

Ivana TUREKOVÁ*

ŠTÚDIUM TERMICKEJ STABILITY PVC KÁBLA METÓDAMI TERMICKEJ
ANALÝZY

STUDY OF THERMAL STABILITY OF PVC CABLE

Abstrakt

Polyméry patria k najrozšírenejším organickým horľavým látkam. S ich využitím sú spojené takmer všetky oblasti ľudskej činnosti, preto štúdium ich vlastností, vrátane ich teplotnej degradácie, je dôležitým predmetom výskumu. K tomu slúžia mnohé metódy ako termogravimetria (TG) a diferenčná snímacia kalorimetria (DSC). Tieto termoanalytické metódy boli použité na štúdium termickej stability komerčného PVC kábla.

Abstract

The polymers are the most extensive organic combustible materials. There are connected all areas of human activity with them used, so the study of their properties is the important point of research, including the thermal degradation, too. With their are used many testing methods so Thermogravimetrics (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). These methods were applied to study of thermal stability of commercial PVC cable.

Key words: PVC cable, thermal analysis, thermal degradation, combustion

Úvod

Pri aplikácii polymérov v praxi je ich horľavosť závažným problémom. Ani jeden druh plastu nemožno považovať za nehorľavý. Väčšina polymérnych materiálov je vysoko horľavá. Pri pyrolýze a horení polymérnych materiálov vzniká pestrá zmes plynných, kvapalných, polotuhých (dechtovitých) a tuhých (sadzových a uhlíkatých) produktov, ktoré majú negatívny dopad na životné prostredie a tiež na pracovné prostredie hasičov. Vzhľadom k tomu, že polymérne materiály sú aplikované prakticky vo všetkých oblastiach života, dochádza k ich horeniu pri každom väčšom požiari, pri horení tuhých odpadov na skládkach a taktiež pri tzv. účelovom spaľovaní odpadov z priemyslových výrobných a technologických procesov. Požiare polymérnych materiálov sa vyznačujú veľmi rýchlym priebehom. Pri horení vzniká množstvo toxických nízkomolekulových produktov ako napr. oxid uhoľnatý, kyanovodík, rôzne deriváty uhlíkovodíkov, aldehydy a iné. Niektoré produkty majú okrem toxických účinkov aj dráždivé účinky (chlorovodík, amoniak) alebo silno korozívne účinky (oxidy síry, kyselina chlorovodíková).

* Ing., Ph.D., Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínská 16, 917 24 Trnava

Polyvinylchlorid je jeden z najznámejších a najpoužívanějších plastických hmôt. Má širokú oblasť aplikácií, je lacný a odolný vode, pričom sa môže vyrobiť vo variante ako pevný, alebo flexibilný. Vyrába sa v dvoch základných typoch:

- tvrdý PVC (konštrukčný materiál, trubky, automobilové časti, štíty a znaky),
- mäkký PVC (obaly drôtov a káblov, nízkotlakové hadice pre domácnosť, obaly potravín, imitácie kože, čalúnenia, ozdoby, príruby, dosky, obrazy a tesnenia).

Horľavosť polymérov a tvorba uhlíkatého zvyšku

Horenie polymérov je veľmi zložitý proces závisiaci od štruktúry a niektorých fyzikálnych vlastností polymérov. Vysoká horľavosť sa prejavuje najmä u polymérov, ktoré teplom depolymerizujú na horľavý monomér alebo sa rozkladajú na horľavé splodiny (tab.1). Prítomnosť nehorľavých prvkov v makromolekule plastov (napr. Cl, Al, Si, P) znižuje ich horľavosť, ktorá klesá zvyšovaním množstva týchto prvkov v reťazci makromolekuly (napr. chlórovaný polyvinylchlorid, chlórovaný polyetylén).

Tab.1 Požiarnotechnické charakteristiky niektorých plastov a produkty ich horenia

Polymér	Produkty pyrolýzy	Produkty horenia	Teplota vznietenia [°C]	Kyslíkové číslo (LOI [obj. % O ₂])	Rýchlosť horenia [cm.min ⁻¹]
Polyakryláty	akrylové monéry	CO, CO ₂	338	16,2	2,5
Polyamid 66	amíny, CO, CO ₂	CO, CO ₂ , NH ₃	424	28,7	samozhášavý
Polyvinylchlorid	HCl, aromatické uhľovodíky	CO, CO ₂	454	47	samozhášavý
Polystyrén	styrén, diméry, triméry	CO, CO ₂	360	18,3	2,5 – 3,7

Množstvo uhlíkatého zvyšku a množstvo nehorľavých plynov, ktoré sa v priebehu tepelnej degradácie tvoria, sú veľmi dôležitými kvantitatívnymi ukazovateľmi pri študovaní odolnosti voči horeniu. Predpokladané množstvo uhlíkatého zvyšku možno zistiť zo štruktúry zlúčeniny a z prítomnosti funkčných skupín. Množstvo uhlíkatého zvyšku vznikajúceho pri pyrolýze v závislosti od zloženia polyméru je možné popísať nasledujúcim vzťahom:

$$CR = \frac{12 \sum (CFT)_i}{M} \cdot 100$$

kde: CR - predstavuje uhlíkový zvyšok v hmotnostných % vzniknutý pyrolýzou pri 850 °C, M je molekulová hmotnosť štruktúrálnej jednotky polyméru, CFT vyjadruje ekvivalentnú časť uhlíka vo zvyšku, pripadajúcu na štruktúrálnu jednotku polyméru, t.j. množstvo uhlíka vzniknutého zo štruktúrálnej jednotky delené 12.

Bol zistený aj kvantitatívny vzťah medzi horľavosťou polyméru, vyjadrenou kyslíkovým číslom, a hmotnostným zlomkom uhlíkatého zvyšku po pyrolýze ako lineárna závislosť v tvare:

$$\text{LOI} = 17,5 + 0,4 \text{ CR}$$

kde LOI je kyslíkové číslo (obj. % kyslíka).

Vyhodnotenie týchto závislostí vedie k nasledovnému záveru:

- odolnosť voči horeniu sa zväčšuje so znižujúcim sa obsahom vodíka. Pritom je rozhodujúci atómový pomer k uhlíku (H/C),
- odolnosť voči horeniu rastie s množstvom uhlíkového zvyšku pri pyrolýze.

Výnimkou sú iba polyméry s obsahom halogénov. Napr. PVC, ktorý má pomerne vysokú hodnotu kyslíkového čísla, horí až po pyrolýze (200 –250 °C), pretože sa pri nej zbaví všetkého HCl, ktorý má retardačné účinky.

Vysokoteplotná degradácia PVC

Tuhý PVC horí len v priamom plameni, po oddialení zdroja zapálenia zháša v dôsledk prítomného chlorovodíka. Ťažko sa zapaluje bežnými zdrojmi vznietenia ako sú plameň zápalky, mechanická iskra, horiaca cigareta a pod. Niektoré požiarotechnické vlastnosti PVC sú uvedené v tab.2.

Tab.2 Požiarotechnické vlastnosti PVC

Charakteristika	Mäkký PVC	Tvrдый PVC	Skúšobná metóda
Teplota vznietenia	340-360 °C	450-465 °C	STN 64 0149
Teplota vzplanutia	240-300 °C	390-405 °C	STN 64 0149
Výhrevnosť	25,2 MJ.kg-1	21,4 MJ.kg-1	STN ISO 1928

PVC už pri nízkych teplotách podlieha degradácii (cca 100 °C) a uvoľňuje chlorovodík, pričom vznikajú polyénové štruktúry, ktoré zafarbiajú polymér. Skutočnosť, že pri teplotách 100 až 300 °C sa uvoľňuje z PVC takmer teoretické množstvo chlorovodíka (HCl), má aj dopad na spracovateľské technológie.

Z čistého PVC sa HCl začína uvoľňovať pri teplotách okolo 100 °C a zo stabilizovaného až pri teplotách okolo 200 °C. Rýchlosť tvorby HCl sa zvyšuje s teplotou a začína byť vysoká pri teplotách 230 °C. Pri teplote 300°C dochádza k rýchlej dehydrochlorácii PVC, pričom sa môže odštiepiť všetok chlorovodík. Pri teplotách 250 – 400 °C prebieha súčasne štiepenie uhlíkových väzieb a aromatizácia. Pri teplotách nad 400 °C sa vytvárajú vo väčšej miere uhlíkové zvyšky.

Dehydrochlorácia je prevládajúcou degradačnou reakciou a prebieha už pri pomerne nízkych teplotách spracovania PVC (nad 100 °C). Do teploty 200 – 220 °C je HCl prakticky jediným prchavým produktom. Aktiváciou atómu chlóru sa uvoľní molekula HCl a vznikne dvojité väzba, ktorá aktivizuje elimináciu ďalšej molekuly HCl. Výsledkom reťazovej reakcie je systém konjugovaných dvojitých väzieb v degradovanom PVC – [-CH = CH-]-.

Dôležitým zdrojom tepelnej nestálosti PVC sú vnútorné nenasýtené štruktúry v reťazci. Príčiny ich vzniku nie sú však zatiaľ celkom jasné. Predstavy o štruktúrnych nepravidelnostiach, spôsobujúcich iniciáciu dehydrochlorácie, sa sústreďujú na kyslíkaté funkčné skupiny v polymérom reťazci. Oxidačné produkty môžu vznikáť počas polymerizácie, skladovania a spracúvania za prístupu vzduchu.

Experimentálna časť

Použité materiály

Na experimentálne práce bol použitý celoplastový elektrický PVC kábel AYKY 4 x 16. Pozostáva z troch druhov izolácií, ktoré boli mechanicky oddelené a stabilizované po dobu 48 hodín v exikatori pri laboratórnej teplote. Cieľom meraní bolo zistiť správanie sa jednotlivých typov PVC izolácií v procese vysokoteplotnej degradácie.

Použité testovacie metódy

K testovaniu jednotlivých častí izolácií kábla bola použitá termoanalytická technika TG a DSC.

Termogravimetria (TG)

Termogravimetria je najdôležitejšia termoanalytická metóda, ktorá sa používa pri štúdiu priebehu termolýzy polymérov. Ide o metódu, pri ktorej sa sledujú zmeny hmotnosti zahrievanej vzorky a umožňuje stanoviť termickú stabilitu, ale aj obsah niektorých prísad v polymérnych kompozíciách. Môžeme tiež zistiť vplyv prísad na stabilitu základného polyméru.

Väčšina moderných termováh je opatrená derivačným zariadením. TG-DTG merania poskytujú informácie o tvorbe paliva v plynnej fáze, t.j. o teplote, pri ktorej dochádza k prevodu materiálu z kondenzovanej fázy do plynnej, ktorá súvisí so schopnosťou polymérov horieť najmä plameňovým spôsobom a o tvorbe uhlíkových zvyškov, ich rezistencii za definovaných podmienok.

Pri meraní bol použitý prístroj fy Mettler, a to modul pre termogravimetrickú analýzu TG. K termogravimetrickej analýze boli použité skúšobné vzorky PVC o hmotnosti cca 10 mg a rýchlosť ohrevu bola $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Termogravimetrická analýza bola vykonaná do teploty $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a na základe výsledkov merania v dynamickej atmosfére vzduchu boli stanovené jednotlivé stupne rozkladu a zodpovedajúce rezistentné zvyšky analyzovanej skúšobnej vzorky PVC.

Difenčná snímacia kalorimetria (DSC)

Pomocou diferenčnej snímačnej kalorimetrie (prístroj Mettler, rýchlosť ohrevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sa stanovili reakčné teplá termickej degradácie skúšobnej vzorky PVC v teplotnom intervale $25 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ v dynamickej atmosfére vzduchu. Vo zvolenom teplotnom intervale boli stanovené reakčné teplá entalpických zmien. Maximálna rýchlosť tvorby tepla bola charakterizovaná teplotou maxima exotermického píku na termoanalytickej krivke.

Výsledky neizotermických termogravimetrických meraní

Závislosť zmeny hmotnosti od rastúcej teploty mala pri dynamickej termogravimetrickej analýze sigmoidný tvar. Zmena hmotnosti bola zo začiatku pomalá, potom veľmi rýchla v úzkom rozpätí teplôt a nakoniec konštantná, keď sa celá vzorka rozložila. Výsledky termického rozkladu jednotlivých častí izolácie sú uvedené v tab. 3, 4 a 5.

Tab.3 Teplotná charakterizácia jednotlivých medzistupňov rozkladu PVC kábla (vrchnej časti izolácie) pomocou termoanalytickej krivky TG

Medzistupne rozkladu	Teplotný interval [$^{\circ}\text{C}$]	Úbytok hmotnosti [%]	Teplota pri maximálnej rýchlosti úbytku [$^{\circ}\text{C}$]
I. stupeň	188,4 – 384,2	48,65	301,7
II. stupeň	384,2 – 500,5	10,17	448,3
III. stupeň	500,5 – 578,6	8,12	523,8
IV. stupeň	578,6 – 738,8	11,40	688,3

Termický rozklad vrchnej izolácie PVC kábla mal stupňovitý charakter a počiatočná teplota degradácie v atmosfére vzduchu sa začínala pri teplote $188,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Maximálna rýchlosť degradácie bola zaznamenaná pri teplote $301,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ v teplotnom intervale $188,4 - 384,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pre celý teplotný rozsah. Možno konštatovať, že vrchná izolácia elektrického PVC kábla je tepelne stabilná do $188\text{ }^{\circ}\text{C}$ a má sklon vytvárať uhlíkový zvyšok, čoho dôkazom je rezistentný zvyšok $21,6\%$ hmot. pri teplote $738,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ďalším zahrievaním vzorky do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ nedošlo k výraznejšiemu úbytku hmotnosti na skúšobnej vzorke.

Tab.4 Teplotná charakterizácia jednotlivých medzistupňov rozkladu PVC kábla (vnútornej výplňovej časti) pomocou termoanalytickej krivky TG

Medzistupne rozkladu	Teplotný interval [$^{\circ}\text{C}$]	Úbytok hmotnosti [%]	Teplota pri maximálnej rýchlosti úbytku [$^{\circ}\text{C}$]
I. stupeň	169,2 – 359,5	09,87	271,7
II. stupeň	359,5 – 523,8	15,84	471,7
III. stupeň	523,8 – 800,0	30,06	768,3

Vnútoraná výplňová časť elektrického PVC kábla bola tepelne stabilná do 169 °C a pri teplote 523,8 °C mala vysoký obsah uhlíkového zvyšku (73,89 % hmot.). Ďalším zahrievaním vzorky do 800 °C došlo k výraznejšiemu úbytku hmotnosti na skúšobnej vzorke a rezistentný zvyšok pri teplote 768,3 °C bol 43,83 % hmot.

Tab.5 Teplotná charakterizácia jednotlivých medzistupňov rozkladu PVC kábla (plastovej izolácie kovových žíl) pomocou termoanalytickej krivky TG

Medzistupne rozkladu	Teplotný interval [°C]	Úbytok hmotnosti [%]	Teplota pri maximálnej rýchlosti úbytku [°C]
I. stupeň	196,6 – 382,3	48,46	301,7
II. stupeň	382,3 – 493,7	09,70	448,3
III. stupeň	493,7 – 563,5	06,39	515,6
IV. stupeň	563,5 – 757,9	14,47	695,0

Termický rozklad plastovej izolácie kovových žíl PVC kábla prebiehal v štyroch stupňoch. Počiatočná teplota degradácie v atmosfére vzduchu sa začínala pri teplote 196,6 °C. Maximálna rýchlosť degradácie bola zaznamenaná pri teplote 301,7 °C. Možno konštatovať, že vrchná izolácia elektrického PVC kábla je tepelne stabilná do 196 °C a má sklon vytvárať veľké množstvo uhlíkového zvyšku, čoho dôkazom je rezistentný zvyšok 20,23 % hmot. pri teplote 757,9 °C. Ďalším zahrievaním vzorky do 800 °C nedošlo k výraznejšiemu úbytku hmotnosti na skúšobnej vzorke.

Výsledky meraní zmien reakčných entalpií metódou DSC

Metódou DSC boli zmerané zmeny v reakčných entalpiách palivotvorného a teplogeneračného procesu pri tepelnom rozklade plastových izolácií elektrického PVC kábla (tab. 6).

Tab. 6 Závislosť priebehu zmien reakčnej entalpie pre jednotlivé časti PVC izolácie elektrického kábla AYKY stanovenej pomocou termoanalytickej metódy DSC

Izolácia PVC kábla	Teplotný interval [°C]	Zmena reakčnej entalpie [J.g ⁻¹]
Vonkajšia izolácia	307,0 – 590,4	3 774,4
Vnútoraná výplňová časť	414,5 – 529,2	904,4
Izolácia kovových žíl	301,8 – 599,8	2 989,0

Exotermické entalpické zmeny degradácie vrchnej časti plastovej izolácie elektrického kábla AYKY v atmosfére vzduchu začínali prevažovať pri teplote 307,0 °C. V teplotnom intervale 307 °C až 600 °C boli tri píky spôsobené zmenami reakčných entalpií v exotermickej oblasti. Prvé dva píky zodpovedajú procesu horenia čiastočne degradovaného PVC a posledný pík zodpovedá oxidácii uhlíkového zvyšku PVC v atmosfére vzduchu. Maximum píku bol zaznamenaný pri teplote 523,5 °C, čo zodpovedá najväčšej rýchlosti tvorby tepla pri termickej

degradácii skúšobnej vzorky. Celková zmena reakčnej entalpie bola $3774,4 \text{ J.g}^{-1}$ v teplotnom intervale $307,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až $590,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Podobný priebeh termoanalytickej krivky bol zaznamenaný pre vnútornú výplňovú časť PVC izolácie s tým rozdielom, že teplogeneračný proces sa zúžil do intervalu teplôt $414,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až $529,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Celkové množstvo tepla generovaného v priebehu tepelného rozkladu skúmanej vzorky bolo $904,4 \text{ J.g}^{-1}$, čo je štyrikrát menej ako pre vrchnú časť izolácie. Pík s exotermickým maximom bol zaznamenaný pri teplote $506,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

PVC materiál použitý na izoláciu kovových žilových častí kábla mal podobnú charakteristiku z hľadiska teplogeneračného procesu ako vrchná časť plastovej izolácie. Pre túto časť izolácie boli taktiež zaznamenané v teplotnom intervale $301,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až $599,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tri exotermické píky a celkové množstvo tepla generovaného v priebehu tepelného rozkladu bolo $2989,0 \text{ J.g}^{-1}$. Pík s exotermickým maximom bol zaznamenaný pri teplote $522,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Záver

V rámci experimentálneho štúdia termickej degradácie PVC z elektrického kábla bola použitá termoanalytická technika a to v prevedení termogravimetrie a diferencnej snímacej kalorimetrie. Na základe analýzy vykonaných experimentálnych prác na skúšobných vzorkách PVC (vonkajšia izolácia, vnútorná výplňová časť a izolácia kovových žíl) je možné konštatovať, že najhorľavejšia časť je vonkajšia izolácia a najmenej horľavá je vnútorná výplňová časť elektrického kábla. Táto časť kábla bola stabilná do $169 \text{ }^{\circ}\text{C}$ s vysokým obsahom uhlíkatého zvyšku ($73,89 \%$ hmot.) pri teplote $523,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Literatura

1. HRIVŇÁK, I. *Úžitkové vlastnosti a voľba materiálu*. Bratislava: STU, 1999. ISBN 80-227-1162-4.
2. ŠEVĚČEK, P. *Nauka o materiálu*. Návodý ke cvičením. Ostrava: 1986.
3. BALOG, K., KOŠÍK, S. *Využitie termickej analýzy tepelnej degradácie niektorých kábelárskych zmesí*. In *Spravodajca 5*, HZPO, 1989, s 14 – 21.
4. MLEZIVA, J. *Polymery – výroba, štruktúra, vlastnosti, použitie*. Praha: 1992.
5. BALOG, K., ZAPLETALOVÁ-BARTLOVÁ, I. *Toxické a environmentálne nebezpečenstvo požiarov na báze PVC*. In *FIRECO 1999*. Trenčín: 1999, s 7.
6. MASAŘÍK, I. *Plasty a jejich použití*. Ostrava: SPBI, 2003. ISBN 80-86634-16-7.

Summary

The article presents results of verification of thermal stability polyvinyl chloride (PVC), which is used on electric cable works production. It is the most frequent synthetic polymer, which is used in electrical engineering and energetic production. In this experimental study were applied thermoanalytic techniques as Thermogravimetric analysis and Differential Scanning Calorimetry. On the basis analyses of carried experimental works on test PVC samples (add-on isolation, inside spaces element and isolation metal wires), is possible to observe, that the most combustible is add-on isolation and at least combustible is inside infilling element of electric cables. The thermal decomposition process of PVC had step wave in air atmosphere. DSC and TG methods allow observing and comparing thermal stability materials in individual steps of thermal decomposition.