

# ŠTÚDIUM VYSOKOTEPLOTNEJ DEGRADÁCIE PVC KÁBLA TERMOANALYTICKÝMI METÓDAMI

## HIGH-THERMAL DEGRADATION STUDY ON PVC CABLES BY THE THERMAL ANALYSIS METHODS

Ivana TUREKOVÁ - Karol BALOG

*Autor: Ing. Ivana Tureková, PhD., Prof. Ing. Karol Balog, PhD.*

*Pracovisko: Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva,*

*Materiálovotechnologická fakulta STU*

*Adresa: J. Bottu 24, 917 24 Trnava, Slovensko*

*Tel/Fax.: 00421 33 5521063, E-mail: [turekova@mtf.stuba.sk](mailto:turekova@mtf.stuba.sk), [kbalog@mtf.stuba.sk](mailto:kbalog@mtf.stuba.sk)*

### Abstract

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

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

### Key words

*high-temperature degradation, PVC, PVC cable, thermoanalytical methods, thermal analysis, thermal degradation, polymers, thermogravimetry, calorimetry, combustion*

*degradácia vysokoteplotná, PVC, kábel PVC, metódy termoanalytické, analýza termická, degradácia termická, polyméry, termogravimetria, kalorimetria, horenie*

Väčšina polymérnych materiálov je vysoko horľavá. Pri pyrolýze a horení polymérnych materiálov vzniká pestrá zmes plyných, 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, dochádza k ich horeniu pri každom väčšom požiari, pri horení tuhých odpadov na skládkach i pri tzv. účelovom spaľovaní odpadov z priemyslových výrobných a technologických procesov. Požiar polymérnych materiálov sa vyznačuje veľmi rýchlym priebehom a veľkým rozšírením procesov horenia. 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, chlorovodík).

### Vysokoteplotná degradácia PVC

Polyvinylchlorid je jeden z najznámejších a najpoužívanejších plastických hmôt. Má širokú oblasť aplikácií, je lacný a odolný vode, pričom sa môže vyrobiť vo variante ako pevný, alebo flexibilný. Vyrába sa polymerizáciou z ropných surovín z etylénu alebo chlóru 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).

Tuhý PVC horí len v priamom plameni, po oddialení zdroja zapálenia zháša v dôsledku prítomného chlorovodíka. Ťažko sa zapáľuje bežnými zdrojmi vznietenia ako sú plameň zápalky, mechanická iskra, horiaca cigareta a pod.

#### NIEKTORÉ POŽIARNOTECHNICKÉ VLASTNOSTI PVC [1]

Tabuľka 1

Charakteristika	Mäkký PVC	Tvrdý 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 MJ.kg <sup>-1</sup>	21 MJ.kg <sup>-1</sup>	STN 73 0824

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 [2].

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]- [3].

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 vznikať počas polymerizácie, skladovania a spracovania za prístupu vzduchu [4].

Termicko-oxidačná degradácia zapríčiňuje menšie sfarbenie PVC v porovnaní s degradáciou v inertnej atmosfére, aj napriek vyššej rýchlosti dehydrochlorácie. Súčasne sa znižuje relatívna molekulová hmotnosť polyméru ako dôsledok oxidačno-štiepných reakcií nad sieťovacími reakciami.

## VPLYV TEPLoty DEGRADÁCIE PVC NA TVORBU CHLOROVODÍKA [5] Tabuľka 2

Teplota degradácie [°C]	$c_{\max}$ [mg.m <sup>-3</sup> ]	$t_{c\max}$ [min]	$c_{\text{priem}}$ [mg.m <sup>-3</sup> ]	Správanie sa materiálu
270	657	10	182	vzorka mäkne a napeňuje sa
290	940	7	514	silnejší vývin dymu
310	1 036	6	508	zbytky sú silne zuhoľnatené
340	1 311	5	670	zbytky sú zuhoľnatené a krehké
370	2 103	4	472	prudký vývoj dymu a sadzí
380	2 103	4	460	prudký vývoj dymu a sadzí
400	2 909	3	602	prudký vývoj dymu a sadzí

Pozn.:  $c_{\max}$  – maximálna koncentrácia chlorovodíka,  $t_{c\max}$  – čas dosiahnutia maximálnej koncentrácie,  $c_{\text{priem}}$  – priemerná koncentrácia chlorovodíka

### 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 experimentálna technika – termoanalytická analýza -TG a DSC.

#### *Termogravimetria (TG)*

Termogravimetria je najdôležitejšia termoanalytická metóda, ktorá sa používa pri štúdiu priebehu termolýzy a horenia 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.

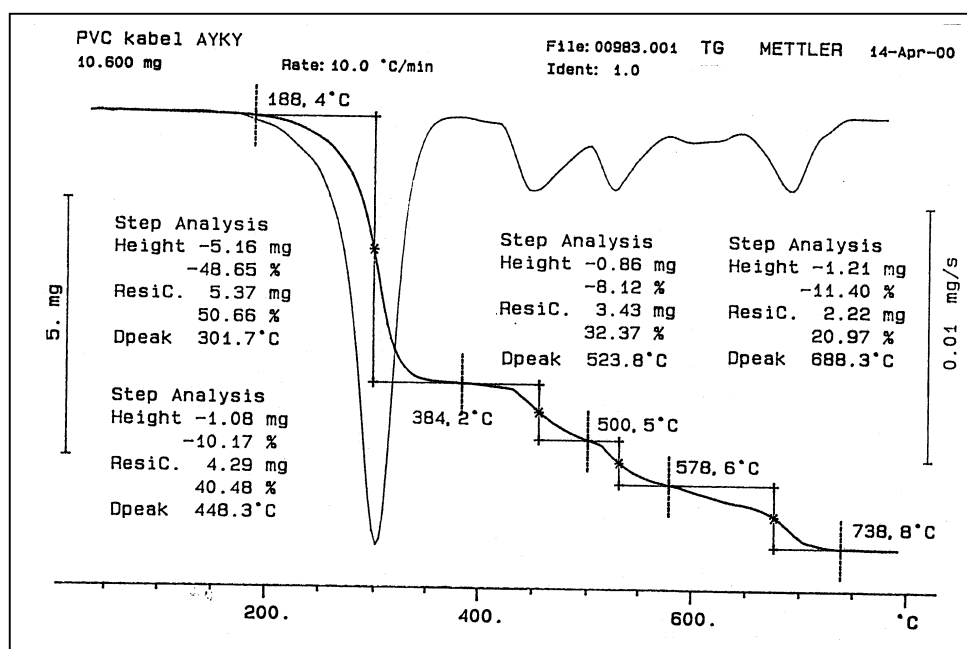
Pri meraní bol použitý prístroj fy Mettler, a to modul pre termogravimetrickú analýzu TG a modul pre diferenčnú skanovú analýzu DSC. K termogravimetrickej analýze boli použité skúšobné vzorky PVC o hmotnosti cca 10 mg a rýchlosť ohrevu bola 10 °C.min<sup>-1</sup>. Termogravimetrická analýza bola vykonaná do teploty 800 °C a na základe výsledkov merania v dynamickej atmosfére vzduchu boli stanovené jednotlivé stupne rozkladu a zodpovedajúce rezistentné zvyšky analyzovanej skúšobnej vzorky PVC.

## Diferenčná skanová analýza (DSC)

Pomocou diferenčnej skanovej analýzy (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. Termogravimetrický záznam plášťa PVC je na obr. 1 a výsledky jednotlivých medzistupňov rozkladu sú v tabuľke č.3.



Obr. 1 TG záznam plášťa PVC kábla

TEPLOTNÁ CHARAKTERIZÁCIA JEDNOTLIVÝCH MEDZISTUPŇOV ROZKLADU PLÁŠŤA PVC KÁBLA POMOCOU TERMOANALYTICKEJ KRIVKY TG

Tabuľka 3

Medzistupne rozkladu rozkladu	Teplotný interval [°C]	Úbytok hmotnosti [%]	Teplota pri maximálnej rýchlosti úbytku [°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 počiatková teplota degradácie v atmosfére vzduchu sa začínala pri teplote 188,4 °C. Maximálna rýchlosť degradácie bola zaznamenaná pri teplote 301,7 °C v teplotnom intervale 188,4 - 384,2 °C pre celý teplotný rozsah. Možno konštatovať, že vrchná izolácia elektrického PVC kábla je tepelne stabilná do 188 °C a má sklon vytvárať uhlíkový zvyšok, čoho dôkazom je rezistentný zvyšok 21,6 % hmot. pri teplote 738,8 °C. Ďalším zahrievaním vzorky do 800 °C nedošlo k výraznejšiemu úbytku hmotnosti na skúšobnej vzorke.

TEPLOTNÁ CHARAKTERIZÁCIA JEDNOTLIVÝCH MEDZISTUPŇOV  
ROZKLADU PVC KÁBLA (VNÚTORNEJ VÝPLŇOVEJ ČASTI)  
POMOCOU TERMOANALYTICKEJ KRIVKY TG

Tabuľka 4

Medzistupne rozkladu	Teplotný interval [°C]	Úbytok hmotnosti [%]	Teplota pri maximálnej rýchlosti úbytku [°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

Vnútorňá 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.

TEPLOTNÁ CHARAKTERIZÁCIA JEDNOTLIVÝCH MEDZISTUPŇOV  
ROZKLADU PVC KÁBLA (PLASTOVEJ IZOLÁCIE KOVOVÝCH ŽÍL)  
POMOCOU TERMOANALYTICKEJ KRIVKY TG

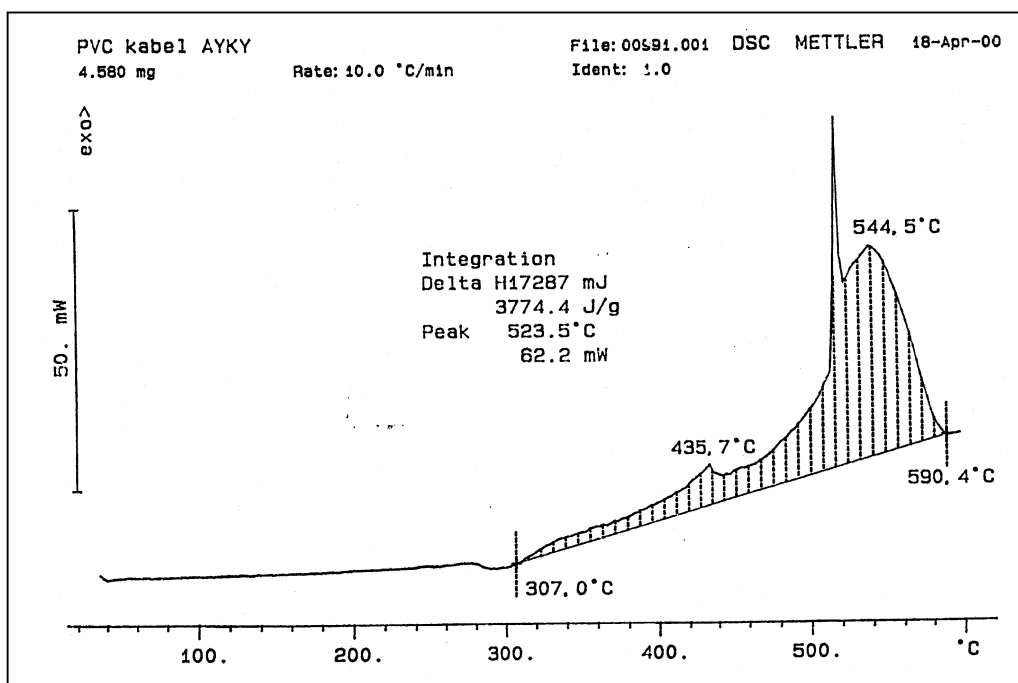
Tabuľka 5

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. Počiatková 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 teplo-generačného procesu pri tepelnom rozklade plastových izolácií elektrického PVC kábla (obr.2 a tab. 4).



Obr. 2 DSC záznam plášťa PVC kábla

ZÁVISLOSŤ PRIEBEHU ZMIEN REAKČNEJ ENTALPIE PRE JEDNOTLIVÉ ČASTI PVC IZOLÁCIE ELEKTRICKÉHO KÁBLA AYKY STANOVENEJ POMOCOU TERMOANALYTICKEJ METÓDY DSC

Tabuľka 5

Izolácia PVC kábla	Teplotný interval [°C]	Zmena reakčnej entalpie [J.g <sup>-1</sup> ]
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 J.g<sup>-1</sup> v teplotnom intervale 307,0 °C až 590,4 °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 °C až 529,2 °C. Celkové množstvo tepla generovaného v priebehu tepelného rozkladu skúmanej vzorky bolo 904,4 J.g<sup>-1</sup>, čo je štyrikrát menej ako pre vrchnú časť izolácie. Pík s exotermickým maximom bol zaznamenaný pri teplote 506,2 °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 °C až 599,8 °C tri

exotermické píky a celkové množstvo tepla generovaného v priebehu tepelného rozkladu bolo 2989,0 J.g<sup>-1</sup>. Pík s exotermickým maximom bol zaznamenaný pri teplote 522,7 °C.

### Záver

V rámci experimentálneho štúdia bola použitá termoanalytická technika a to v prevedení termogravimetrie a diferenčnej skanovej 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 °C s vysokým obsahom uhlíkatého zvyšku (73,89 % hmot.) pri teplote 523,8 °C.

### Literatúra:

- [1] BALOG, K., KOŠÍK, S. PVC. In *Požiarnik*, 1980, roč.57, č.16, s.13.
- [2] KOŠÍK, M. a kol. *Polymérne materiály a ich požiarna ochrana*. Bratislava: ALFA, 1986, 148 s.
- [3] ROGESTEDT, M. *Microstructure and thermal degradation of PVC with thermal degradation stability*. Goeteborg: 1994.
- [4] MLEZIVA, J. *Polymery – výroba, struktúra, vlastnosti, použitie*. Praha: 1992.
- [5] BALOG, K., ZAPLETALOVÁ-BARTLOVÁ, I. *Toxické a environmentálne nebezpečenstvo požiarov na báze PVC*. 1999.