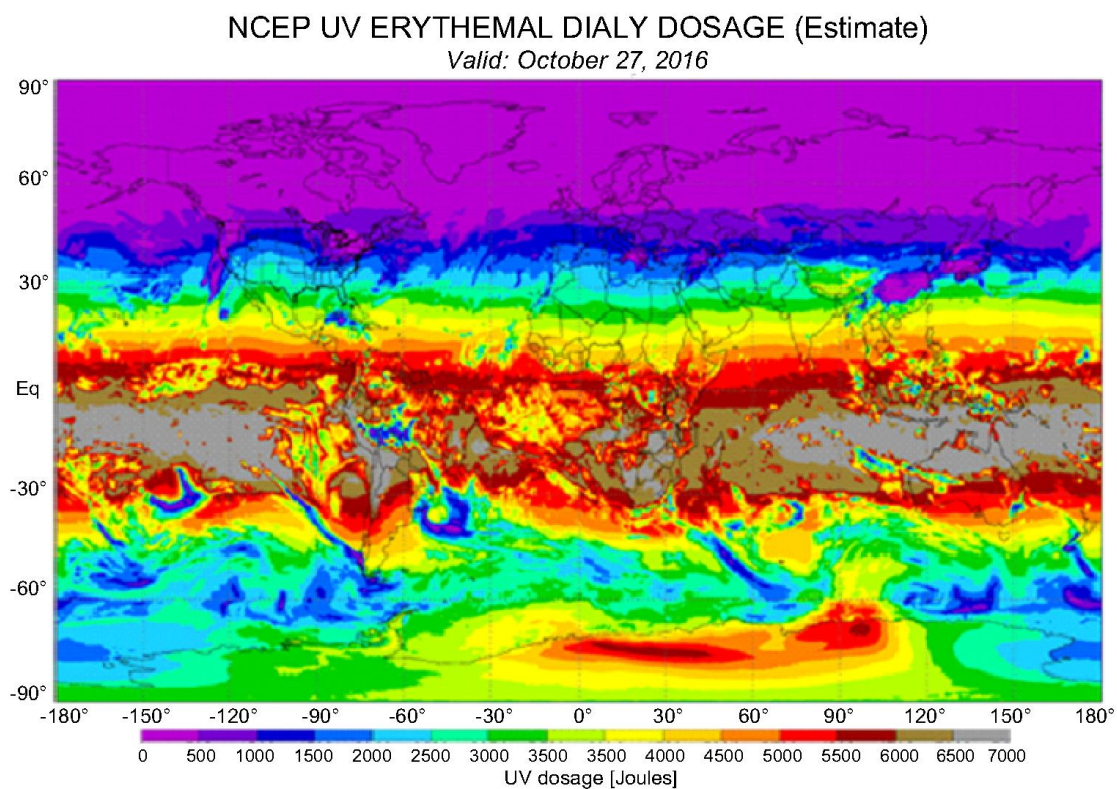
V posledních letech je zdůrazněn vliv nečistot obsažených ve vzduchu, které mohou iniciovat degradační reakce polymerů [45]. Jedná se hlavně o oxid dusičitý, oxid siřičitý a ozon [45]. Tvorba ozonu probíhá v atmosféře a jeho největší koncentrace je pak ve výškách okolo 30 km. V důsledku proudění se nepatrné množství ozonu dostává až k povrchu Země [32]. Jak je naznačeno v rovnici 2.3.1 a 2.3.2, ozon i oxid dusičitý podléhají slunečnímu záření [45]. Vzniklý atom kyslíku pak může podnítit štěpení polymerní makromolekuly PH [45]. Následuje vznik volných radikálů $P\cdot$ a hydroxylových radikálů $\cdot OH$ (rovnice 2.3.3), které znovu reagují s makromolekulou polymeru PH (rovnice 2.3.4) a nastartují tak degradační cyklus [12]. Jak bude dále podrobněji vysvětleno v kapitole „2.5 Mechanismy UV degradace polymerních materiálů“, vzniklé produkty (POOH) těchto reakcí (rovnice 2.3.5 a 2.3.6) absorbují záření v oblasti UV a tím napomáhají fotodegradaci, resp. fotooxidaci [12].



2.4 Vliv slunečního záření

Slunce uvolňuje okolo sebe velké množství energie formou elektromagnetického záření. Sluneční záření je polychromatické a vzniká ve fotosféře [46]. Vlnové délky (λ) této radiace začínají na desetinách nanometru a zjištěný spektrální rozsah končí až u vlnových délek v řádech metrů [46]. Patří sem gama a ultrafialové záření, viditelné světlo a také infračervené záření. Na Zemi proniká okolo 50 % záření, dalších přibližně 20 % je pohlceno atmosférou naší planety a zbylých 30 % pak odraženo zpět do vesmíru [46]. Z čistě energetického pohledu je pro nás nejvýznamnější rozsah vlnových délek od 200 nm do 3000 nm. Příkon záření dopadajícího na povrch zemské atmosféry je asi 1360 W/m^2 a je nazýván solární konstantou [47]. Zastoupeno je ultrafialovým zářením (od 280 nm do 400 nm), dále pak viditelným světlem s vlnovou délkou 390 nm až 790 nm a konče infračerveným zářením vlnovou délkou v rozsahu 780 nm – 10 000 nm [47].

Většina UV záření, se kterým se v každodenním životě můžeme setkat, je slunečního původu. Jeho intenzitu ovlivňuje mnoho faktorů. Jednoznačně nejdůležitějším je geografická poloha. Na obrázku 2.4.1 můžeme pozorovat několikanásobně větší intenzitu UV záření okolo rovníku v porovnání s Českou republikou. Na rovníku je intenzita po celý rok zhruba konstantní, přičemž na zeměpisné šířce 50°s.š., odpovídající pozici centrální Evropy, začíná intenzita narůstat až přelomem března a dubna, maximum dosahuje v létě a od října opět klesne k minimu [37]. Dalším důležitým faktorem je nadmořská výška. S každým přibývajícím kilometrem nadmořské výšky roste také intenzita UV záření o 10 % [48] (některé zdroje uvádějí až 15 % [49]). Rozhodující je také dráha slunečních paprsků procházejících atmosférou. Pokud je Slunce vysoko nad obzorem, dráha ozonovou vrstvou je kratší a pohltí se méně UV [48]. Následují faktory jako oblačnost nebo množství ozónu, u obojího platí nepřímá úměra [48, 49].



Obr. 2.4.1: Denní intenzita UV záření na Zemi. (Převzato z [51])

Umělé zdroje ultrafialového záření jsou hlavně tělesa zahřátá na velmi vysokou teplotu, např. elektrický oblouk při obloukovém svařování či elektrickém zkratu, plazmový hořák, rtuťové, xenonové a fluorescenční výbojky [50].

UV záření dopadající na zemský povrch můžeme rozdělit na tři části, a to krátkovlnné UV-C, záření se střední vlnovou délkou UV-B a dlouhovlnné záření UV-A [52].

2.4.1 UV-C

UV-C je krátkovlnné záření s vlnovou délkou $\lambda = 100 - 280$ nm [52]. Tento druh záření se na zemský povrch prakticky nedostane, protože je téměř úplně pohlcen ozonovou vrstvou a kyslíkem při průchodu atmosférou [48]. Ozáření tímto typem záření má biologicky negativní efekt. Proto se vlastnosti UV-C používají ve zdravotnictví při sterilizaci nejrůznějších předmětů a prostor. Jako zdroj slouží germicidní výbojky, velice podobné klasickým zářivkám z křemenného skla [52]. Neobsahují na stěně luminofor, který by pohlcoval záření UV a naopak vyzařoval viditelné světlo. Podstatou sterilizace je fotochemická změna nukleonových kyselin, enzymů, proteinů a biomakromolekul. Výsledkem je tedy zničení veškerých mikroorganismů jako virů, bakterií a plísní. Maximálních sterilizačních účinků je dosaženo okolo 265 nm [52].

2.4.2 UV-B

Jedná se o záření se střední vlnovou délkou od 280 nm – 315 nm [52]. Toto spektrum UV záření dopadá na zem jen z deseti procent své původní intenzity, protože je jinak silně pohlcováno ozonovou vrstvou [48]. I přesto však nemůže být přehlíženo kvůli jeho vlnové délce, která může nastartovat některé fotochemické reakce po absorbování fotonu konkrétní látkou. Tyto procesy začínají právě v okolí vlnové délky 290 nm [53]. Také je velmi nebezpečné pro zdraví člověka, způsobující popálení kůže, popř. rakovinu kůže [48].

2.4.3 UV-A

Poslední skupinou je dlouhovlnné záření s vlnovou délkou $\lambda = 315 - 400$ nm, nazývané UV-A [52]. Toto záření je pohlcováno ozonovou vrstvou nejméně, a to ze 30 %. Proto až 99 % dopadajícího UV záření na povrch země je příspěvkem těchto vlnových délek [49]. Tyto vlnové délky jsou zodpovědné za pigmentační a fotochemické účinky [48].

Ohledně absorpce UV záření ozonem musí být započítán i rozptyl slunečního záření vlivem molekul vzduchu, vzdušné vlhkosti a aerosolu (kapičky vody a částice prachu), které se v atmosféře nachází. Následkem toho je záření dopadající na povrch Země, resp. způsobující degradaci polymerů, složené z přímého slunečního záření a z rozptýleného

světla v atmosféře. Intenzita rozptýleného záření se počítá pomocí následující, tzv. Rayleighovo rovnice (2.4.1):

$$\frac{I}{I_0} = 24\pi^3 \frac{NV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \quad (2.4.1)$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího světla, I je celková intenzita světla rozptýleného do všech směrů, N označuje počet částic v objemu V , n_0 je index lomu vzduchu a n je index lomu rozptylující částice [45].

Ta říká, že intenzita rozptýleného záření je funkcí převrácené 4. mocniny jeho vlnové délky λ . Ačkoliv je tedy během polojasného až oblačného dne přímá sluneční radiace blokována, je intenzita záření s vlnovou délkou ultrafialového spektra silnější, než při jasné obloze. Důvodem je, že k části UV záření, které oblačnost nezastaví (až 70 % UV záření prochází) se přičte ještě intenzita záření rozptýleného, které by v případě čisté oblohy dosahovalo minimálních hodnot [45]. V [54] bylo zjištěno, že tato rozptylová složka navyšuje celkovou intenzitu UV záření až o 20 %.

Podle prvního fotochemického zákona může k fotochemickým reakcím vést jen ta část záření, jež je zcela absorbována do struktury materiálu. To znamená, že se spektrum zdroje musí shodovat se spektrem, které látka absorbuje [55]. Aby začal proces degradace, musí být energie absorbovaného záření dostatečná k narušení chemické vazby dané látky. Druhý fotochemický zákon pak upřesňuje problematiku a říká, že počet aktivovaných molekul se rovná počtu absorbovaných světelných kvant [55]. To znamená, že jeden foton může vyvolat jen jednu transformaci. Rovnice 2.4.2 popisuje počet aktivovaných molekul N vlivem absorpce záření o energii E a vlnové délce λ ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ J·s je Planckova konstanta) [45, 55].

$$N = \frac{E}{h\nu} \quad (2.4.2)$$

V chemii je kvantita vyjadřována v molech a energie v kilojoulech. Množství energie odpovídající jednomu molu fotonů se nazývá „*einstein*“. Tato hodnota energie je získána vynásobením energie jednoho fotonu a Avogardovy konstanty $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Rychlost světla $c = 3,10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [55].

$$E(1 \text{ einstein}) = N_A \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,197 \cdot 10^5}{\lambda [\text{nm}]} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (2.4.2)$$

Z rovnice 2.4.2 vyplývá, že energie jednoho einsteinu je nepřímo závislá na vlnové délce záření. Hodnoty pro různé vlnové délky jsou v tabulce 2.4.1

Tab. 2.4.1: Srovnání energie záření vybraných vlnových délek [32].

Vlnová délka záření [nm]	Energie záření [kJ/mol]	Vlnová délka záření [nm]	Energie záření [kJ/mol]
800	150	300	399
500	239	295	405
400	299	290	414
350	342	254	471
320	374	200	599
310	386	100	1200

Záření s vlnovou délkou 300 nm má dostatečnou energii k uvolnění vazby C-C, C-Cl nebo C-N. Například polyamidy, obsahující C-N skupinu, jsou tímto zářením přímo ohrožovány a vybuzuje se jím silná fotolýza, resp. fotodegradace [32].

Pro vyvolání těchto fotochemických reakcí se nejprve musí dané záření absorbovat. Tak se energie z fotonů dostává do struktury materiálu. Absorbované záření nemusí být dostatečně silné, aby narušilo danou chemickou vazbu, která ho absorbovala. Nicméně tímto způsobem vstoupí energie z daného záření do systému a v nejslabším bodě řetězce poté vyvolá štěpení [45]. Jako příklad poslouží karbonylová skupina C=O s vazební energií přibližně 728 kJ/mol. C=O vzniká již při výrobě vlivem tepelného zpracování např. v polyethyleny nebo PVC. Tato skupina absorbuje záření okolo $\lambda = 310 \text{ nm}$ [45]. Energie z této vlnové délky nestačí k narušení dvojité chemické vazby mezi uhlíkem a kyslíkem, tím pádem nedochází k jejich roztržení. Ovšem absorbovaných 386 kJ/mol může být vedeno podél řetězce, kde napadne nejslabší místo, tedy nejslabší vazbu, která se v materiálu nachází [32]. Tak dochází ke štěpení např. etherových vazeb, přestože tato vazba neabsorbuje v žádném spektru UV záření [12]. V tabulce 2.4.2 jsou uvedené vazební energie charakterizující pevnost vybraných chemických vazeb.

Tab. 2.4.2: Srovnání disociační energie vybraných vazeb (sestaveno na základě: [32, 45]).

Vazba	Energie vazby [kJ/mol]	Vazba	Energie vazby [kJ/mol]
C=N (nitril)	875	C-O	364
C=C	600-837	N-H	351
C=O	728	C-C (alifatická)	334
C=S	628	C-O (ether)	330
C-H (acetylen)	506	C-Cl	326
C-H (ethylen)	444	C-N (nitromethan)	284
C-H (methan)	410	O-O (peroxid)	268
Si-O	293-372	C-N (amid)	222

2.5 Mechanismy UV degradace polymerních materiálů

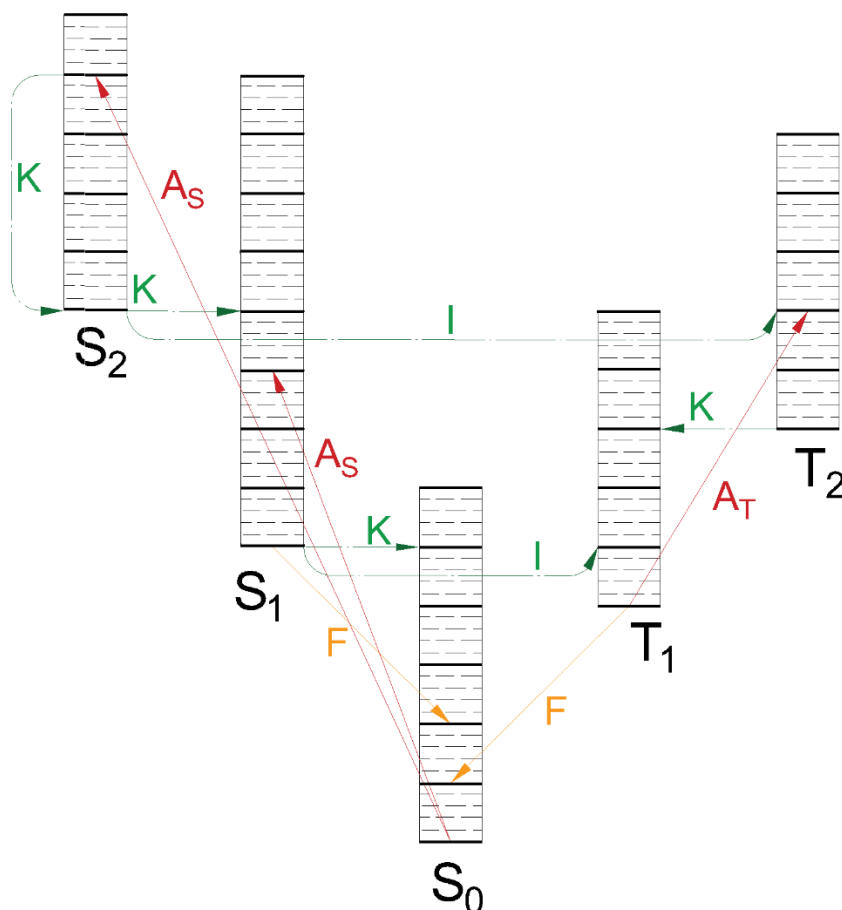
2.5.1 Mechanismus fotooxidace polyolefinů

S ohledem na experimentální část této práce je následující kapitola zaměřena pouze na jednu skupinu polymerů - polyolefiny. Fotodegradace polyolefinů je přičítána především přítomnosti zbytkového množství katalyzátoru nebo hydroperoxidových a karbonylových skupin. Ty se v materiálu začínou tvořit zejména kvůli vysokým teplotám dosahovaných při výrobě a zpracování, nebo vlivem prostředí při uskladnění. Všechny tyto skupiny absorbují v různé míře UV světlo nad 290 nm, čímž se zásadně podílí na fotochemických reakcích [45]. Vysoká iniciační schopnost hydroperoxidů a peroxidů vyplývá z vysokých kvantových výtěžků, s nimiž se rozkládají na volné radikály [45]. Je třeba zdůraznit, že jako fotosenzibilizátory mohou působit i nečistoty zanesené do materiálu při výrobě, vady ve struktuře, ale i některé příměsi, kterých každý materiál obsahuje velké množství [45]. Všechno to mohou být látky, které pomohou absorbovat světlo a tím i iniciovat fotochemické reakce. Stejně jako mohou tyto příměsi fotodegradaci napomáhat, jiné jí mohou zabraňovat. Jsou to látky, které absorbují aktivní záření a energii z něj vyzáří v jiných vlnových délkách. Ty se do materiálu přidávají jako aditiva, aby výrobek stabilizovaly proti vlivu UV záření [32]. Tato problematika bude blíže popsána v další části práce. První degradační účinky UV záření se projevují na povrchu materiálu, a to kvůli obtížnému pronikání fotonů do větší hloubky materiálu. Tam se efekt dostává až po jistém čase od startu degradace. To způsobuje nepředvídatelnost celého procesu a problematické odhadnutí životnosti materiálu. Kvůli časové náročnosti jsou experimenty zabývající se degradací vlivem ultrafialového záření většinou zaměřeny na tělesa s minimální šířkou, tenké fólie nebo roztoky polymerů [32].

Každý polymer absorbuje jinou vlnovou délku v závislosti na jeho složení. Po vystavení polymeru vlivu světelného záření se začne absorpcí energie z fotonů zvětšovat energie makromolekuly, jež ho přijala [55]. Tím se makromolekula dostává do vyššího energetického stavu, ve kterém většinu přijaté energie spotřebuje na převod elektronového systému do vyššího kvantového stavu. Do této doby se nevybuzený elektron nacházel v obsazeném orbitalu molekuly v základním stavu. Po vybuzení přechází elektron na neobsazený orbital s vyšší energií. Molekuly organických sloučenin, z nichž se polymery skládají, často disponují sudým počtem elektronů [32]. Polovina z nich má kvantové spinové číslo³ $s = +\frac{1}{2}$, druhá polovina pak $s = -\frac{1}{2}$ [55]. V molekule je tak součet spinů roven nule a říká se, že jsou tyto molekuly v základním stavu spinově spárovány, mají tedy nulový spinově rotační moment a nazývají se základními singlety S_0 . Po vybuzení elektronu na neobsazený orbital vzniknou dva orbitálně nepárové elektrony. Molekulový útvar přejde z S_0 do vybuzeného singletového stavu S_n . Často se tímto poruší spinová párovost elektronů, protože v každém atomu se mohou vyskytovat pouze dva elektrony se stejným spinovým číslem, pak dochází k inverzi spinu. Inverzí spinu se vytváří sekundární excitovaný stav, nazývaný triplet T_n [32]. V tripletu jsou dva nepárové elektrony a součet spinů je tedy roven jedné (tedy $s = 1$) [55]. Tripletový stav má nižší energii, ale elektrony v něm vydrží mnohem delší dobu než ve vybuzených singletových stavech. Tripletový stav je velmi důležitý pro fotochemické reakce, protože má molekula více času reagovat [32]. Na obrázku 2.5.1 jsou znázorněny přechody elektronů v organické molekule. Vedle základního singletového stavu S_0 jsou zde excitované singletové stavy S_1 , S_2 a tripletové stavy T_1 , T_2 . Šipkami jsou naznačeny singlet-singletové a triplet-tripletové absorpce vybuzeného elektronu z S_0 do S_1 resp. z T_1 do T_2 . Hladiny těchto stavů jsou znázorněny tučnou čarou, zatímco vibrační hladiny, nacházející se mezi nimi, čarou přerušovanou. Nezářivé vnitřní přechody elektronu, kterými se snaží dostat zpět do základní hladiny S_0 , se dějí ve velké rychlosti během 10^{-11} s. Jedná se o vnitřní přechody mezi singletovými hladinami S_1 a S_2 , případně mezi tripletovými T_1 a T_2 (znázorněno čerchovaně). Inverze spinů se děje mezi stavy S_1 a T_1 nebo S_2 a T_2 a trvá déle [32]. V důsledku toho udrží tripletový stav molekuly excitovaný elektron po delší dobu, během níž mohou proběhnout chemické reakce [55]. Přechod mezi vybuzeným singletovým stavem S_1 a základním S_0 , resp. tripletovým stavem T_1 a S_0 vyvolává emisi světla. Rozeznáváme dva druhy, fluorescence a fosforescence. Hlavním kritériem, kterým

³ Spin je vlastní moment hybnosti částice, v tomto případě elektronu. Spiny částic přispívají k celkovému momentu hybnosti soustavy. Spin nabývá celých nebo polocelých násobků redukované Planckovy konstanty, proto se značí $\pm \frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, atd.

se od sebe liší, je doba trvání daného světélkování. Fluorescence trvá jen velmi krátkou dobu, asi 10^{-6} sekundy, a vyvolává ji přechod elektronu z S_1 do S_0 . Jev fosforescence se objevuje během spinové inverze, vyvolává ji přechod z T_1 do S_0 a trvá mnohem déle, řádově několik sekund [32].



Obr. 2.5.1: Znázornění energetických hladin v organické molekule a přechody excitovaného elektronu mezi nimi. S_0 – základní stav, S_1 a S_2 – singletové hladiny, T_1 a T_2 – tripletové hladiny, A_S – singlet-singletová absorpce, A_T – triplet-tripletová absorpce, K – vnitřní konverze elektronu, I – inverze elektronu, F – fluorescence a fosforescence (překresleno z [32])

Přechod elektronů není jediným procesem, který absorbování světla vyvolává. Spolu s ním dochází k vibraci a rotaci atomů, následkem čehož je způsoben pohyb celé molekuly okolo těžiště. Díky tomuto jevu, který je důležitý pro fotochemické reakce uvnitř materiálu, dochází k přenosu energie z jedné molekuly na další. Tím se může přijatá energie ze světelného záření dostat až k molekule, která nedisponuje dostatečně silnou chemickou vazbou, a rozštěpí se. Tento kinetický přenos energie může být vyvolán na vzdálenost až 20 nm [32]. Přijatou energii E z absorbovaného záření tvoří součet tří složek, energie

excitace elektronu E_e , energie vibrace atomů E_v a energie rotace molekuly E_r , viz rovnice 2.5.1.

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.5.1)$$

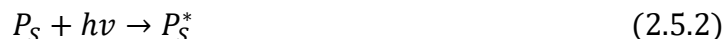
Vibrace a rotace atomů sama o sobě nemůže způsobit jejich disociaci, toho lze dosáhnout jen excitací elektronu [55]. Pokud je množství přijaté energie nedostatečné k rozštěpení chemické vazby, většinu energie využije proces převodu elektronu do vyšší energetické hladiny, zbytek energie se přemění na vibraci a dochází k dezaktivaci srážkou s jinou molekulou. Pokud ke srážce nedojde, molekula se energie zbaví pomocí světelné emise [55]. V opačném případě, kdy je přijaté množství energie větší než energie chemické vazby, může dojít k rozštěpení molekuly. Molekula bude existovat ještě po dobu jedné vibrace, během které může dojít ke srážce s jinou molekulou. Tím by se původní molekula opět stabilizovala. Pokud ke zmíněné srážce nedojde během první vibrace, chemická vazba se přeruší a dochází k disociaci molekuly [55], která se rozpadne na atomy a volné radikály [32].

Pro zrekapitulování, excitovaná molekula má několik způsobů, jak se přebytečné energie zbavit. Tyto primární procesy mohou běžet postupně ale i paralelně [12].

- Nejčastější je přenos energie srážkou s jinou molekulou, kterou tím dostává do vybuzeného stavu a sama se poté ustálí.
- Další možností je návrat elektronu do základní energetické hladiny emitováním energie v oblasti delších vlnových délek. Pro nás se tento jev jeví jako fosforeskování nebo vyzařování tepla.
- Ke stejnému efektu dojde, pokud se do molekuly absorbuje jen část energie z fotonu. Odražené záření tak má menší energii, tzn. delší vlnovou délku.
- Molekula může podlehnout molekulárnímu přesmyku, zbytek energie se přemění ve vibrace elektronů, atomů, molekul a přemění se na teplo.
- Pokud se excitovaná molekula nemůže zbavit energie ani jedním ze zmíněných způsobů, dojde k jejímu štěpení, při kterém se roztrhnou chemické vazby mezi atomy.

Výše zmíněné pochody jsou schématicky vyjádřeny dále uvedenými rovnicemi.

Jakákoliv chemická reakce začíná iniciací. V případě fotochemické reakce, resp. fotodegradace, se jedná o absorpci světelného záření, kdy P_S je makromolekula v základním singletovém stavu. Po absorbování energie ze záření o kmitočtu ν se daná molekula dostává do vybuzeného stavu, viz rovnice 2.5.2 [32], kde h je Planckova konstanta.



Rovnice 2.5.3 znázorňuje přechod excitované molekuly zpět do základního singletového stavu pomocí světelné emise, tzn. fluorescence nebo fosforescence. Vlnová délka, resp. frekvence vyzařovaného světla, se neshoduje s frekvencí světla pohlceného, proto $\nu \neq \nu'$ [32].



Přechod z vybuzeného singletového stavu do stavu tripletového a nebo přechod molekuly do vybuzeného vibračního stavu P_S^{\sim} , viz následující rovnice 2.5.4 [32].



Singlet-singletový přenos energie, kterým se molekula dostane do základního stavu a energii předá akceptoru A, je naznačen v rovnici 2.5.5 [32].

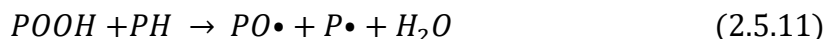


Tyto iniciační mechanismy bývají popsány pouze jednou rovnicí 2.5.6, která znázorňuje vznik volných radikálů ($P\bullet$) z makromolekul polymeru (PH) vlivem přijaté energie (světlo, teplo, aj.) [32]. Ty mohou vznikat i při oxidaci (rovnice 2.5.7) a následně reagovat s kyslíkem (rovnice 2.5.8) za vzniku peroxyradikálů $PO_2\bullet$. Právě vytváření těchto degradačních produktů, jako jsou peroxyradikály $-OOH$ nebo skupin $C=C$, $C=O$, narůstá množství absorbované energie z UV záření a tím i rychlost fotodegradace [12].



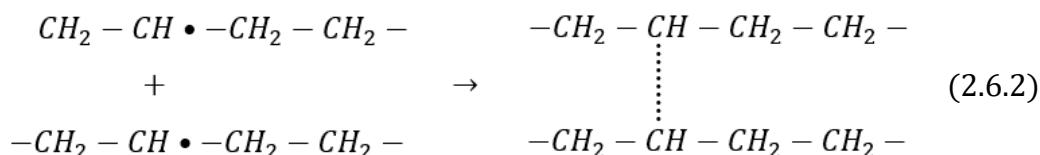
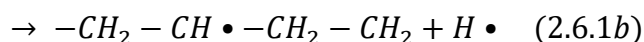
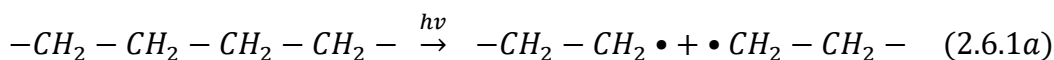
Vlivem oxidace rychle narůstá obsah hydroperoxidu. Ten se štěpí při expozici vlnovými délkami okolo 300 nm a přebírá tím iniciační roli, viz rovnice 2.5.10. Hydroperoxid také

reaguje s další makromolekulou polymeru, výsledkem jsou další radikály $P\bullet$ a peroxyradikály $PO\bullet$ (rovnice 2.5.11). Následně mohou vznikat aldehydy, ketony, epoxidy a alkoholy [12].



2.5.2 Mechanismus fotooxidace polyethylenu

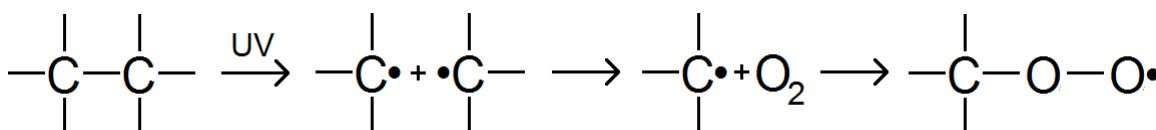
Bez přítomnosti kyslíku je čistý polyethylen proti UV záření poměrně stálý a odolný [56]. Změny se začnou projevovat až po dlouhé době jeho vystavení vlnovými délkám okolo 250 nm, které musí být generovány umělým zdrojem záření, protože se běžně ve formě slunečního záření skrz atmosféru Země nedostanou. V těchto podmínkách (tedy čistě vlivem absorbované energie z fotonu, bez dalších procesů napomáhajících degradaci, jakými může být oxidace nebo vyšší teplota) dochází k disociaci řetězce a uvolnění atomu vodíku [56], viz rovnice 2.6.1. Následně dochází k zesíťování uvnitř struktury, rovnice 2.6.2, a vzniku dvouatomové molekuly H_2 jak je naznačeno v rovnici 2.6.3 [56].



Jak bylo nastíněno v obecném schématu degradace polymerů výše (rovnice 2.5.6 až 2.5.11), velmi účinnou kombinací faktorů je kyslík spolu s UV zářením, efektivně účinkující i v případě polyethylenu. PE se vyrábí v mnoha formách (LDPE, HDPE, aj.), což dělá jeho degradaci poměrně složitou. To je způsobeno hlavně odlišnými výrobními postupy, při kterých se používají různé katalyzátory (jejichž zbytkové množství ve struktuře může absorbovat UV záření), různá míra větvení makromolekul nebo nenasycené skupiny, které se mohou v některých typech PE nacházet. Jedná se hlavně o vinylové skupiny vznikající odtržením atomu vodíku od molekuly ethenu v LDPE a HDPE nebo karbonylové skupiny

vzniklé ve struktuře oxidací při zpracování polyethylenu, které absorbují záření o vlnové délce 310 nm [45].

Nejdůležitější mechanismem způsobující degradaci polymeru jsou fotolýza a fotooxidace. Pokud vede absorpce světla přímo k chemickým reakcím způsobujícím degradaci, nazýváme tento proces fotolýzou [57]. Příkladem může být disociace vazeb C-C nebo C-H s vazební energií ekvivalentní k energii UV záření o vlnové délce 320 nm a 290 nm. Fotolýzou těchto vazeb se tvoří volné radikály, jež jsou zdrojem následné degradace, jak je naznačeno na obrázku 2.6.1 [58].

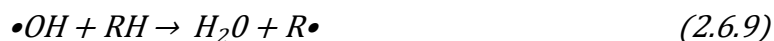


Obr. 2.6.1: Disociace jednoduché chemické vazby dvou atomů uhlíku energií absorbovanou z UV záření. (překresleno z [58])

Fotooxidace je výsledek absorbování světla vedoucí k tvorbě radikálů (tedy fotolýzy), které následně reagují s kyslíkem a způsobí tím oxidaci materiálu. U polyolefinů jako je polyethylen či polypropylen je fotooxidace dominantním mechanismem degradace [57]. Tyto polymery nemají absorpci ve vlnových délkách UV záření. Přesto vede jejich ozáření ke zrychlení degradace [12]. Mechanismy těchto reakcí iniciují skupiny a nečistoty v polymeru, které absorbují světelná kvanta a tvoří excitované singletové stavy s krátkou životností. Ty se transformují do tripletového stavu s nižší energií, ale delší životností. Když je molekula v excitovaném tripletovém stavu, začnou Norrishovy reakce 1. a 2. typu [58]. Ty způsobují změny ve struktuře molekuly a tím i degradaci polymeru. Příkladem skupin, které pohlcují světlo jsou již zmiňované karbonylové skupiny, vzniklé ve struktuře polymeru oxidací při syntéze a zpracování [57]. Fungují jako světelné absorbéry UV záření okolo $\lambda = 310 \text{ nm}$ [12]. Přijatá energie vyvolá Norrishovu reakci 1. typu, která může vést k disociaci řetězce polymeru, čímž se vytvoří volné radikály podporující fotooxidaci [55]. Norrishova reakce 2. typu je intramolekulární⁴ proces, který odštěpením atomu vodíku vytvoří nenasycený konec řetězce [55]. Takto vytvořené polymerní radikály reagují s kyslíkem a tvoří peroxyradikály $\text{ROO}\cdot$, které přebírají vodík z blízké molekuly polyethylenu a vzniká hydroperoxidová skupina ROOH , absorbující UV záření [58]. Tím se

⁴ Jedná se o interakci atomů v původní molekule. Opakem je intermolekulární reakce, kdy dochází k interakci mezi molekulami. [55]

štěpí slabá O-O vazba a utvoří se dva nové radikály – alkoxylový RO• a hydroxylový •OH [58]. Tyto radikály mohou reagovat a tím akcelarovat fotodegradaci různým způsobem, např. přenosem atomu vodíku, štěpením vazeb nebo přeskupením [58]. Alkoxylový radikál RO• je velmi nestabilní, proto přebírá atom vodíku z blízkého segmentu polymerního řetězce. Výsledkem jsou stabilnější produkty, např. ketony a aldehydy [58]. Z blízké molekuly polyethylenu odtrhne vodík i hydroxylový radikál •OH, čímž vzniká molekula vody [58]. Tyto reakce nevyústí přímo k ztrátě molární hmotnosti, ale ve formaci dalších alkylových radikálů R• v řetězci polyethylenu, které budou iniciovat další oxidační reakce s kyslíkem a tím zvyšovat rychlost fotooxidace. Popisovaný průběh fotooxidace polyethylenu iniciovaný karbonylovou skupinou je znázorněn rovnicemi 2.6.4 až 2.6.9, kde RH je makromolekula polyethylenu a R• je alkylový radikál [58]. Uvažovány jsou disociace vazeb C-H a C-C.



Mezi látky, které pohlcováním UV záření napomáhají fotooxidaci, jsou i katalyzátory, využívané při výrobě polymeru. V materiálu zůstává množství asi 2 – 100 ppm, v závislosti na efektivnosti daného katalyzátoru při výrobním procesu [58]. Jedná se hlavně o TiCl₄, jenž štěpí atom chloru, viz rovnice 2.6.10. Dalším důležitým prvkem může být fotosenzibilizátor TiO₂. Po reakci se světlem, resp. kyslíkem se začnou jeho molekuly štěpit za vzniku silně reaktivních skupin OOH, radikálu R• a kyslíku podporující další degradační pochody [58], viz rovnice 2.6.11.



2.6 Prevence proti účinkům UV záření

Každý polymer (případně kaučuk) disponuje jinou odolností vůči povětrnostním vlivům a vlivu UV záření. Například kaučuky EPDM a EPM jsou díky zcela nasyceným řetězcům

velmi stálé. Dalším příkladem mohou být fluoropolymery jako Teflon (PTFE) a jiné kopolymery na stejné bázi (FEP, PFA, ETFE). Na druhém konci pomyslného žebříčku odolnosti se pak nacházejí polyamidy, polyethylen a to rozvětvený i lineární. Tyto druhy vyžadují přídavek stabilizátorů, aby mohly být použitelné ve venkovním prostředí bez ztráty vlastností, pro které byly původně aplikovány. Stabilizátory tedy zlepši odolnost materiálu, zabrání nebo alespoň zpozdí efekt degradace a tím prodlouží jeho životnost [13, 45].

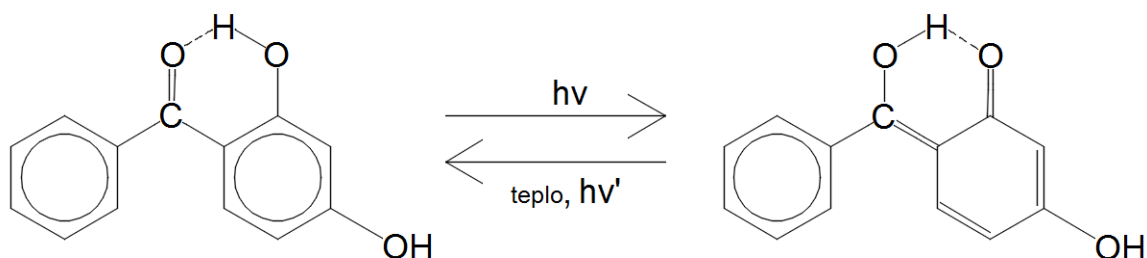
První možností pro ochranu polymeru proti účinkům UV záření je prevence nebo snížení absorpce množství světla přijatého chromofory⁵. Druhým prostředkem je deaktivace excitovaných stavů a tím snížení rychlosti iniciace celého procesu. Třetí možnost ochrany proti UV záření spočívá v transformaci hydroperoxidů do stabilnějších sloučenin před tím, než podlehnou fotolytickému štěpení, které produkuje volné radikály. S tím úzce souvisí odstraňování vzniklých volných radikálů pomocí tzv. lapačů. Tento způsob je považován za možná nejdůležitější krok v problematice stabilizace polymerů.

2.6.1 UV absorbéry

Princip UV absorbérů je založen na pohlcování škodlivých vlnových délek, které mohou polymer ohrožovat tak, že dané záření pohltní do sebe a následně rozptýlí ve formě, která bude pro materiál nezávadná [45]. Kromě vysoké absorpční schopnosti musí mít tyto látky také dobrou stabilitu při vystavení záření. V opačném případě by se rychle rozkládaly vlivem sekundárních reakcí [45]. Nevýhodou UV absorbéru je špatná účinnost u tenkých prvků, filmů a vláken, kde poskytují jen omezenou ochranu při použití stejné koncentrace absorbéru než u tlustších konstrukčních prvků nebo např. u kabelů. Zde tento problém odpadá díky dostatečné tloušťce absorpční vrstvy [45]. K absorpci se používají barevné pigmenty a také o-hydroxybenzofenony s různými substituenty [12]. Některé pigmenty dokáží mimo jiné UV záření i odrážet, čímž přispívají tímto jednoduchým mechanismem k ochraně. Toho je využíváno spíše u nátěrových hmot, které (z principu reflexe) mají bílou barvu [12]. Větší absorpční a tedy i ochranný účinek mají tmavé pigmenty. Vysokou účinnost vykazují saze, které se přidávají do polymeru v koncentraci 2 - 5 % [12]. S rostoucí procentním zastoupením sazí pak klesají mechanické vlastnosti substrátu. Ideální velikost částic je 15 - 25 μm [12]. Dále se používá oxid železitý Fe_2O_3 pro svoji chemickou stabilitu. Oxid

⁵ Skupina (seskupení atomů v molekule), absorbující elektromagnetické záření v UV a viditelné oblasti spektra.

titaničitý TiO_2 může podporovat oxidaci povrchovou katalýzou, nicméně vyniká skvělou absorpcí vlnových délek okolo 300 nm, které jsou často pro polyetylen a jiné polyolefiny kritické [12]. Velmi efektivními stabilizátory jsou absorbéry hydroxybenzofenonového typu. Jako hlavní zástupce může být uveden 2,4-dihydroxybenzofenon, který absorbuje záření o vlnových délkách 300 – 400 nm [12]. Podstatou jeho funkce je dočasná tautomerní změna, resp. silná absorpce UV záření a následné vyzáření přebytku energie ve formě tepla případně záření o delších vlnových délkách. Tento přenos energie je znázorněn v obrázku 2.6.2, kde se 2,4-dihydroxybenzofenon přemění na velmi nestabilní alkenolovou formu, která se uvolněním tepla snaží dostat do výchozí sloučeniny [12]. Podobně pracují i ostatní stabilizační aditiva jako deriváty benzotriazolu nebo deriváty kyseliny salicylové [59]. Koncentrace zmíněných absorbérů v substrátu je okolo 0,5 - 2 % [59].



Obr. 2.6.2: Schématické znázornění absorpce energie UV záření 2,4-dihydroxybenzofenonem a následné vyzáření ve formě tepla nebo záření s menší energií

2.6.2 Deaktivace excitovaného stavu

Světelné stabilizátory se schopností přebrat chromoforem absorbovanou energii, nazýváme v české literatuře jako zhášecí [12]. Zhášecí se zbavují přebytečné energie vyzářením tepla nebo fluorescencí. Excitovaná molekula se působením zhášecí ve struktuře materiálu vrátí do stabilního stavu. Donor, kterým je excitovaná molekula, musí mít vyšší vnitřní energii než akceptor, kterým je zhášecí tak, aby mohlo dojít k přenosu energie a zabránění fotodegradaci [45]. K přenosu energie dochází dvěma způsoby. Prvním mechanismem je tzv. Försterův rezonanční přenos energie, který může probíhat na větší vzdálenost (až 10 nm). Z tohoto důvodu je také přezdíván jako „dálkový přenos“ [45]. Tento jev je založen na přenosu energie mezi dvěma světlocitlivými molekulami pomocí nezářivé dipól-dipól interakce za předpokladu, že se emisní spektrum donoru a absorpční spektrum akceptoru shodují. Nicméně pro polyolefiny je tento proces předmětem diskuzí a výzkumu, protože nebyly prokázány jednoznačné výsledky zhášení excitovaných molekul karbonylových skupin, které jsou často hlavním důvodem fotodegradace PE či PP [45].

Principem druhého (hlavního) mechanismu je přenos energie srážkou mezi excitovanou molekulou a žhášečem [12]. Aby byl přenos dostatečně efektivní, nesmí vzdálenost mezi nimi přesáhnout 1,5 nm [45]. To mimo jiné znamená, že proces stabilizace tímto způsobem závisí na koncentraci žhášeče a také na „životnosti“ excitované molekuly v singletovém potažmo tripletovém stavu. Za předpokladu náhodného rozložení jak excitovaných molekul, tak žhášeče v objemu materiálu, je větší pravděpodobnost srážky s molekulou v tripletovém stavu, který trvá delší dobu (asi 10^{-6} s, oproti 10^{-11} s v případě singletu) [45]. Jak již bylo několikrát zmíněno, hlavní roli v případě fotodegradace polyolefinů hrají hydroperoxydy –OOH. Jejich stabilizací se výrazně zpomalí proces fotooxidace. Kvůli slabé chemické vazbě mezi dvěma atomy kyslíku vydrží hydroperoxid v excitovaném stavu pouze po dobu jedné vibrace, než se začne štěpit na radikály. Během této velmi krátké doby musí dojít ke srážce se žhášecím akceptorem, kterému předá svoji energii [45]. To je často nemožné. Nicméně tento nedostatek kompenzuje fakt, že žhášeče reagují také s excitovanými karbonylovými skupinami, které jsou po vybuzení v tripletovém stavu [59]. U polyolefinů se používají jako žhášeče cheláty přechodových kovů, a to hlavně niklu [12]. V rovnicích 2.6.12 až 2.6.15 je znázorněn mechanismus stabilizace excitované molekuly polymeru po absorbování UV záření. energii přebírá žhášeč srážkou s chromoforem a následně ji vyzáří ve formě neškodných vlnových délek nebo tepla, kde P je molekula polymeru, Z je žhášeč [45].



2.6.3 Lapače volných radikálů

Hydroperoxydy hrají zásadní roli při fotooxidační degradaci polymerů. Z toho důvodu se pomocí rozkladačů deoxidují iontovým mechanismem na neradikálové produkty. Látky, které podnítky tento rozklad, jsou trioethery a triestery kyseliny fosforité [12]. V reakci hydroperoxidu s trioethery vznikají alkoholy a sulfoxidy. Při reakci s triestery kyseliny fosforité vznikají fosfáty [12].

Pro UV stabilizaci polyolefinů jsou hojně využívány lapače radikálů, jako např. stéricky stíněné fenoly a sekundární aromatické aminy [12]. Z anglického „Hindered Amine Light

Stabilizers“ pak vzniká zkratka HALS. Tyto látky mají slabě vázané atomy a skupiny, snadno tak reagují s peroxyradikálem $\text{POO}\cdot$ čímž přeruší proces degradace [12]. Stabilizační schopnost je u těchto látek velmi vysoká. Již při koncentracích několik desetin procenta dochází k obdobnému účinku jako by se dosáhlo při použití 3 – 4 % klasických absorbérů [60]. Dlouhá životnost je dána opakujícím se procesem nazývaným jako Denisův cyklus, který probíhá v následujících krocích [59]: (i) oxidací amidu vzniká nitroxilový radikál zachytávající volné radikály, ten nejdříve reaguje s alkyldradikálem za vzniku alkyloxyaminu, (ii) alkyloxyamin reaguje s peroxidovým radikálem, který touto reakcí zaniká, zatímco alkyloxyamin se přemění zpět na nitroxilový radikál. Tím se uzavírá pomyslný cyklus, který běží stále dokola. Celá problematika je značně složitější, proběhne přes 30 chemických reakcí, jejichž popisování by zasloužilo celou vlastní práci. První stabilizátory podobné dnešním HALS se objevily už v sedmdesátých letech minulého století, kdy byly používány hlavně pro polyethylen, polyamidy a další. Dnes se výčet polymerů značně rozšířil, stejně tak jako aplikační možnosti stabilizátorů HALS. Jmenovitě se jedná o polyvinylchlorid, polypropylen a další [59].

2.7 Rešerše norem zabývající se testováním UV stability kabelů

Následující podkapitola je tvořena rešerší těchto technických norem:

- ČSN EN ISO 4892-1 Plasty - Metody vystavení laboratorním zdrojům světla - Část 1: Obecné principy [61]
- ČSN EN ISO 4892-2 Plasty - Metody vystavení laboratorním zdrojům světla - Část 2: Xenonové lampy [62]
- ČSN EN ISO 4892-3 Plasty - Metody vystavení laboratorním zdrojům světla - Část 3: Fluorescenční UV lampy [63]
- ČSN EN 16472 Plasty - Metoda pro zrychlenou fotodegradaci použitím střednětlakých rtuťových lamp [64]
- ČSN EN 50289-4-17 Komunikační kabely - specifikace zkušebních metod – část 4-17: Zkušební metody hodnocení UV odolnosti pláště elektrických a optických kabelů [65]

Zmíněné normy jsou vzájemně silně provázané, často odkazují jedna na druhou a některé pasáže se opakují.

Z obecné části normy ČSN EN ISO 4891-1 vyplývá, že žádný test laboratorního ozáření nemůže být specifikovaný jako simulace skutečného použití. Výsledky takových testů mohou být považovány za reprezentativní pouze při korelaci s výsledky vystavení v reálných podmínkách, kde se druh i mechanismus degradace shodují s vyvolanou degradací při experimentu. Základní překážkou v definování těchto degradací je velká variabilita degradačních procesů pro každý materiál a nepředvídatelné venkovní podmínky, např. proměnná vlhkost, teplota nebo intenzita slunečního záření. Existuje mnoho faktorů, které ovlivňují korelaci mezi laboratorní a skutečnou degradací vlivem povětrnosti. Nejzávažnější může být rozdílné spektrum solárního a umělého záření. Umělý zdroj světla může vyzařovat ve vlnových délkách, které se ve venkovním prostředí běžně nevyskytují díky ochranné atmosféře Země. To se týká hlavně vlnových délek pod 290 nm, které mohou vyvolat degradační procesy neodpovídající reálným podmínkám. Mezi další faktory patří nerespektování cyklu denní doby, vyšší nebo nižší teploty vzhledem ke skutečným venkovním podmínkám, nereálné teplotní šoky, nereálná vlhkost (vyšší, nižší nebo úplné zanedbání tohoto faktoru), absence biologických činitelů, chemikálií nebo nečistot.

Porovnání dvou materiálů může být provedeno jen za podmínek, že byly testovány ve stejný čas a na stejném zařízení. Běžný charakter těchto zkoušek je čistě informativní, např. pro výrobce, a je silně doporučeno použít jeden materiál s dobrou odolností vůči povětrnosti, který bude stanoven jako referenční.

2.7.1 Požadavky na laboratorní expoziční zařízení

Laboratorní zdroje světla jsou určeny normou ČSN EN ISO 4892-1, která stanovuje pro toto použití xenonové výbojky, rtuťové nebo fluorescenční UV lampy. Zkušební komora může být různá, musí být však vyrobena z inertního materiálu a zajišťovat rovnoměrné ozáření. Pro expozici by měla být navržena a sestavena tak, aby v každém místě ozařování bylo alespoň 70 % maximálního záření [61]. V normě na testování UV stability kabelové izolace a pláště je pak tato hodnota stanovena na 80 % [65]. V případě že se intenzita záření v prostoru testovací komory pohybuje v hodnotách mezi 70 % - 90 %, mělo by dojít ke střídání pozic jednotlivých vzorků v komoře k dosažení rovnoměrného ozáření [61]. Toho se v praxi dosahuje pomocí rotujícího bubnového držáku testovaných tělísek okolo zdroje světla. Povoleno jsou ovšem i varianty bez tohoto mechanismu, využívané hlavně v případě, že záření dosahuje v jakémkoliv místě 90 % a více intenzity, kde není

přemístování nutné. Radiometr je normou stanoven jako přístroj na ověření hodnot ozáření. Musí splňovat požadavky uvedené v dané normě [61].

Pro kontrolu teploty je doporučeno použití teploměru typu černý panel nebo černý standard, splňující požadavky dle ČSN EN ISO 4892-1. Tyto požadavky upřesňují umístění v komoře, způsob osazení nebo rozměry. Povoleno je také klasický termočlánek pro zjištění teploty prostředí uvnitř komory. Poté je nutné brát v ohledu skutečnost, že se bude tato teplota lišit od teploty povrchu testovaných vzorků, a to tím více, čím budou umělé zdroje záření produkovat více světla v infračervené oblasti. Ozařovací komora by měla mít zajištěnou ventilaci přes průduchy, umožňující cirkulaci vzduchu, případně aktivní ventilační prvek s možností jeho regulace pro ovlivnění teploty uvnitř.

Pro přiblížení realitě se simuluje i vlhkost, kondenzovaná voda a déšť. Z těchto důvodů musí být komora vybavena zařízením na postřik a rozprašování vody. Pomocí periodické změny suchého a mokrého prostředí se tak napodobuje namáhání ve venkovním prostředí. Použití postřiku vody na povrch vystavených těles není nutné, záleží na domluvě zainteresovaných stran. Systém pro postřik musí být z korozně odolných materiálů tak, aby nekontaminoval proudící vodu.

Normou je také uváděn počet testovaných vzorků. V případě určení mechanických změn je doporučený počet šesti vzorků, ideálně však dvojnásobek, tedy 12 [65].

Problémy mohou způsobovat některé laboratorní zdroje světla, produkující spektrum infračerveného záření [65]. Kvůli ochraně vzorků před přehříváním se mohou instalovat filtry absorbující nebo reflektující infračervenou oblast [65]. Podobnou komplikací je nevhodné nastavení vnitřní teploty (regulace ventilace), případně příliš vysoká úroveň vlhkosti nebo absence chemikálií, znečišťujících látek či biologických činitelů [65]. Tyto odchylky od běžného venkovního prostředí pak mění proces degradace v laboratorním prostředí a tím znehodnocují experiment [65].

Hodnocení UV nebezpečí pro syntetické směsi je dle ČSN EN 50289-4-17 možné pomocí 3 UV zdrojů ve 3 metodách, které simulují účinky UV záření na kabelový plášť. Účinek záření se hodnotí podle změn mechanických vlastností a/nebo změn barvy po expozici. Metoda A používá xenonový zdroj světla, metoda B fluorescenční lampu, které se

dále dělí na typ UV-A a typ UV-B. Metoda C používá rtuťovou výbojku a je nejčastěji používaná pro telekomunikační kabely. Pro simulaci venkovního prostředí se zkušební tělíska vystaví periodicky působením vody a to buď postřikem, nebo ponořením. Metody lze použít pro komunikační i silové kabely. Není vhodné, způsobem ukládající normou, testovat výrobky s vysokou odolností proti UV záření dosaženou koncentrací sazí větší než 2 %, vzhledem k dlouhé době do selhání.

2.7.2 Metoda A: Xenonový zdroj

Podle ČSN EN ISO 4892-1 odpovídá spektrální energie xenonové lampy při vhodné filtraci dennímu záření v UV a viditelné oblasti [61]. Pro účely testování odolnosti izolace a pláště kabelů je přístroj vybaven xenonovými lampami a filtry z borokřemičitého skla tak, aby bylo dosaženo intenzity záření $43 \text{ W/m}^2 \pm 15 \%$ se spektrem záření mezi 300 nm – 400 nm [65]. Dále musí být přístroj vybaven prostředky pro automatickou regulaci teploty, vlhkosti a jejich cyklickému opakování. Požadavky na chladicí kapalinu jsou normou také předepsány. Jedná se o deionizovanou vodu s maximální hodnotou konduktivity do $5 \mu\text{S/cm}$ a s obsahem pevných částic pod 1 ppm [65].

Vzorky nebo zkušební tělíska musí být nejméně 600 mm dlouhé, vytvořené z izolace hotoveného kabelu [65]. Počet tělísek je stanoven na 12 a musí se připravit dle normy EN 60811-201;202, která přibližuje měření tloušťek izolace a měření vnějších rozměrů izolace. To se provádí pomocí měřidla s možností čtení 0,01 mm, s odhadem čtení na tři desetinná místa pro izolace s tloušťkou do 0,5 mm [65]. Tloušťka zkušebních vzorků musí být $1 \pm 0,1 \text{ mm}$ [65].

V postupu měření pro testování odolnosti izolace a pláště kabelů podle ČSN EN 50289-4-17 se 6 vzorků zavěsí na otáčející se buben rychlostí $1 \pm 0,1 \text{ ot/min}$, aby bylo docíleno rovnoměrného vystavení světelnému záření. Další 6 zkušebních tělísek slouží pro získání výchozích parametrů neozářených vzorků. Teplota během zkoušky by měla zůstat v rozmezí $60 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ (teploměr typu černý standard), teplota komory $38 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ (termočlánek), relativní vlhkost v rozmezí $50 \pm 5 \%$ (mimo dobu postřiku vodou). Teplota se může lišit po odsouhlasení zainteresovaných stran. Vystavené zkušební vzorky jsou podrobeny cyklicky se měnícímu prostředí (UV záření, tma při níž dochází ke změně teploty, deionizovaná voda). Příkladem může být uveden jeden cyklus s délkou 120 minut, během kterých jsou

vzorky vystaveny UV záření po dobu 102 minut za sucha, a předepsané teplotě viz výše. Poté následuje 18 minut vystavení deionizující vodě o teplotě 50 ± 5 °C, při čemž jsou UV lampy vypnuté. Počet cyklů se může lišit, stejně jako zmíněné intervaly. Jednotlivé variace pro testování kabelové izolace jsou definované v příloze normy. Tyto cykly jsou popsány i ve všeobecné normě pro testování odolnosti plastů pomocí xenonových lamp, tedy ČSN EN ISO 4892-2 [62]. Při simulaci vnitřních prostor, tedy vystavení vzorku UV záření přes okenní sklo, se nechají UV lampy působit nepřetržitě a nepoužívá se postřik vody [62].

2.7.3 Metoda B: Fluorescenční zdroj

Jako laboratorní zdroje světla fluorescenčního typu se používají dva typy. Lampy typu I (také označovány jako UV-A lampy) s maximálním spektrálním zářením při 340 nm. V expoziční komoře musí být pomocí těchto lamp dosaženo intenzity záření $0,68 \text{ W/m}^2$ při 340 nm. Lampy typu II (UV-B) s maximem při 313 nm, které ovšem vyzařují značnou část záření o vlnových délkách pod 300 nm [65]. Z těchto důvodů se UV-B lampy nehodí pro účely zrychlené fotodegradace, neboť vyvolávají odlišné degradační procesy od těch ve venkovním prostředí [63]. Tyto lampy se používají po dohodě zainteresovaných stran [65]. Příprava vzorků se shoduje s metodou A. Stejný zůstává i postup měření a snímání teploty. Zde je ovšem jedna velká výhoda oproti ostatním laboratorním zdrojům světla. Fluorescenční lampa vyzařuje jen malé množství viditelného a infračerveného záření [63]. Díky tomu je hodnota teploty proudícího vzduchu v komoře, teploty povrchu zkoušených vzorků i hodnota udávané teploměrem typu černý standard téměř stejná. Rozdíl mezi jednotlivými údaji je menší než 2 °C [63]. Odlišnosti od metody s xenonovou lampou se týkají předepsaných intervalů jednotlivých cyklů [65]. Příkladem může být uveden cyklus s celkovou délkou 720 minut, kdy se po dobu 600 minut vystaví vzorky působení UV záření při teplotě 60 ± 3 °C udávané teploměrem typu černý standard [65]. Poté se lampy vypnou a vzorky se vystaví po dobu 120 minut kondenzaci [65]. Počet cyklů se může lišit, stejně jako zmíněné intervaly. Jednotlivé variace jsou definované v příloze normy [65]. Další 6 zkušebních tělísek slouží pro získání výchozích parametrů neozářených vzorků [61].

Norma ČSN EN ISO 4892-3 o fluorescenčních UV lampách se zabývá hlavně konkrétními parametry, jakými by měly tyto UV lampy disponovat. Nejdůležitějším faktorem je jejich vyzařovací výkon v intervalu 300 nm – 400 nm, případně jaká je vhodná

kombinace různých typů fluorescenčních lamp či doplnění vhodných filtrů tak, aby bylo docíleno co možná největší shody se spektrem slunečního záření.

2.7.4 Metoda C: Rtuťový zdroj

Laboratorním zdrojem světla jsou v tomto případě rtuťové výbojky. Intenzita UV záření mezi 300 nm a 400 nm se reguluje pomocí radiometru v rozsahu $90 \pm 10 \text{ W/m}^2$ [65]. Příprava a rozměry tělísek jsou stejné jako v předchozích metodách. Průběh probíhá taktéž obdobně. Alespoň 6 tělísek se vystaví zrychlené fotooxidační degradaci v komoře, dalších 6 slouží pro porovnání s výchozím stavem [61]. Doba trvání jednotlivých intervalů testování a počet cyklů se odsouhlasí zainteresovanými stranami [65]. Nevýhodou je silně nespojité spektrum tohoto umělého zdroje světla [64]. Z informací udávaných v normě ČSN EN 50289-4-17 vyplývá, že právě rtuťová výbojka je ze všech zmiňovaných zdrojů nejsilnější. Nestabilizovaný LLDPE vykazoval stejnou degradaci po ozáření < 350 h rtuťovou výbojkou jako při ozáření 720 h - 1500 h xenonovým zdrojem, anebo po ozáření < 720 h UV-A fluorescenční lampou [65].

Poznatky a závěry z normy 50289-4-17 jsou takové, že xenonová lampa se blíží nejvíce přirozenému světlu, proces degradace je ovšem nejpomalejší. UV-A a UV-B fluorescenční lampy poskytují špatnou korelaci k přirozenému světlu, ale vyzařují silněji (v UV oblasti). Proto jsou častým kompromisem mezi zmiňovaným xenonem a rtuťovou výbojkou.

2.7.5 Výsledky měření

Nejcitlivějším parametrem na degradaci UV zářením je mez pevnosti v tahu a poměrné prodloužení při přetržení. Stejně tak se hlídá změna vzhledu, a to hlavně barvy nebo viditelné strukturální vady, kterými mohou být povrchové praskliny. Ozařované vzorky se postupně odebírají ze zkušební komory a podrobují se zmíněným mechanickým testům. Každá odebraná sada vzorků pro daný čas ozáření by měla obsahovat normou doporučených 6 vzorků. Pomocí interpolace se může odhadnout čas, kdy materiál ztrácí 50 % své původní pevnosti v tahu nebo prodloužení [65].

Pro výpočet poměrného prodloužení vzorku při přetržení se použije vzorec (2.7.1) uvedený v normě pro mechanické zkoušky izolačních a pláštových materiálů ČSN EN 60811-501 [66].

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \approx \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100 [\%] \quad (2.7.1)$$

Kde ΔL je prodloužení vzorku, resp. rozdíl vzdálenosti dvou referenčních rysek na začátku zkoušky ($L_0 = 20$ mm) a v okamžiku přetržení (L).

Norma ČSN EN 50289-4-17 uvádí vzorce pro přímé porovnání změny poměrného prodloužení ozářeného a neozářeného tělíska, viz rovnice 2.7.2 [65].

$$V_E = \frac{E_E - E_U}{E_U} \cdot 100 \quad (2.7.2)$$

Kde V_E je odchylka prodloužení při přetržení v procentech, E_E je prodloužení při přetržení zkušebního tělíska po stárnutí a E_U prodloužení při přetržení zkušebního tělíska před stárnutím [65].

Vzhledem k tomu, že je výsledek rovnice 2.7.2 vztažen k původní hodnotě nestárnutého vzorku (dané sady), by nebylo možné s jeho použitím posoudit rozdíl mezi směsí V1 a V2. Z tohoto důvodu se autor ve vyhodnocování výsledků experimentu v praktické části rozhodl pro použití rovnice 2.7.1, díky které budou zřejmé i rozdíly mezi směsí V1 a V2. To umožňuje skutečnost, že výsledek obou rovnic je fakticky stejný, lišící se pouze interpretací dané hodnoty.

3 Praktická část

Praktická část této diplomové práce se zabývá porovnáním dvou materiálů, z hlediska jejich stability při expozici UV zářením, které jsou používány pro opláštění elektrických kabelů. Metodou pro zkoumání procesu degradace byla zvolena zkouška poměrného prodloužení při přetržení a analýza strukturálních změn pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Z důvodu zachování výrobního tajemství nebyly spolupracující firmou poskytnuty žádné bližší informace o složení jednotlivých směsí. Z popisku na obou kabelech a internetových stránkách výrobce byly zjištěny následující parametry. Jedná se o silnoproudé kabely pro napětíovou hladinu 0,6/1 kV AC, určené pro použití v obvodech zajišťující funkci v případě požáru, jako jsou hasicí systémy, obvody nouzových signálů, ventilace atp. Jedná se o prostory s vysokými požadavky na ochranu osob nebo konstrukci, tzn. ve veřejných budovách, tunelech nebo např. elektrárnách. Lze je používat i v mokřem prostředí. Elektrická izolace mezi jednotlivými žilami v kabelu je tvořena síťovaným polyethylenem – XLPE. Pro účely experimentální části této práce jsou nejdůležitější informace o plášti kabelu. Jediným údajem od výrobce je parametr: „Oheň nešířící bezhalogenová polymerní směs“. Základem materiálu je bezpochyby polyethylen, ovšem jednotlivý druh příměsí a jejich koncentrace v každém ze dvou kabelových pláštů byla utajena. Oba materiály (pláště obou kabelů) jsou proti UV záření stabilizované v různé míře.

3.1 Teorie k měření mechanických vlastností

Postup přípravy zkušebních vzorků pro stanovení mechanických vlastností a metoda měření rozměrů izolace, resp. pláště, jsou popsány v těchto technických normách:

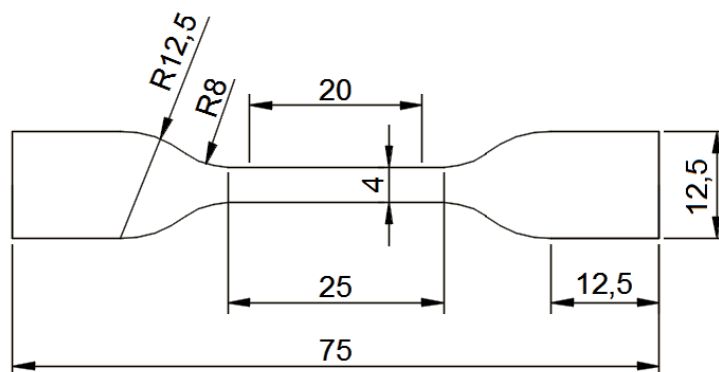
- ČSN EN 60811-201 - Elektrické a optické kabely - Zkušební metody pro nekovové materiály - Část 201: Základní zkoušky - Měření tloušťky izolace [67]
- ČSN EN 60811-203 Elektrické a optické kabely – Zkušební metody pro nekovové materiály – Část 203: Základní zkoušky - Měření vnějších rozměrů izolace [68]
- ČSN EN 60811-501 – Elektrické a optické kabely – Zkušební metody pro nekovové materiály – část 501: Mechanické zkoušky – Zkoušky pro určení mechanických vlastností izolačních a plášťových směsí [66]

Příprava zkušebních vzorků pro následné testování je popsána v normě ČSN EN 60811-501. Požadované množství vzorků je dáno druhem zkoušek, pro které jsou odebírány, případně domluvou zainteresovaných stran. Platí ovšem, že vzorky musí být odebírány z míst, které spolu sousedí. Pro přípravu jednoho zkušebního tělíska je doporučeno použít 100 mm délky pláště. Již v této fázi přípravy experimentu se kontrolují zjevné známky mechanického poškození, kvůli případnému vyřazení takto znehodnoceného vzorku.

Ze stejné normy vyplývá také tvar zkušebního tělíska, které může být ve tvaru lopatky nebo trubičky. Použití tvaru trubičky norma povoluje pouze v případě, že rozměry kabelové žíly nejsou dostatečné pro přípravu zkušební lopatky. Hraničním parametrem je tloušťka zkušebního tělíska, která musí být menší než 0,8 mm pro opodstatněné použití trubičky. Při zkouškách popisovaných v této diplomové práci byl použit tvar lopatičky, z toho důvodu se zkušebními tělisky ve tvaru trubičky nebude autor dále zabývat, ačkoliv je také předmětem zmiňované normy.

V normě ČSN EN 60811-501 je popsána příprava zkušební lopatky z pláště hotového kabelu. Výroba lopatky by měla probíhat tak, že se plášť kabelu rozřízne v podélném směru, následně rozevře a celé jádro, odborně nazývané jako „duše“, se vyjme. Při tom se dbá na mechanické poškození nebo opotřebení materiálu, které nesmí při tomto úkonu vzniknout. Jakékoliv polovodivé vrstvy z vnitřní i vnější strany pláště musí být mechanicky odstraněny, bez použití rozpouštědla. Dalším způsobem může být protažení jádra ven z pláště. V případě komplikací je dovoleno válcováním uvolnit jádro za použití přiměřené síly.

Výsledného tvaru lopatky se dosahuje pomocí raznice s normou předepsanými rozměry, kterých následně nabývá i vytvořená lopatka, viz obrázek 3.1.1. V případě menšího průměru pláště, a tedy nedostatečné plochy pro vyrazení standardní lopatky, existuje menší varianta, nazývaná jako „malé zkušební tělísko“ [66]. V tomto případě jsou všechny rozměry lopatky zhruba o třetinu menší (kromě šířky krčku, která je stejná u obou raznic, tedy 4 mm) [66]. Raznice by měla dosahovat dostatečné ostrosti pro kvalitní vyrazení lopatky z pláště kabelu. V opačném případě může dojít k otřepům okrajů, které se pak musí zabrousit nebo seříznout. Broušení má silnou nevýhodu ve vzniklém teple, které se třením vyvolá a je nežádoucí. U materiálů typu polyethylen a polypropylen je normou broušení zakázáno a otřepy se musí seříznout [66].



Obr. 3.1.1: Rozměry zkušebního tělíska ve tvaru lopatky pro mechanické zkoušky izolačních a pláštových materiálů stanovené technickou normou ČSN EN 60811-501 (převzato z [66])

Stanovení průřezu zkušebního tělesa, hlavně tloušťky a šířky krčku lopatky, je nezbytné pro další zkoušky mechanických vlastností. Jednotlivé rozměry by měly být měřeny se zařízením s možností čtení 0,01 mm a odhadem čtení měření na tři desetinná místa [67]. Pro kabely s průměrem do 25 mm se měří mikrometrem nebo posuvným měřítkem ve dvou na sebe kolmých směrech [68]. Šířka krčku se měří ve třech bodech. Při patrných rozdílech se měří šířka každé zkušební lopatky [67]. V opačném případě se může stanovit minimální šířka pro celý výběr vzorků, a to jako nejmenší naměřená šířka z devíti měření, provedených na třech lopatkách [67]. Obdobně se stanoví i tloušťka lopatky. Opět se jedná o tři měření každé lopatky, nebo devět měření tří lopatek pro určení minimální šířky celého výběru [67]. K měření se používá optické zařízení nebo mikrometr se silou mezi měřicími plochami menší než $0,07 \text{ N/mm}^2$ [67].

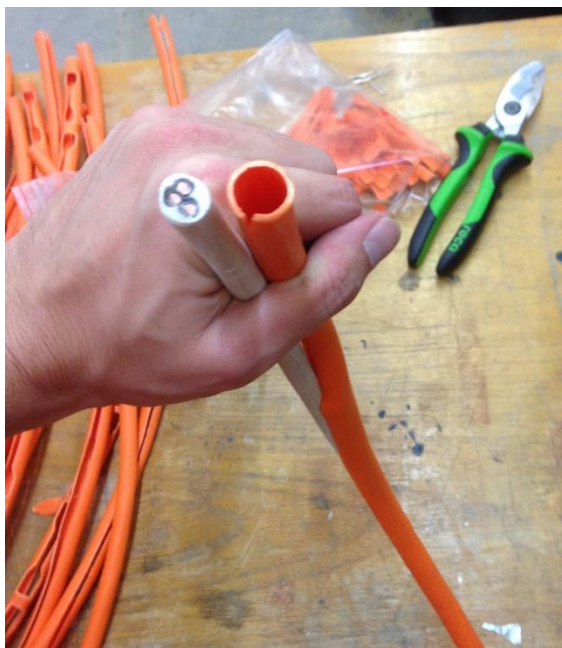
V postupech mechanických zkoušek tahem pro izolační a pláštové směsi elektrických kabelů podle ČSN EN 60811-501 je stanovena teplota okolí na $23 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Dále je určena rychlost roztahování čelistí, resp. rychlost natahování zkušební vzorku. Pro materiály na bázi PE a PP musí být rychlost prodlužování $25 \pm 5 \text{ mm/min}$, nebo dle dohody zainteresovaných stran. Pro kusové zkoušky je pak povolena rychlost až $250 \pm 50 \text{ mm/min}$. Vzdálenost čelistí trhačského stroje je pak určena na 50 mm pro zkušební tělíska s rozměry standardní lopatky. V případě použití menší varianty lopatky je pak tato vzdálenost 34 mm.

Pro vyšší opakovatelnost a spolehlivost zkoušky norma doporučuje provádět zkoušky stejnými postupy na stejných zařízeních, obsluhovaných stejným operátorem, ve stejné laboratoři [66].

3.2 Příprava experimentu

První úvahy s vedoucím diplomové práce o povaze experimentu, cílech celého měření a možných výsledcích, proběhly již v srpnu roku 2016. Bylo rozhodnuto vyrobit dvě sady vzorků, z dvou rozdílných druhů kabelových plášťů. Stanoven byl i počet 100 lopatek pro každou sadu, dohromady tedy 200 lopatek. Hlavním cílem plánovaných činností bylo již od počátku porovnání stability dvou rozdílných směsí kabelového pláště při vystavení účinkům UV záření. V rámci přípravy experimentu proběhla také schůzka přímo v prostředí kabelovny, která poskytla materiál pro realizaci praktické části. Zde probíhala příprava vzorků, resp. lopatek, vytvořených z pláště kabelu. Tento proces zahrnoval dvě návštěvy kabelovny kvůli časové náročnosti celé operace.

Při první návštěvě se následujícím postupem vyrobilo 100 lopatek. Z celé délky kabelu se pomocí štípacích kleští odštíhl vzorek dlouhý 80 cm. Tato hodnota je odvozena z délky jedné lopatky, která činí 75 mm. Při výrobě deseti kusů lopatek tak zbylo jen 5 cm odpadu, který byl využit pro mezery mezi výlisy. Pro výrobu 100 kusů lopatek se tento proces musel zopakovat celkem desetkrát, stejně jako následující kroky. Po odštížení 80 cm kabelu se pomocí lámacího nože rozřízl plášť po celé délce, poté se opatrně vyjmulo jádro kabelu, tedy výplň, ve které byly zality tři žíly, viz obrázek 3.2.1. Tímto způsobem byl extrahován samostatný plášť, jenž se nasadil na normalizovanou formu raznice, viz obrázek 3.2.2.

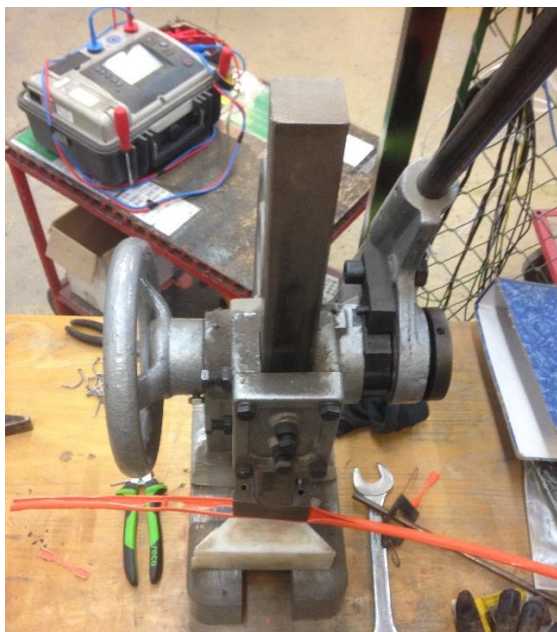


Obr. 3.2.1: Ukázka extrakce jádra kabelu z kabelového pláště za účelem výroby zkušebních lopatek



Obr. 3.2.2: Fotografie hlavy raznice s rozměry definovanými normou ČSN EN 60811-501, v pozadí je již vyražená zkušební lopatka

Pomocí páky se přitlačila raznice na povrch pláště a vysekl se z něj testovací vzorek s normou danými rozměry a tvarem. Celé zařízení pro tvorbu lopatek je na obrázku 3.2.3. Jako podložku pod plášť kabelu se použil velmi tvrdý polymer ve tvaru hranolu, viz obrázek 3.2.3. Toto řešení splňuje nařízení normy, ve které je doporučeno použití vhodné podložky mezi základní desku vysekávacího nástroje a proužek pláště. Do podložky se dle normy může po vyseknutí otlačit obrys raznice, ale podložka se nesmí za žádných okolností zcela proseknout, poté by byla shledána jako nevyhovující [66].



Obr. 3.2.3: Vyskávací zařízení pro výrobu zkušebních lopatek, vlevo je kolo pro nadzvednutí raznice; vpravo je páka pro přitlačení raznice a vyseknutí lopatky



Obr. 3.2.4: Detailní fotografie vyseknutí lopatky z kabelové pláště

Popsaným způsobem bylo z pláště prvního dodaného kabelu vyrobeno 100 lopatek. Pro účely rozeznání byla tato sada označena jako „V1“. Při druhé návštěvě bylo stejným postupem a operátorem (autor DP) vyrobeno dalších 100 lopatek z jiné směsi, shromážděné v igelitovém sáčku s označením pro snadné rozlišení jako „V2“, viz obrázek 3.2.5.



Obr. 3.2.5: Vyrobené zkušební lopatky z pláště elektrického kabelu, sada vzorků „V2“

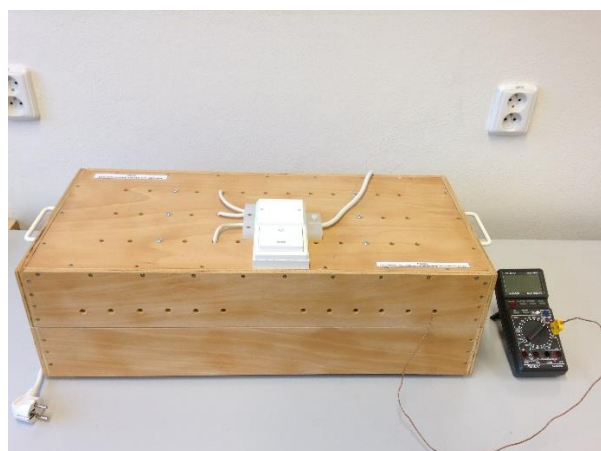
3.3 Experiment stárnutí kabelové izolace vlivem UV záření

3.3.1 Expoziční zařízení - UV box

Pro účely zkoumání degradačních procesů vlivem expozice UV zářením bylo katedrou technologií a měření na fakultě elektrotechnické sestaveno zařízení pro tento druh experimentů. Vnitřní prostory UV boxu jsou potaženy hliníkovou folií pro reflexi záření a ochraně vnější konstrukce, která je tvořena dřevěnou překližkou, viz obrázky 3.3.1 a 3.3.2. Jako umělý zdroj světla, v tomto případě UV záření, jsou použity tři fluorescenční lampy instalované vedle sebe na vnitřní stranu víka celého boxu, viz obrázek 3.3.1. Jedná se o lampy typu UV-A, jenž je stanoven normou ČSN EN 50289-4-17 pro zkušební metody hodnocení UV odolnosti pláště a izolace elektrických kabelů. Výrobce je firma Philips. Celé označení lampy je „Philips TL 20W/12 RS SLV“, s hlavním vyzařovacím výkonem mezi vlnovými délkami 290 nm až 315 nm [69]. Dle parametrů výrobce je spektrum vyzářeného světla $\lambda = 280 - 370$ nm, s největší intenzitou záření při $\lambda = 305$ nm [69]. Příkon je 20 W, životnost 9000 hodin [69]. Lampa je zasazena do standardní zářivkové patice G13. Zkušební vzorky se do komory pokládají na plastové podložky, viz obrázek 3.3.1, které jsou zhruba o 2 cm vyzdvihnuty nad povrch UV boxu. Zajištěny jsou pomocí šroubů a matic. Cirkulaci vzduchu zajišťují malé otvory vytvořené nejen ve víku boxu. Tyto otvory se také využívají pro snímání vnitřní teploty v průběhu zkoušky, které je řešeno pomocí termočlánku připojeného na multimetr vedle UV boxu, viz obrázek 3.3.2. Pro zajištění bezpečnosti obsluhy je elektrický obvod fluorescenčních lamp vypínán mechanickým rozpínačem, viz obr. 3.3.2, který obvod přerušuje v případě odklopení víka. V případě zavřeného víka je elektrický obvod uzavřen a lampy svítí.



Obr. 3.3.1: Fotografie otevřeného UV boxu se třemi fluorescenčními lampami, ve spodní části jsou dvě podložky pro uložení zkoušeného materiálu



Obr. 3.3.2: Fotografie zavřeného UV boxu, na víku je instalovaný mechanický rozpínač, vpravo multimetr s termočlánkem pro snímání teploty uvnitř komory

3.3.2 Expozice vzorků UV zářením

Po zhotovení všech zkušebních vzorků se mohlo přejít k samotné expozici lopatek v UV boxu. Bylo použito deset vzorků z každé sady pro prvotní test jejich odolnosti vůči UV záření. Tato zkouška proběhla během jednoho týdne. Na začátku se do UV boxu vložilo osm lopatek z každé sady, zbylé dvě reprezentovaly dodaný, tzn. nestárnutý stav materiálu. Každý následující den se z UV boxu vyndaly dvě lopatky od každé sady. To znamená, že první vyjmuté vzorky byly ozařovány 24 hodin, druhá dvojice vzorků - 48 hodin, třetí dvojice - 72 hodin a poslední dvojice - 96 hodin. Všechny lopatky se následně na trhacím stroji podrobily mechanické zkoušce poměrného prodloužení při přetržení. Kvůli nízkému počtu zkušebních vzorků nejsou tyto výsledky zcela relevantní. Normou je určen počet nejméně 6 lopatek pro jedno měření. Přesto se tímto způsobem dokázala zjistit přibližná rychlost degradace obou směsí. Z analýzy výsledných hodnot bylo rozhodnuto, že se budou vzorky odebírat každých 24 h v četnosti deseti kusů každé sady. Pro časovou náročnost bylo zvoleno nepřerušované ozařování po celou dobu zkoušky. Přerušované ozařování je doporučeno normou ČSN EN 50289-4-17, čímž se simuluje denní doba. Z důvodu omezeného počtu (90) vzorků se rozhodlo neodebírat první vzorky po 24 h v boxu, kvůli nepodstatné změně vlastností zjištěné při zmiňovaném zkušebním měření. V průběhu experimentu se pro sběr maximálního množství dat provedlo stejné rozhodnutí, tj. byl přeskočen odběr po 7, 9 a 11 dnech. Díky tomu byla poslední skupina deseti lopatek od každé sady vystavena UV záření po dobu celkem 288 hodin.

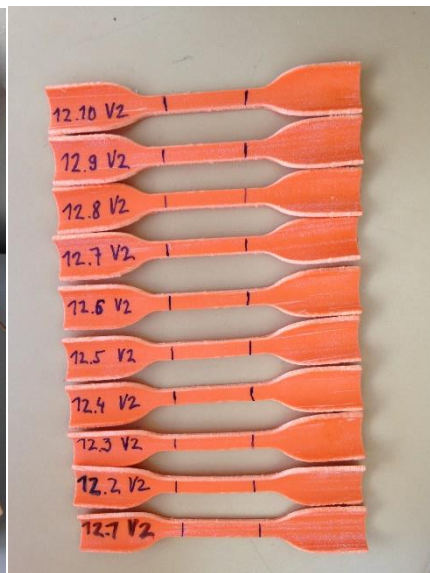
S přihlédnutím na původní aplikaci zkoušených vzorků se expozice UV zářením konala pouze z vnější strany lopatek, tak jako v reálném prostředí v případě pláště elektrického kabelu. Lopatky se proto neotáčely, ale nechaly se ležet vnější vrstvou směrem nahoru, viz obrázek 3.3.3. V postupu měření podle normy ČSN EN 50289-4-17 je doporučeno ozařovat dva materiály určené k porovnání za stejných podmínek a ve stejný okamžik. Proto bylo do UV boxu naloženo 30 lopatek od každé sady, kde sada V1 zaujala místo na levé straně a sada V2 na pravé straně boxu, viz obr. 3.3.3. Každý řádek pak zastává jednu skupinu deseti lopatek pro stejnou dávku ozáření, např. 48 h, 72 h, atd.

Při odebrání lopatek po příslušné době v boxu se lihovým fixem na vnitřní stranu napsalo číselné označení pro zpětnou identifikaci vzorku, viz obr. 3.3.4, kde první číslo charakterizuje počet 24 hodinových cyklů, resp. dní, strávených v UV boxu. Druhé číslo

označuje umístění vzorku v UV boxu, číslo 1 je pozice uprostřed, číslo 10 je pozice na kraji UV boxu. Poslední údaj je pak označení sady, tedy V1 nebo V2. Celá skupina deseti vzorků se poté uložila do igelitového sáčku spolu s údaji o zkoušce, jako např. celková doba vystavení v UV boxu, datum nebo teplota v komoře při začátku a konci zkoušky.



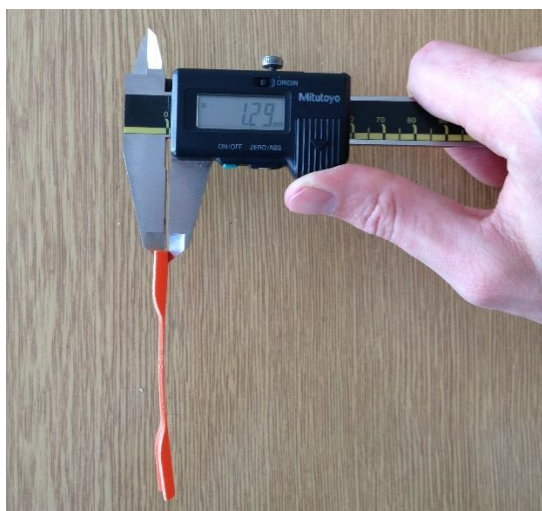
Obr. 3.3.3: Uložení 30 lopatek sady V1 vlevo a 30 lopatek sady V2 vpravo na vyzdviženém plastovém dnu v UV boxu



Obr. 3.3.4: Číselné označení lopatek, např. údaj: „12.1 V2“ znamená 288 h expozice, pozice uprostřed boxu, sada V2

3.3.3 Mechanické a strukturální zkoušky

Po expozici vzorků následovalo přeměření jejich rozměrů, které se následně použily jako vstupní data pro trhací stroj. Měření probíhalo ve dvou na sebe kolmých směrech postupem, který stanovuje norma ČSN EN 60811, část 201 a část 203. Důležitými parametry jsou šířka krčku lopatky, která se pomocí digitálního mikrometru změřila ve 4 různých bodech podél celé délky krčku. Druhým rozměrem byla tloušťka vzorku, měřená také ve 4 místech. Tato hodnota se měřila pomocí digitálního posuvného měřítka, viz obr. 3.3.6, zajišťující dostatečnou přesnost měření s čtením na dvě desetinná místa. Mikrometr nemohl být v tomto případě použit pro chybu měření, která vznikala z důvodu velkého zaoblení lopatky. Toto zaoblení nedovolovalo dostatečně přitlačit měřicí část mikrometru tak, aby snímal pouze rozměr tloušťky vzorku. Hodnoty z obou měření se zaznamenaly do tabulky v programu MS Excel a pomocí matematické funkce „průměr“ se vypočítala průměrná šířka krčku a tloušťka každé lopatky.



Obr. 3.3.5: Fotografie měření tloušťky vzorku prováděná digitálním posuvným měřítkem

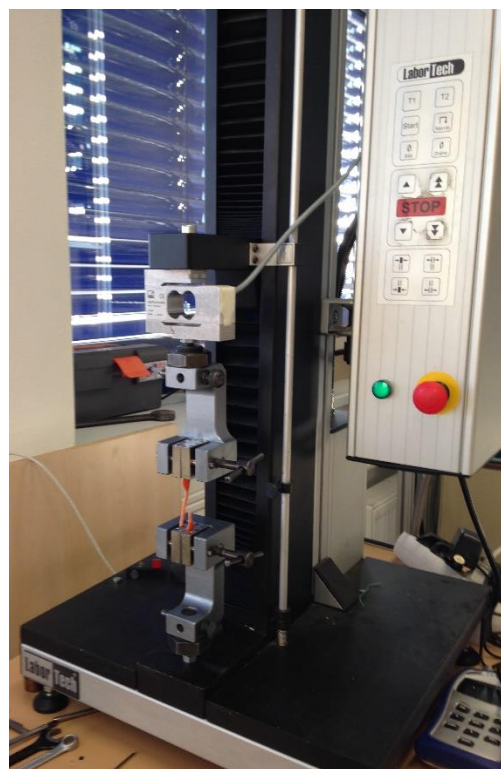


Obr. 3.3.6: Fotografie měření šířky krčku prováděná digitálním třmenovým mikrometrem značky Mahr

Pro vyhodnocení změn v chování materiálu a vývoje degradace byly použity dva přístroje. Jedním byl Thermo Scientific Nicolet 380, viz obr. 3.3.7, zařízení pro spektroskopickou analýzu strukturálních změn pomocí infračerveného paprsku. Druhým zkušebním přístrojem byl LabTest 3.030, viz obr. 3.3.8, přístroj pro mechanické namáhání vzorků.



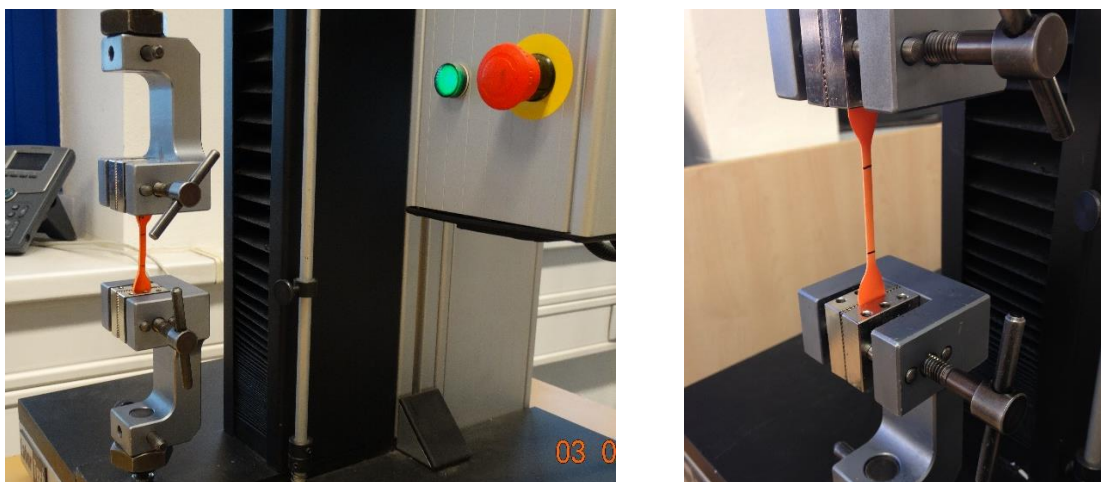
Obr. 3.3.7: Přístroj Thermo Scientific Nicolet 380 pro infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR)



Obr. 3.3.8: Přístroj LabTest 3.030 pro mechanické zkoušky

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (zkratka „FTIR“) je analytická metoda pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin ve zkoumaném materiálu [70]. Principem je absorpce, průchod a reflexe infračerveného paprsku strukturou materiálu. Výstupem je infračervené spektrum vyjádřené v procentech propustnosti nebo jednotkách absorpance konkrétních vlnových délek dopadajícího záření [70]. Při měření v rámci experimentální části diplomové práce byl v přístroji použit ZnSe krystal. Analýze byla podrobena každá lopatka. Průměry jednotlivých spekter se udělaly ze všech deseti lopatek se stejnou expoziční dobou. Díky tomu mohly být porovnávány výsledky jednak mezi směsí V1 a V2, ale hlavně změny mezi různou dobou ozáření stejné směsi.

Po provedené analýze FTIR metodou se mohlo přistoupit k destruktivním mechanickým testům, kterými byla zkouška poměrného prodloužení při přetržení. Tato zkouška je předepsaná normou ČSN EN 50289-4-17, jako metoda pro hodnocení UV odolnosti pláště elektrických a optických kabelů. Dle postupu uvedeného ve zmíněné normě (resp. v normě pro mechanické zkoušky plášt'ových a izolačních směsí ČSN EN 60811-501) se nastavila mezera mezi čelistmi trhačického stroje na vzdálenost 50 mm. Rychlost natahování vzorku je podle normy 25 ± 5 mm/min, nebo dle dohody zainteresovaných stran. Tato hodnota byla konzultována se spolupracující kabelovnou a stanovena na 60 mm/min, jenž se používá v běžné praxi. Před samotnou mechanickou zkouškou byly na všechny lopatky lihovým fixem vyznačeny 2 rysky, viz obr. 3.3.4. Tyto dvě značky slouží jako reference k měření konečné délky vzorku, resp. prodloužení, v okamžiku přetržení. Rysky byly vyznačeny uprostřed krčku přesně 2 cm od sebe. Během zkoušky bylo k měření jejich vzdálenosti v době přetržení použito digitální posuvné měřítko. Lopatky se do obou čelistí uchytily stejnou plochou a ve vertikálním směru, viz obr. 3.3.9.



Obr. 3.3.9: Uchycení lopatky 12.5 V2 v čelistech trhačického stroje při mechanické zkoušce; vycentrovaná pozice lopatky - referenční značky jsou ve stejné vzdálenosti od jednotlivých čelistí

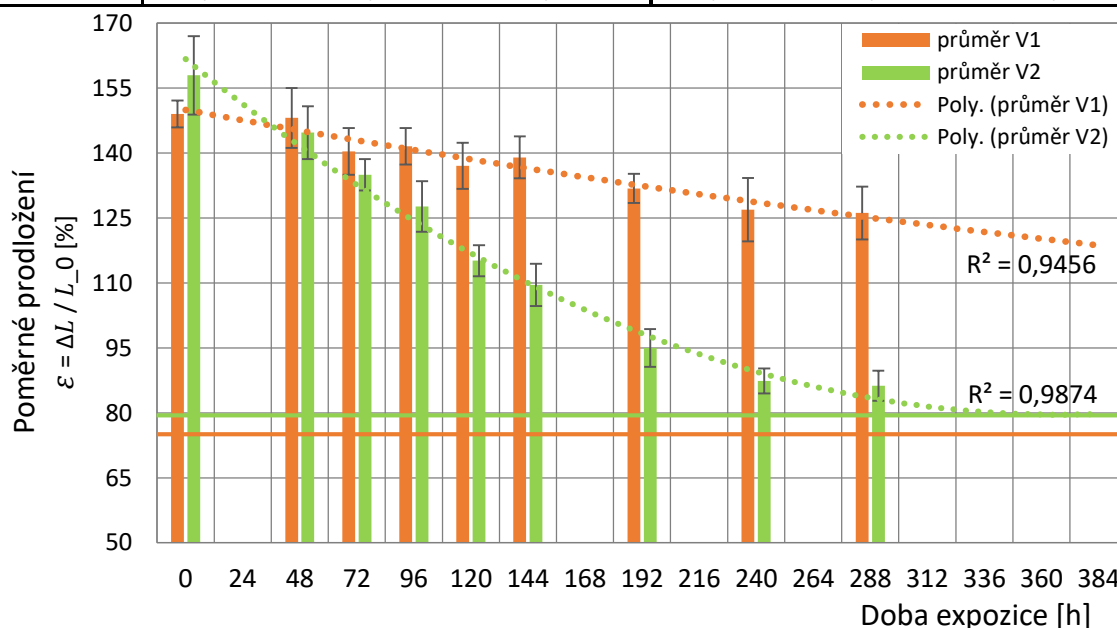
3.4 Výsledky měření

3.4.1 Výsledky mechanických zkoušek

Změřené hodnoty mechanických zkoušek byly zapsány do programu MS Excel. Pomocí matematických funkcí a uváděné rovnice 2.7.1 bylo vypočteno poměrné prodloužení dané lopatky v procentech, kde $L_0 = 20$ mm je vzdálenost referenčních značek před zkouškou. Z výsledků celé skupiny 10 lopatek byl vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka, viz tabulka 3.4.1. Obě hodnoty byly vyneseny do grafu pro snadné grafické porovnání s ostatními skupinami, viz graf 3.4.1, ve kterém je pomocí horizontálních přímek vyznačena 50% hodnota poměrného prodloužení původních (nestárnutých) lopatek dané směsi.

Tab. 3.4.1: Naměřené a vypočítané hodnoty zkoušky poměrného prodloužení pro různé doby ozáření

Expoziční čas [h]	Směs V1; $L_0 = 20$ mm			Směs V2; $L_0 = 20$ mm		
	L [mm]	průměr [%]	sm. odch. [%]	L [mm]	průměr [%]	sm. odch. [%]
0	49,80	149,03	3,07	37,25	157,95	9,07
24						
48	49,62	148,11	6,91	48,94	144,71	6,11
72	48,08	140,39	5,38	46,99	134,99	3,64
96	48,31	141,55	4,21	45,53	127,66	5,87
120	47,40	137,02	5,32	43,03	115,15	3,58
144	47,79	138,99	4,85	41,90	109,52	4,88
168						
192	46,36	131,84	3,37	38,99	94,96	4,35
216						
240	45,38	126,93	7,34	37,47	87,37	2,88
264						
288	45,23	126,16	6,09	37,25	86,26	3,48

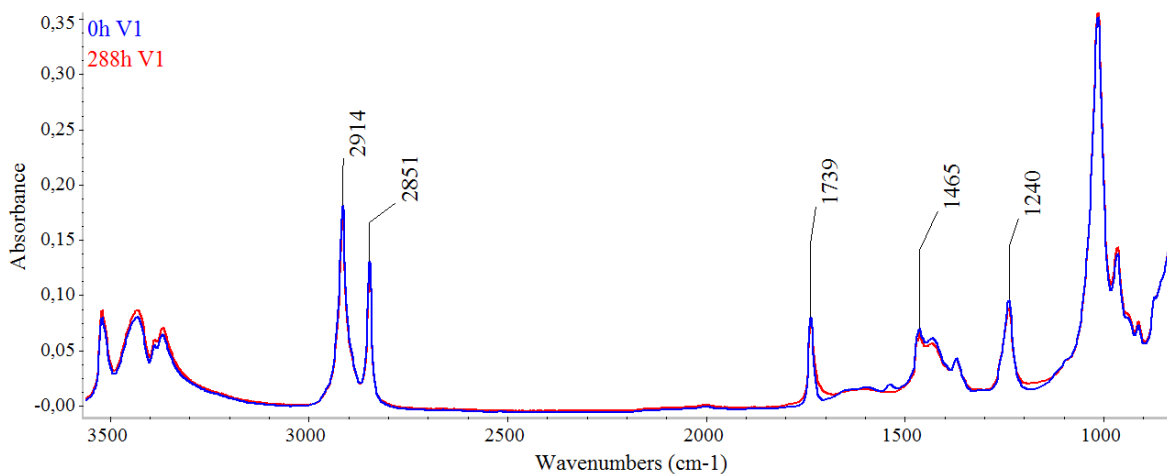


Graf 3.4.1: Grafická interpretace naměřených hodnot poměrného prodloužení lopatek s rozdílnou expoziční dobou v UV boxu

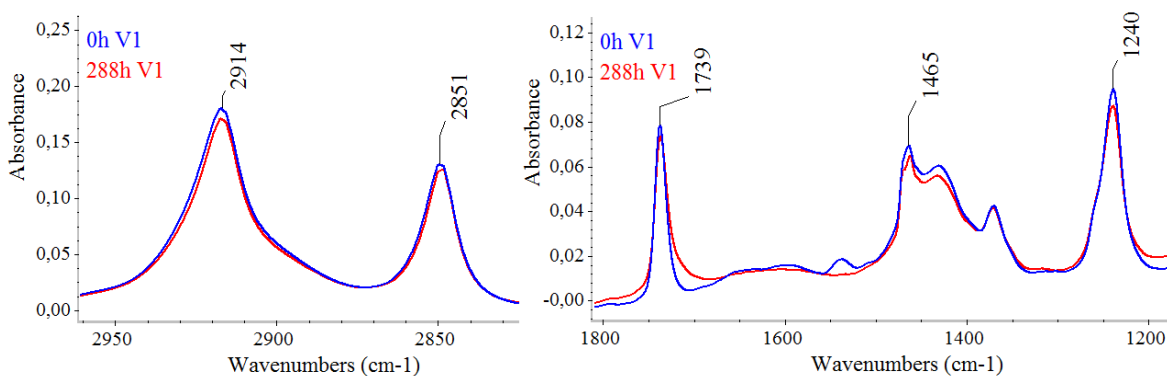
3.4.2 Výsledky FTIR analýzy

Výstupem IR spektroskopie s Fourierovou transformací je závislost absorbance testovaných vzorků na vlnové délce dopadajícího záření. Spektrometr Thermo Scientific Nicolet 380 provedl 32 skenů každé lopatky. Pomocí programu OMNIC se zprůměrovala spektra skupiny deseti lopatek, výsledkem je jedno spektrum pro každou expoziční dobu a směs.

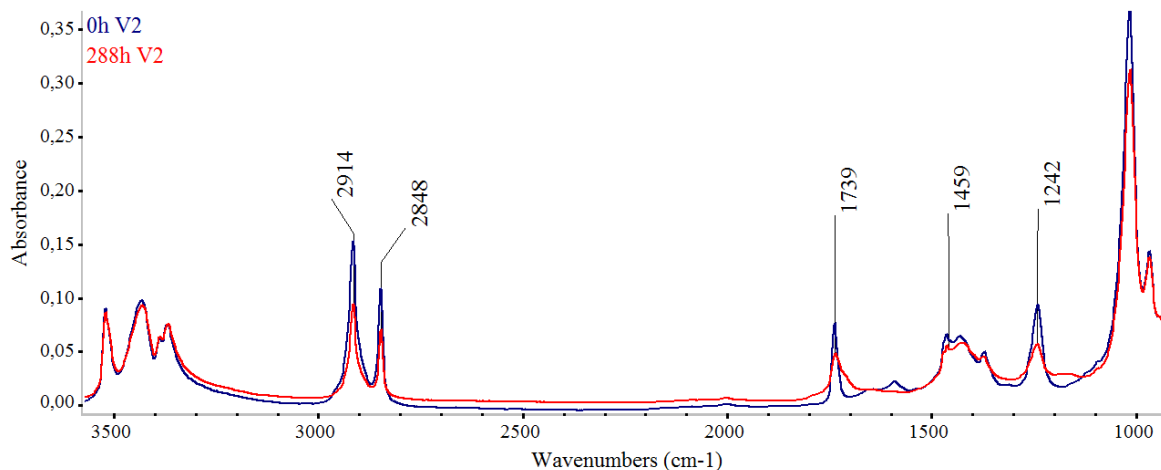
Kvůli větší přehlednosti jsou v níže uvedených grafech porovnávána pouze spektra nestárnuté sady (0 h) se sadou s maximální expoziční dobou (288 h), v případě směsi V1. U směsi V2 jsou pro jednoznačný trend uvedena všechna spektra na obr. 3.4.5.



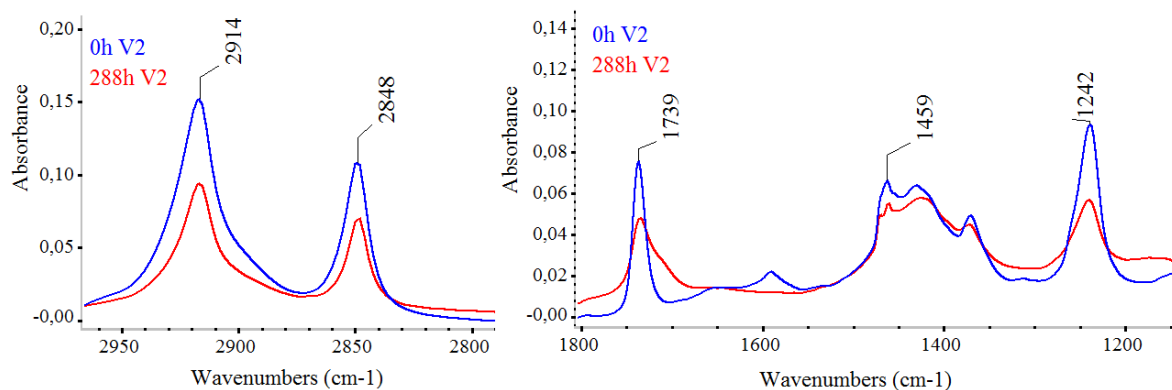
Obr. 3.4.1: FTIR spektra směsi V1, porovnání dodaného stavu se stavem po 288 h expozice UV zářením



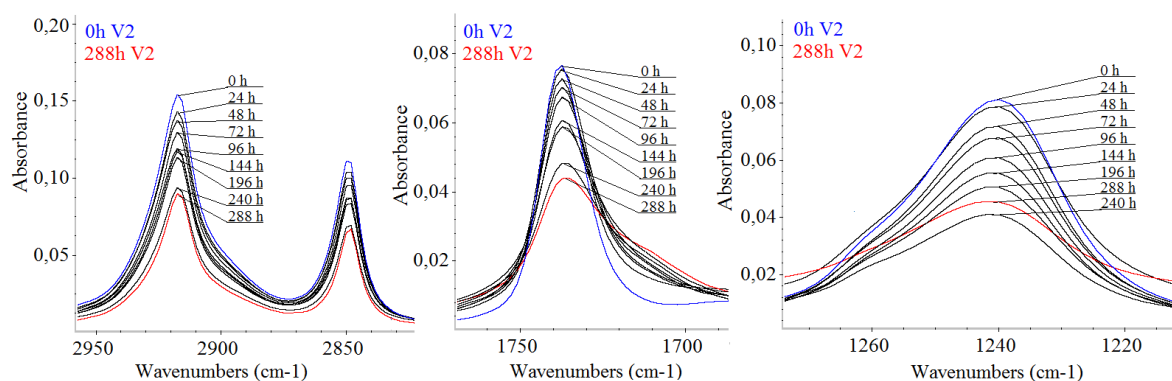
Obr. 3.4.2: Detailní zobrazení důležitých piků v FTIR spektrech směsi V1 uvedených na obr. 3.4.1



Obr. 3.4.3: FTIR spektra směsi V2, porovnání dodaného stavu se stavem po 288 h expozice UV zářením



Obr. 3.4.4: Detailní zobrazení důležitých piků z FTIR spektroskopie směsi V2, uvedených na obr. 3.4.3



Obr. 3.4.5: Detailní zobrazení všech spekter z FTIR spektroskopie směsi V2, uvedených na obr. 3.4.3

3.5 Analýza výsledků

Výsledkem degradace polymerů jsou změny v jejich chemické struktuře, jako např. štěpení slabých chemických vazeb, anebo změna fáze materiálu. Mechanické zkoušky jsou jedny z nejprůkaznějších metod, kterými lze jednoduše analyzovat proces stárnutí. Pro lepší

interpretaci výsledků mechanických zkoušek poměrného prodloužení byl použit sloupcový graf se směrodatnou odchylkou měření a naznačeným trendem vzniklých změn.

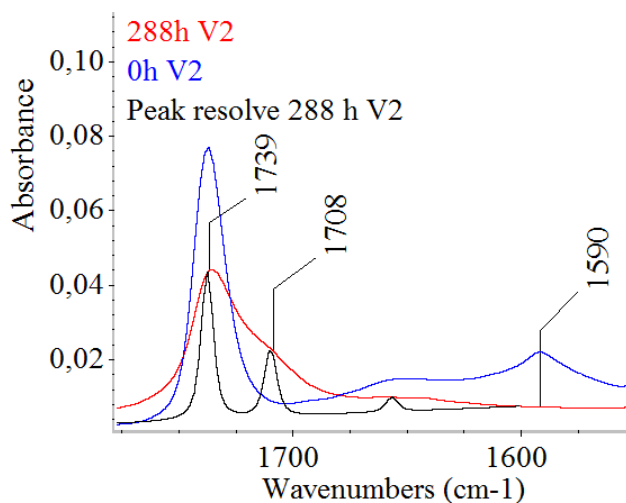
Z grafu 3.4.1 je na první pohled patrná solidní UV stabilita pláštěvé směsi V1, jež během celého experimentu neprokázala výraznější pokles svých mechanických vlastností. Neozářené vzorky disponovaly hodnotou poměrného prodloužení $\varepsilon = 149 \%$ a vzorky s největší dávkou ozáření UV světlem (288 h) pak $\varepsilon = 126,2 \%$. Norma ČSN EN 50289-4-17 dovoluje pomocí interpolace odhad doby, kdy materiál ztrácí 50 % své původní hodnoty pevnosti tahu nebo prodloužení, jako hraniční stav použitelnosti ještě vyhovující dané normě. V případě směsi V1 by tento okamžik nastal po 840 h expozice UV zářením. Takto dlouhodobá predikce je pravděpodobně velmi nepřesná, vzhledem k faktu, že se může změnit rychlost degradace materiálu. Příkladem může být vypálení UV absorbérů, které po dlouhodobé expozici UV zářením postupně v materiálu zanikají za cenu absorpce energie z daného záření. Tím se postupně začne degradace zrychlovat. UV stabilitu směsi V1 potvrdila infračervená spektroskopie, kde se spektra nestárnutého a stárnutého materiálu téměř překrývají, viz obr. 3.4.1 a 3.4.2.

UV stabilita směsi V2 je v porovnání s V1 o poznání horší. Z grafu 3.4.1 je vidět jednoznačný trend degradace. Již po 288 h v boxu se tato směs přibližovala 50 % své původní hodnoty (tzn. $\varepsilon_{50\%} = 79 \%$), vyznačené v grafu pomocí zelené horizontální přímky. Nestárnutý vzorek vykazoval poměrné prodloužení při přetržení $\varepsilon = 158 \%$, zatímco maximálně ozářená skupina měla $\varepsilon = 86,3 \%$. Normou stanovená mez 50 % původní hodnoty není závazná, ale pouze doporučující. Jak je patrné z posledních dvou odběrů (dávka 244 h a 288 h), došlo k jistému ustálení rychlosti degradace ($\varepsilon_{240h} = 87,4 \%$ a $\varepsilon_{288h} = 86,3 \%$). Pro toto zjištění se nabízí vysvětlení, že v průběhu fotolýzy již zanikly všechny produkty, které proces stárnutí podporovaly. Degradace se proto po tomto okamžiku zpomalila. UV zářením již neštěpilo další důležité chemické vazby, přestože dodávalo energii oxidaci, která stále pokračuje. Druhou možností je, že se snížil vyzařovací výkon UV boxu a tím zpomalil proces stárnutí. Tuto hypotézu podporuje také fakt, že se stárnutí ustálilo i v případě směsi V1 ($\varepsilon_{240h} = 126,9 \%$ a $\varepsilon_{288h} = 126,2\%$) a skutečnost, že se po posledním měření odhalila nefunkční prostřední fluorescenční lampa.

V případě výsledků FTIR charakterizuje každý pík jednu chemickou skupinu. Ty se v materiálu vlivem expozice UV zářením štěpí, jak bylo avizováno v teoretické části práce,

proto klesá jejich koncentrace a s tím i absorbance, viz obr. 3.4.3, obr. 3.4.4 a obr. 3.4.5. Jedná se hlavně o hydroperoxidové a methylové skupiny nebo alifatické estery [71, 72]. Infračervené spektrum ukazuje přítomnost dvou pásem s vlnočtem 2914 cm^{-1} a 2848 cm^{-1} , které odpovídají vibracím asymetrické a symetrické vazby C-H, která je součástí alifatické methylenové skupiny CH_2 a CH_3 [71]. Stejným důvodem je pokles dvou těsně sousedících píků s frekvencí 1459 cm^{-1} resp. 1429 cm^{-1} , které jsou také přičítány rozpadu chemické vazby C-H [71]. Příčinou píku s vlnočtem 1739 cm^{-1} je alifatický ester s vazbou C=O [71, 72]. Přítomnost esterové skupiny také dokazuje pík při vlnočtu 1242 cm^{-1} , která charakterizuje vazbu C-O [72].

Zajímavým jevem je rozšiřování píku „288 h V2“ s vlnočtem 1739 cm^{-1} . To je způsobeno nárůstem intenzity jiného píku v těsné blízkosti, viz obr. 3.5.1. Tento pík, s vlnočtem 1708 cm^{-1} , je přičítán karbonylové skupině (vazba C=O), která v materiálu vzniká jako důsledek akumulace a následného rozkladu hydroperoxidových sloučenin, které jsou produktem fotooxidace, viz kapitola 2.5. Právě tato skupina patří mezi absorbéry UV záření s vlnovou délkou 310 nm , čímž dále podporuje degradaci [12].



Obr. 3.5.1: Matematické rozložení červeně značeného píku s frekvencí 1739 cm^{-1} , jenž odhaluje rostoucí vrchol s frekvencí 1708 cm^{-1}

U obou směsí se při spektroskopické analýze neozářené skupiny vzorků objevil pík s frekvencí 1590 cm^{-1} , viz obr. 3.4.2 pro V1 a obr. 3.4.4 pro V2. Daný vrchol však po první dávce ozáření u obou směsí zmizel. Tento jev se bohužel nepodařilo vysvětlit.

Pomocí softwarového vybavení přístroje Thermo Scientific Nicolet 380, byla spektra testovacích vzorků porovnávána s uloženými knihovny materiálů. Softwarový algoritmus našel největší shodu se spektrem polyethylenu s přísadou vinyl acetátu.

Závěr

Hlavní náplní této práce byl experiment zrychleného stárnutí kabelového pláště vlivem expozice UV zářením. Cílem bylo porovnat UV stabilitu dvou rozdílných polymerních směsí určených pro výrobu kabelového pláště. Vzhledem k náplni praktické části diplomové práce byl v teoretické části podrobně vysvětlen vliv povětrnosti na polymery, hlavně kombinace faktorů UV záření a oxidace, které účinně iniciují chemické změny ve struktuře materiálu, a tak zhoršují zejména jeho mechanické vlastnosti. V následujících kapitolách byla také provedena rešerše technických norem, které se zabývají testováním UV stability kabelů a zkouškami zrychleného stárnutí obecně (ČSN EN ISO 4892 a ČSN EN 50289-4-17). Dále rešerše normy zabývající se mechanickým testováním kabelových směsí ČSN EN 60811. Nabyté poznatky ohledně provedení experimentu i vyhodnocení výsledků se uplatnily v druhé, experimentální části práce.

Po experimentu zrychleného stárnutí kabelových plášťů byla provedena analýza nastalých změn pomocí mechanických zkoušek a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Výsledky spektroskopie i mechanických zkoušek shodně potvrdily jednoznačný trend degradace směsi V2, v porovnání se solidní stabilitou směsi V1, viz graf 3.4.1, obr. 3.4.1 a obr. 3.4.3, resp. kapitola „3.5 Analýza výsledků“. Směs V2 ztratila během 288 hodin expozice 45 % své původní hodnoty poměrného prodloužení, čímž se velmi přiblížila normou stanovené hraniční hodnotě pro použití. Ve struktuře směsi V2 se štěpily chemické vazby methylové a esterové skupiny. Bylo zjištěno, že jako produkt degradace vznikaly v materiálu karbonylové skupiny, které dále absorbují UV záření a akcelerují tím celý proces stárnutí. Směs V1 ztratila po stejné dávce UV záření pouze 15 % své původní hodnoty poměrného prodloužení a ve změřených infračervených spektrech nebyly zaznamenány žádné významné změny.

Je důležité upřesnit, že použitý UV box nesplňuje všechny požadavky normy ČSN EN ISO 4892. Není zde instalována regulace teploty ani systém na rozstřík vody. Od začátku experimentu bylo zřejmé, že se jedná pouze o porovnání UV stability dvou rozdílných kabelových plášťů, bez možnosti korelace výsledků s normalizovanými zkouškami. To je také dáno skutečností, že intenzita UV záření v boxu nedosahovala minimální předepsané intenzity záření stanovené normou, tedy $E = 0,68 \text{ W/m}^2$ při $\lambda = 340 \text{ nm}$ pro fluorescenční lampy. Na tuto práci by se dalo navázat osazením boxu chybějícími systémy a provedením komplexního experimentu zrychleného stárnutí se všemi faktory degradace.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] MORAVEC, Jan. Kabelová technika. <http://oenergetice.cz> [online]. 2016 [vid. 2017-02-11]. Dostupné z: <http://oenergetice.cz/clanky/kabelova-technika/>
- [2] KERNS, Jeff. What's The Difference Between Aluminum and Copper in Electrical Applications? 2016, (April).
- [3] JIRÍ, Mikulčák. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. 4. B.m.: PROMETHEUS, 2010. ISBN 978-80-7196-345-5.
- [4] SCHENK, Ferdinand a Kabelovna KABEX. Jak se dělá kabel. 2011, 49–52.
- [5] KABELOVNA KABEX A.S. *Silový kabel oheň nešířící bezhalogenový* [online]. [vid. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.kabex.cz/1-chke-r-1-cxke-r>
- [6] DROBNY, George Jiri. *Polymers for electricity and electronics*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. ISBN 978-0-470-45553-1.
- [7] ASOCIACE VÝROBCŮ KABELŮ. ZDRAVOTNÍ (NE)ZÁVADNOST KABELOVÝCH IZOLACÍ [online]. 2015. Dostupné z: <http://www.vyrobcikabelu.cz/aktualne/zdravotni-ne-zavadnost-kabelovych-izolaci.html>
- [8] HARRIMAN, Liz. *THE MASSACHUSETTS Environmental , Health and Safety Issues in the Coated Wire and Cable Industry*. 2002.
- [9] COAKER, A William. Fire and Flame Retardants for PVC [online]. 2003, 9(3). Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/vnl.10072/pdf>
- [10] Polyethylene. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. 2016 [vid. 2016-10-18]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>
- [11] Poly(ethene) (Polyethylene). *essentialchemicalindustry.org/* [online]. 2014 [vid. 2016-10-20]. Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyethene>
- [12] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠNUPÁREK. *Polymery-výroby, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vydání. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [13] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 3. vydání. Praha: VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [14] Cross-linked polyethylene. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. [vid. 2016-11-20]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Cross-linked_polyethylene
- [15] ING. LUBOŠ BĚHÁLEK, Ph.D. *Polymery* [online]. 2015. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>
- [16] Ethylene. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. 2016 [vid. 2016-10-20]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene>
- [17] PETROLEUM.CZ. *Nízkohustotní polyethylen (LDPE)* [online]. 2016 [vid. 2016-10-20]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/ldpe.aspx>
- [18] DAO, N. L., P. L. LEWIN, I. L. HOSIER a S. G. SWINGLER. A comparison between LDPE and HDPE cable insulation properties following lightning impulse ageing. *Proceedings of the 2010 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD 2010* [online]. 2010, 10–13. Dostupné z: doi:10.1109/ICSD.2010.5567944
- [19] MARTÍNEZ-ROMO, a, R GONZÁLEZ MOTA, J J SOTO BERNAL, C Frausto REYES a I ROSALES CANDELAS. Effect of ultraviolet radiation in the photo-oxidation of High Density Polyethylene and Biodegradable Polyethylene films. *J. Phys.: Conf. Ser* [online]. 2015, 582. ISSN 1742-6596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/582/1/012026
- [20] CARDARELLI, François. *Materials Handbook* [online]. 2008. ISBN 978-1-84628-668-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-84628-669-8

- [21] KABELOVNA KABEX A.S. Zušlechťování izolačních materiálů solárních kabelů. *Elektroinstalatér* [online]. 2009, 4, 2009. Dostupné z: http://data.kabex.quonia.cz/Onas/fotovoltaika_ES-4-09.pdf
- [22] CABLE UNIVERSAL. XLPE Insulated Power Cables [online]. 2016 [vid. 2016-11-25]. Dostupné z: http://www.ucable.com.my/images/products/UC_XLPE_Catalogue.pdf
- [23] SUTTON, Simon J., Theo GEUSSENS a Kurt BOLZ. Cable oversheath selection: The right material for the right application. *2010 China International Conference on Electricity Distribution, CIGED 2010* [online]. 2010, 1–6. Dostupné z: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79955046367&partnerID=tZOtx3y1>
- [24] HENDERSON, Alex M. Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review. *IEEE Electrical Insulation Magazine* [online]. 1993, 9(1), 30–38. ISSN 08837554. Dostupné z: doi:10.1109/57.249923
- [25] DIEMERT, J., J. HAUKE, A. STIENEKER a J. WOJDASZKY. Polyvinylchlorid (PVC). *Dominghaus - Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 2005, 606, 641. ISSN 09450084.
- [26] BABRAUSKAS, Vytenis. Mechanisms and Modes for Ignition of Low-Voltage PVC Wires and Cables. *Fire & Materials*. 2005, 291–309.
- [27] WILKES, C E, J W SUMMERS, C a DANIELS a Mark T BERARD. PVC handbook [online]. 2005, 723. Dostupné z: <http://catdir.loc.gov/catdir/toc/ecip0512/2005013540.html>
- [28] PUGAZHENDHI SUGUMARAN, C. Diagnosis on mechanical and electrical properties of cable insulation PVC with nanofiller. *2013 IEEE 1st International Conference on Condition Assessment Techniques in Electrical Systems, IEEE CATCON 2013 - Proceedings* [online]. 2013, 223–226. Dostupné z: doi:10.1109/CATCON.2013.6737502
- [29] PETROLEUM.CZ. *Polypropylen* [online]. 2016 [vid. 2017-02-10]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/polypropylen.aspx>
- [30] PASQUINI, Nello. Polypropylene Handbook. nedatováno.
- [31] LIU, Tong, John FOTHERGILL a Space Charge ACCUMULATION. Polypropylene based systems for high voltage cable insulation applications. *Journal of Physics* [online]. nedatováno. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/183/1/012015
- [32] DOLEŽEL, Břetislav. *Odolnost plastů a pryží*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.
- [33] ING. LUBOŠ BĚHÁLEK, Ph.D. *Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti* [online]. 2014. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [34] KURAHASHI, Kiyoshi, Yoshiji MATSUDA, Yoshitsugu MIYASHITA, Tsuyoshi DEMURA, Asakiyo UEDA a Katsumi YOSHINO. The application of novel polypropylene to the insulation of electric power cable (3). *Electrical Engineering in Japan (English translation of Denki Gakkai Ronbunshi)* [online]. 2006, 155(3), 1–8. ISSN 04247760. Dostupné z: doi:10.1002/eej.20114
- [35] BOWLER, Nicola a Shuaishuai LIU. Aging Mechanisms and Monitoring of Cable Polymers. *International Journal of Prognostics and Health Management*. 2015, 2153–2648.
- [36] WELKER, Mark F. Insulation compounds based on blends of EPM and EPDM for wire and cable. *Rubber world*. 2010, 242(2), 18–28.
- [37] EHRENSTEIN, W. Gotfried. *Polymeric Materials* [online]. München: Hanser Publications, 2001. ISBN 978-3-446-43413-4. Dostupné z: doi:10.3139/9783446434134

- [38] NKT CABLES S.R.O. *Instalační kabely s Cu jádrem, XLPE izolace* [online]. 2016 [vid. 2017-02-10]. Dostupné z: http://www.nktcables.cz/fileadmin/user_upload/Silove_kabely_a_vodice_CZ-EN_2014.pdf
- [39] Linear low-density polyethylene. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. 2017 [vid. 2017-02-10]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Linear_low-density_polyethylene
- [40] GALAXY WIRE & CABLE INC. *Neoprene Insulated/Jacketed Wire & Cable* [online]. [vid. 2017-02-20]. Dostupné z: <http://www.galaxywire.com/custom-wire-cable/jacket-insulation/neoprene/>
- [41] COMPANY, The Chemours. *Chemours. Fluoroplastic Comparison - Typical Properties* [online]. 2016 [vid. 2017-02-20]. Dostupné z: https://www.chemours.com/Teflon_Industrial/en_US/tech_info/techinfo_compare.html
- [42] PHOENIX WIRE INC. *PTFE Wire* [online]. [vid. 2017-02-20]. Dostupné z: <http://www.phoenixwireinc.com/index.html>
- [43] NORTHWIRE INC. *Fluoropolymer Cables* [online]. [vid. 2017-02-20]. Dostupné z: <http://www.northwire.com/technical-resources/custom-capabilities/fluoropolymer-cables/>
- [44] KUČEROVÁ, Irena. 3.2 Faktory způsobující korozi a degradaci polymerů. *Koroze a degradace materiálů (učební texty pro restaurátory a konzervátory)*. 2006, 23–30.
- [45] ZWIEFEL, Hans, Ralph D. MAIER a Michael SCHILLER. *Plastics Additives Handbook*. 6. vyd. Munchen: Hanser Publications, 2009. ISBN 978-1569904305.
- [46] Sun. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. 2016 [vid. 2016-11-10]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sun>
- [47] Sluneční energie. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. 2016 [vid. 2016-10-10]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Slune%C4%8Dn%C3%AD_energie
- [48] WORLD HEALTH ORGANIZATION. *UV radiation* [online]. 2016 [vid. 2016-10-12]. Dostupné z: <http://www.who.int/uv/faq/whatisuv/en/>
- [49] BIOSPHERICAL INSTRUMENTS INC. *Ultraviolet Radiation* [online]. 2015 [vid. 2016-10-11]. Dostupné z: <http://uv.biospherical.com/student/page3.html>
- [50] LUCAS, Jim a LIVE SCIENCE. *What Is Ultraviolet Light?* [online]. 2015 [vid. 2016-10-14]. Dostupné z: <http://www.livescience.com/50326-what-is-ultraviolet-light.html>
- [51] NCPE. *UV ERYTHEMAL DIALY DOSAGE* [online]. 2016 [vid. 2016-10-15]. Dostupné z: http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/stratosphere/polar/gif_files/uv_dosage_world_est.gif
- [52] Ultraviolet. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. 2016 [vid. 2016-10-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet>
- [53] PREVIOUS, Hometoc. Environmental Effects of Ozone UV Damage to Polymers. 2015, 98–100.
- [54] KRZYŚCIN, Janusz W., Janusz JAROSŁAWSKI a Piotr S. SOBOLEWSKI. Effects of clouds on the surface erythematous UV-B irradiance at northern midlatitudes: Estimation from the observations taken at Belsk, Poland (1999-2001). *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* [online]. 2003, **65**(4), 457–467. ISSN 13646826. Dostupné z: doi:10.1016/S1364-6826(03)00004-X
- [55] KLÁN, Petr. *Organická fotochemie*. Brno: Masarykova univerzita, 2001. ISBN 80-210-2526-3.
- [56] LEOS, Vasek. *Photodegradation of Polyolefins* [online]. B.m., 2006. Tomas Bata

- University in Zlin. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/1469/vasek_2006_bp.pdf?sequence=1
- [57] KUMANAYAKA, Torika Oshadie. Photo-oxidation and Biodegradation of Polyethylene Nanocomposites. 2010, (March).
- [58] SINGH, Baljit a Nisha SHARMA. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, **93**(3), 561–584. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008
- [59] MURPHY, John. *Additives for plastics Handbook*. 2nd vyd. Oxford: Elsevier Ltd, 2001. ISBN 1-85617-370-4.
- [60] ROTŠCHOVÁ, Jitka a Jaroslava STRNADOVÁ. A Method of Analytical Determination of Uvinul 4050H Stabilizer in Polypropylene Masterbatch Makrostab UV 2026. *Chemické listy* 100. 2006, **831**, 827–831.
- [61] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN ISO 4892-1 Plasty - Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla - Část 1: Obecné principy
- [62] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN ISO 4892-2 Plasty - Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla - Část 2: Xenonové lampy
- [63] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN ISO 4892-3 Plasty - Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla - Část 3: Fluorescenční UV lampy
- [64] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 16472 Plasty - Metoda pro zrychlenou fotodegradaci použitím střednětlakých rtuťových lamp
- [65] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 50289-4-17 Komunikační kabely - Specifikace zkušebních metod - Část 4-17: Zkušební metody hodnocení UV odolnosti pláště elektrických a optických kabelů
- [66] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 60811-501 Elektrické a optické kabely – Zkušební metody pro nekovové materiály – Část 501: Mechanické zkoušky – Zkoušky pro určení mechanických vlastností izolačních a plášťových směsí
- [67] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 60811-201 Elektrické a optické kabely – Zkušební metody pro nekovové materiály – Část 201: Základní zkoušky - Měření tloušťky izolace
- [68] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 60811-203 Elektrické a optické kabely – Zkušební metody pro nekovové materiály – Část 203: Základní zkoušky - Měření vnějších rozměrů izolace
- [69] PHILIPS. *UVB Broadband TL TL 20W/12 RS SLV* [online]. 2011 [vid. 2017-04-09]. Dostupné z: <https://www.esvit.cz/upload/files/000007d533/871150062883140.pdf>
- [70] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Infračervená spektroskopie* [online]. [vid. 2017-04-13]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [71] HAMOUYA, Mourad, Aicha MAHIR, Mohamed CHAFIK a El IDRISSE. NATURAL AGEING OF STABILIZED AND UNSTABILIZED LDPE FILMS USED AS GREENHOUSES COVERING MATERIALS: ATR- FTIR AND SEM ANALYSIS [online]. nedatováno [vid. 2017-04-25]. Dostupné z: <http://esatjournals.net/ijret/2015v04/i01/IJRET20150401003.pdf>
- [72] POIANA, Mariana-Atena, Ersilia ALEXA, Melania-Florina MUNTEANU, Ramona GLIGOR, Diana MOIGRADEAN a Constantin MATEESCU. Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment. *Open Chem* [online]. 2015, **13**, 689–698 [vid. 2017-04-25]. Dostupné z: doi:10.1515/chem-2015-0110