

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE

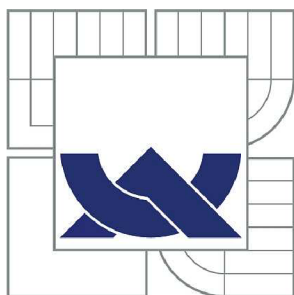
STUDIUM VZTAHU MEZI PODMÍNKAMI TESTU FNCT  
(FULL NOTCH CREEP) A RYCHLOSTÍ ŠÍŘENÍ  
TRHLINY SCG (SLOW CRACK GROWTH) PRO  
HODNOCENÍ ODOLNOSTI HDPE VŮČI RŮSTU  
TRHLIN

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

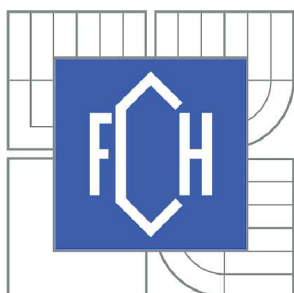
Bc. TOMÁŠ PORUBSKÝ

BRNO 2015



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STUDIUM VZTAHU MEZI PODMÍNKAMI TESTU FNCT  
(FULL NOTCHED CREEP) A RYCHLOSTÍ ŠÍŘENÍ  
TRHLINY SCG (SLOW CRACK GROWTH)  
PRO HODNOCENÍ ODOLNOSTI HDPE VŮČI RŮSTU  
TRHLIN**

STUDY OF RELATION BETWEEN CONDITIONS OF THE TEST FNCT (FULL NOTCHED CREEP)  
AND THE RATE OF CRACK GROW SCG (SLOW CRACK GROWTH)  
FOR EVALUATING HDPE CUT GROWTH RESISTANCE

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. TOMÁŠ PORUBSKÝ**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. RNDr. JAROSLAV PETRŮJ, CSc.**

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0875/2014</b>	Akademický rok: <b>2014/2015</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Tomáš Porubský</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.</b>	
Konzultanti:	Ing. Zdeněk Přikryl	

### Název diplomové práce:

Studium vztahu mezi podmínkami testu FNCT (Full Notched Creep) a rychlostí šíření trhliny SCG (Slow Crack Growth)  
pro hodnocení odolnosti HDPE vůči růstu trhlin

### Zadání diplomové práce:

Vypracování literární rešerše k tématu  
Zprovoznění experimentální zkušební stanice FNCT  
Výběr vhodných podmínek pro zvýšení rychlosti růstu trhliny SCG  
Závěr a návrh dalšího postupu

### Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Tomáš Porubský  
Student(ka)

-----  
doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## Abstrakt

Teoretická časť predstavuje súhrn materiálových a testovacích parametrov ovplyvňujúcich priebeh SCG a následne aj dĺžku trvania FNCT testu. Experimentálna časť sa zameriava na modifikáciu podmienok FNCT testu s cieľom maximálneho zníženia času do lomu skúšaného materiálu. Pre vybrané 4 druhy tenzidov: Arkopal N110, Dodecylbenzénsulfonát sodný (NaDBS), Disponil LDBS55 a Simulsol SL8 boli uskutočnené FNCT testy. Najvýraznejší urýchľovací účinok bol pozorovaný u NaDBS, ktorý spôsobil viac než 2-násobnú redukciu času do lomu oproti referenčnému Arkopalu N110, pri rovnakej koncentrácii 11 % a podmienkach testu FNCT: 50 °C, 9,0 MPa. Urýchľovací účinok NaDBS bol porovnaný pre 2 polyetylénové materiály: Liten VB85 a VL 20N. Pri podmienkach testu 80 °C a 4 MPa bolo 5% roztokom NaDBS spôsobené takmer 12,5-násobné urýchlenie oproti konvenčnému 2% Arkopalu N110 pre VL 20N a skoro 8,5-násobné pre VB 85. Bola objavená závislosť medzi schopnosťou tenzidu zmáčat študovaný materiál a FNCT časom do lomu.

## Abstract

Theoretical part of this thesis presents summary of material and testing parameters which influence SCG and consequently the duration of the FNCT test. The experimental part focuses on modification of testing conditions of FNCT test in order to minimize the test time. FNCT tests were performed for four types of surfactants: Arkopal N110, Sodium dodecylbenzenesulfonate (NaDBS), Disponil LDBS55 and Simulsol SL8. The most pronounced accelerating effect was observed for NaDBS surfactant, which in comparison with commonly used Arkopal N110 doubled the test speed at the same concentration (11 %) and other test conditions. The accelerating effect of NaDBS was also observed for two different PE grades: Liten VB85 and VL 20N. Under the test conditions 80 °C and 4 MPa, 5% NaDBS water solution caused for VL 20N almost 12,5-fold acceleration compared to conventional 2% Arkopal N110 and almost 8,5-fold acceleration for VB 85. The correlation between wettability of surfactant solution and FNCT time to fracture was found.

## Klíčová slova

Full notch creep test, HDPE, tenzidy, kontaktný uhol, absorpcia

## Keywords

Full notch creep test, HDPE, surfactants, contact angle, absorption

## Citácia

PORUBSKÝ, T. *Studium vztahu mezi podmínkami testu FNCT (Full Notched Creep) a rychlostí šíření trhliny SCG (Slow Crack Growth) pro hodnocení odolnosti HDPE vůči růstu trhlin.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 72 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petruj, CSc.

## Prehlásenie

Prehlasujem, že som diplomovou prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

-----  
Tomáš Porubský  
7. 5. 2015

## Pod'akovanie

V prvom rade by som sa chcel za ústretový prístup a veľkú ochotu pri realizácii experimentov poďakovať svojim konzultantom, predovšetkým Ing. Zdeňkovi Příkladovi a Mgr. Martinovi Víkovi, PhD. Za odborné vedenie práce a cenné rady patrí moja vďaka doc. RNDr. Jaroslavovi Petrujovi, CSc.

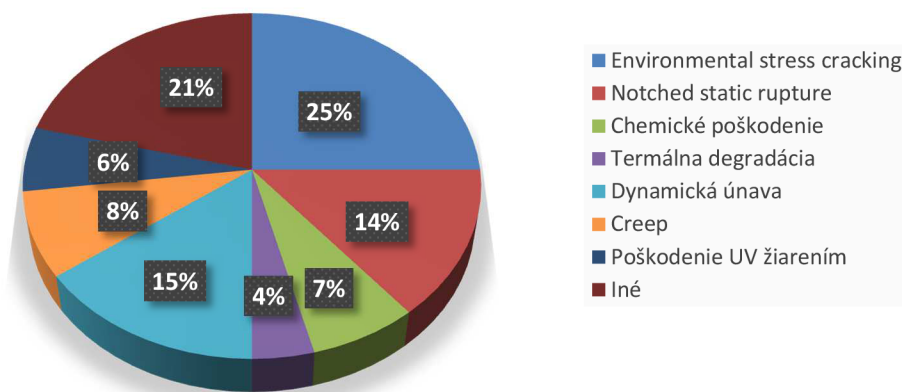
# Obsah

ÚVOD .....	7
<b>1 TEORETICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>9</b>
1.1 Polyethylén (PE) .....	9
1.1.1 Klasifikácia HDPE materiálov .....	11
1.2 Porušovanie polymérnych materiálov a lomová mechanika .....	11
1.2.1 Kritéria stability trhliny .....	13
1.2.2 Porušovanie po dlhodobom namáhaní .....	13
1.3 Medzné stavy polymérnych materiálov .....	14
1.3.1 Pomalé šírenie trhliny (SCG) .....	15
1.3.1.1 Mechanizmus SCG .....	16
1.3.1.2 Vplyv veľkosti K na čas do lomu .....	17
1.3.1.3 Vplyv teploty na čas do lomu .....	17
1.3.2 Rýchle šírenie trhliny (RCP) .....	17
1.3.3 Parametre ovplyvňujúce lomové správanie polyméru .....	18
1.4 Korózia pri mechanickom napätí (ESC) .....	19
1.4.1 Rola aktívneho prostredia .....	20
1.4.1.1 Využitie parametru rozpustnosti $\delta$ k posúdeniu ESC .....	21
1.4.2 Faktory ovplyvňujúce ESC .....	21
1.5 Tenzidy .....	22
1.5.1 Iónogénne tenzidy .....	23
1.5.2 Neionogénne tenzidy .....	24
1.5.3 Micelárna štruktúra .....	25
1.6 Experimentálne vyhodnocovanie odolnosti proti ESC .....	25
1.6.1 Testy pri konštantnej deformácii .....	26
1.6.1.1 Metóda ohnutého pásika (Bent Strip Test) .....	26
1.6.2 Testy pri konštantnom napätí .....	27
1.6.2.1 Pennsylvania notch test (PENT) .....	27
1.6.2.2 Full notch creep test (FNCT) .....	27
1.6.3 Alternatívne testovacie metódy .....	29
1.6.3.1 Metóda deformačného spevnenia (Strain-Hardening Test) .....	29
1.6.3.2 Cyclic cracked round bar test (CRB) .....	30
1.6.3.3 Neštandardizované spôsoby hodnotenia SCG .....	30
<b>2 SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY .....</b>	<b>31</b>
2.1 Vplyv voliteľných parametrov testu FNCT .....	31
2.1.1 Vplyv geometrie vrubu skúšobného telesa .....	31
2.1.2 Vplyv typu tenzidu .....	32
2.1.3 Vplyv koncentrácie tenzidu na rýchlosť šírenia trhliny .....	35
2.1.4 Vplyv veľkosti napätia a teploty .....	36
2.2 Stabilita tenzidov počas testovania .....	38

<b>3</b>	<b>CIELE PRÁCE.....</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....</b>	<b>40</b>
4.1	Materiály a chemikálie .....	40
4.1.1	Tenzidy.....	40
4.1.1.1	Neionogénne tenzidy.....	41
4.1.1.2	Ionogénne tenzidy .....	41
4.2	Metódy .....	42
4.2.1	Meranie kontaktného uhlu.....	42
4.2.1.1	Koncentračná závislosť kontaktného uhlu .....	43
4.2.1.2	Starnutie roztokov tenzidov .....	43
4.2.2	Full notch creep test (FNCT) .....	43
4.2.2.1	Príprava skúšobných telies .....	43
4.2.2.2	Stanovenie ESCR pomocou FNCT .....	44
4.2.2.3	FNCT – kinetický mód.....	46
4.2.3	FT-IR – penetrácia tenzidu do skúšobného telesa.....	46
4.2.4	Konfokálna mikroskopia (CLSM) – pozorovanie lomovej plochy.....	47
4.2.5	Gelová permeačná chromatografia (GPC) .....	47
4.2.6	Ťahový test – stanovenie medze klzu.....	47
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA .....</b>	<b>48</b>
5.1	Charakterizácia materiálu.....	48
5.1.1	Stanovenie medze klzu.....	48
5.1.2	Stanovenie SCB.....	48
5.1.3	GPC analýza.....	49
5.2	Charakterizácia a stabilita tenzidov.....	49
5.2.1	Zmäčavosť – meranie kontaktného uhlu .....	49
5.2.2	Koncentračná závislosť kontaktného uhlu .....	51
5.2.3	Meranie pH – starnutie tenzidov .....	51
5.2.4	FT-IR analýza tenzidov .....	52
5.3	Full notch creep test (FNCT) .....	56
5.3.1	Vplyv koncentrácie tenzidu na čas FNCT.....	58
5.3.2	Vplyv zmáčavosti tenzidu na čas FNCT .....	58
5.3.3	FNCT – kinetický mód.....	59
5.4	Štúdium penetrácie tenzidov pri FNCT teste .....	61
5.5	Pozorovanie lomovej plochy CLSM .....	63
5.6	Návrh ďalšieho postupu .....	65
<b>6</b>	<b>ZÁVER.....</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Bibliografia .....</b>	<b>67</b>
<b>8</b>	<b>Zoznam skratiek.....</b>	<b>72</b>

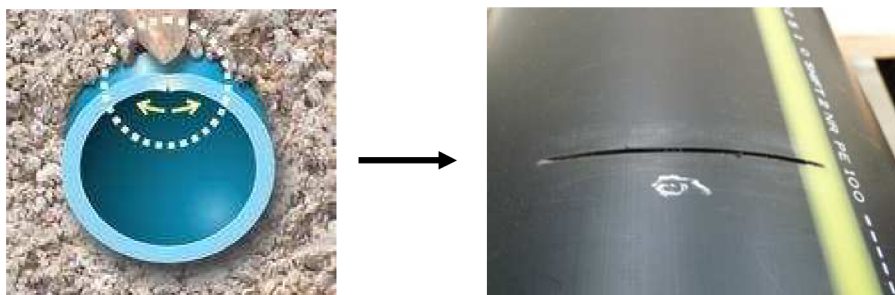
## ÚVOD

Objavenie polymérnych materiálov vo všeobecnosti prinieslo viaceré nové možnosti aplikačného využitia, či vzhľadom k ich uspokojivým vlastnostiam v porovnaní s tradične používanými materiálmi sa stávali ekonomicky výhodnejšou alternatívou. Jedným z prvých priemyselne syntetizovaných plastov bol polyetylén, ktorý od svojho náhodného objavenia v roku 1898 Hansom von Pechmannom zaznamenal výraznejší rozvoj v 30-tych a 40-tych rokoch 20. storočia. Výrazným míľnikom pre rozvoj nielen chémie polyethylénu bol objav rôznych katalyzátorov na báze prechodných kovov (Ziegler-Nattových katalyzátorov, oxidov chrómu), čím sa dospelo k objavu vysokohustotného polyethylénu (HDPE). Jedna z nevýhod nových polymérnych materiálov bola, hlavne u materiálov s nižšou kryštalinitou, ich náchylnosť k porušeniu (lomu) pri uložení do aktívneho prostredia určitej organickej látky a ešte výraznejšie sa táto náchylnosť prejavovala pri súčasnom aplikovaní stáleho mechanického napätia. Podobný typ správania vykazujú takmer všetky polyméry, v prípade polyolefínov je tento jav najmarkantnejší u polyethylénu. Pretože, korózia pri napätí alebo anglicky tiež Environmental stress cracking (ESC), ako sa tento jav nazýva, je najčastejšou príčinou zlyhania plastového výrobku (viď Obr. 1), prirodzene sa začali skúmať parametre materiálu ovplyvňujúce nechcený predčasný lom, hlavne z chemického pohľadu molekulárnej a nadmolekulárnej štruktúry.



Obr. 1: Príčiny zlyhania polymérnych materiálov [1]

V 50-tych rokoch 20. storočia sa polymérne materiály dostali tiež do významnej oblasti ľudskej spoločnosti akou je rozvod pitnej vody, plynu alebo odpadov. Použitie HDPE ako trubkového materiálu dovolilo výrazne zjednodušiť inštalátorske práce, vďaka tzv. bezvýkopovej inštalácii potrubia.



Obr. 2: Vznik poškodenia pri inštalácii podzemnej trubky

Ako je možné vidieť na Obr. 2, takéto konštrukčné metódy často zanechávajú ryhy, ktoré síce nemajú vplyv na krátkodobé vlastnosti ale môžu významne urýchliť priebeh ESC – iniciácie a



rastu trhliny mechanizmom pomalého šírenia trhliny (SCG) a tým znížiť životnosť potrubného vedenia [2], [3].

Dnes, plasty sú používané v aplikáciách vyžadujúcich vysokú kvalitu a spoľahlivosť. Mnoho komponentov, konvenčne vyrábaných z kovov, sa vyrába z plastov. Preto sa vyvíja veľký tlak na výrobcov a konštruktérov v úlohe pripraviť vhodný materiál, respektíve vybrať vhodný materiál na danú aplikáciu. Pričom je nevyhnutné si uvedomiť dôležitosť detailného porozumenia správania sa plastov v dlhodobom meradle pod zaťažením alebo pri zvýšených teplotách. Druh správania materiálu objavujúci sa pri takýchto podmienkach je označovaný ako creep. Ak je materiál vystavený konštantnému zaťaženiu, dôjde k jeho deformácii a v konečnom dôsledku k lomu. Z pohľadu dizajnu komponenty majú krátkodobé mechanické skúšky nízku praktickú hodnotu, pretože neuvažujú dlhodobé zaťaženie plastu bežné v reálnych podmienkach. Boli preto vyvinuté metódy kvantifikácie odolnosti voči pomalému šíreniu trhliny. Tradičnou technikou je testovanie priamo na danom výrobku, napr. potrubí na ktoré pôsobí vnútorný tlak. Takýto spôsob charakterizácie materiálu bol zanedlho nevyhovujúci kvôli vysokej časovej náročnosti. Veľká snaha venovaná skráteniu doby testu vplynula k ustanoveniu metód ako sú Full Notch Creep Test (FNCT) alebo Pennsylvania Notch Test (PENT), Notch Pipe Test (NPT), ktoré sa používajú v priemyselnej a rovnako aj vo vedeckej sfére [4], [5]. Pri týchto metódach sa využíva urýchľovacieho efektu, ktorý spôsobujú roztoky určitých látok, akými sú napríklad organické rozpúšťadlá alebo povrchovo aktívne látky. Urýchlenie testu je dosiahnuté tiež zvýšenou teplotou, spôsobom namáhania alebo geometriou usporiadania testu.

V posledných rokoch došlo k výraznému pokroku v oblasti vývoja materiálov so zvýšenou odolnosťou proti pomalému šíreniu trhliny, ako sú triedy HDPE: bimodálny PE 100, PE 100-RC (Resistant to Crack) alebo PE-X – sieťovaný polyetylén. Práve vývoj materiálov zdôraznil potrebu napredovania v oblasti testovacích metód, ktoré by spoľahlivo vyhodnotili dlhodobé vlastnosti v čo najkratšom čase.

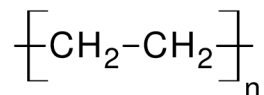
Momentálne ustanovenou metódou v Európe je FNCT, ktorej sa, z pohľadu objasnenia súvislosti parametrov testu na jeho urýchlenie, venuje predložená práca.

# 1 TEORETICKÁ ČASŤ

## 1.1 Polyethylén (PE)

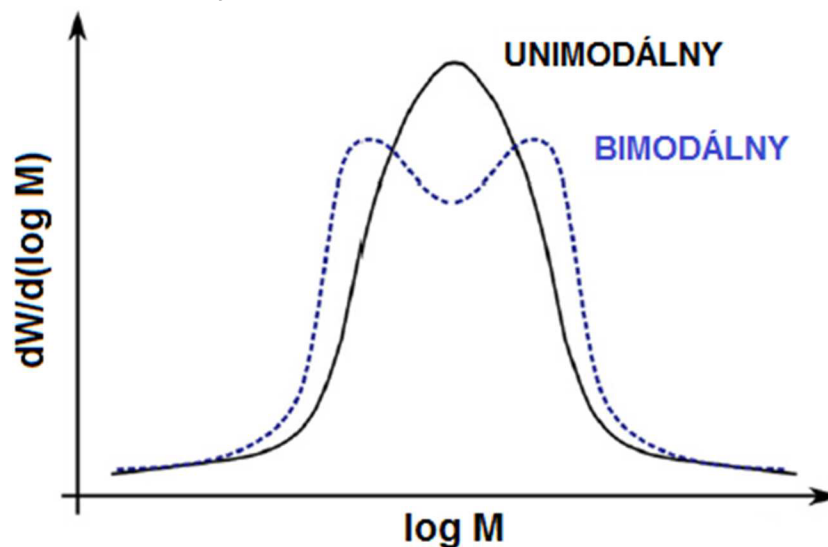
Polyethylén je hlavným materiálom študovaným v tejto diplomovej práci, preto je potrebné uviesť základné charakteristiky týkajúce sa štrukturálnych parametrov, ktorými je možné v nadväznosti popísať a zhodnotiť kvalitu materiálu odzrkadľujúcu sa časom FNCT testu.

Prakticky všetky fyzikálne a chemické vlastnosti polyméru sa odvíjajú od jeho molekulárnej štruktúry. V prípade polyethylénu je molekulárna štruktúra jednoduchá a je možné ju naznačiť vzorcom:



Obr. 3: Polyethylén

Najzákladnejším parametrom, od ktorého sa odvíjajú vlastnosti polyméru je jeho molekulová hmotnosť. Polyethylén s nízkym stupňom polymerácie a teda s malou molekulovou hmotnosťou má voskovitý charakter, ktorý sa nepodobá produktom s vyššou molekulovou hmotnosťou siahajúcou u niektorých typov PE až nad 3 500 000 g/mol. Pretože je polymér málokedy homogénny z pohľadu dĺžky jednotlivých reťazcov, nemenej dôležitým parametrom sa stáva tiež distribúcia molekulových hmotností polyméru (MWD), charakterizujúca šírku a spôsob rozloženia molekulových hmotností v zmesi.

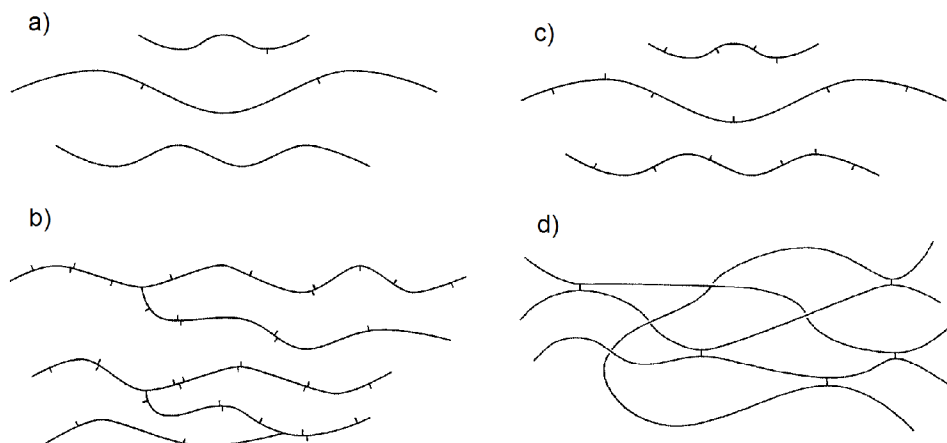


Obr. 4: Typické rozloženie molekulových hmotností – unimodálny a bimodálny materiál.

V súčasnosti je venovaná veľká pozornosť materiálom s bimodálnym rozložením molekulových hmotností (vid'. Obr. 4) ponúkajúce vyššiu tuhosť a výhodné vlastnosti pre trubkové aplikácie rozvodu vody a plynu [6].

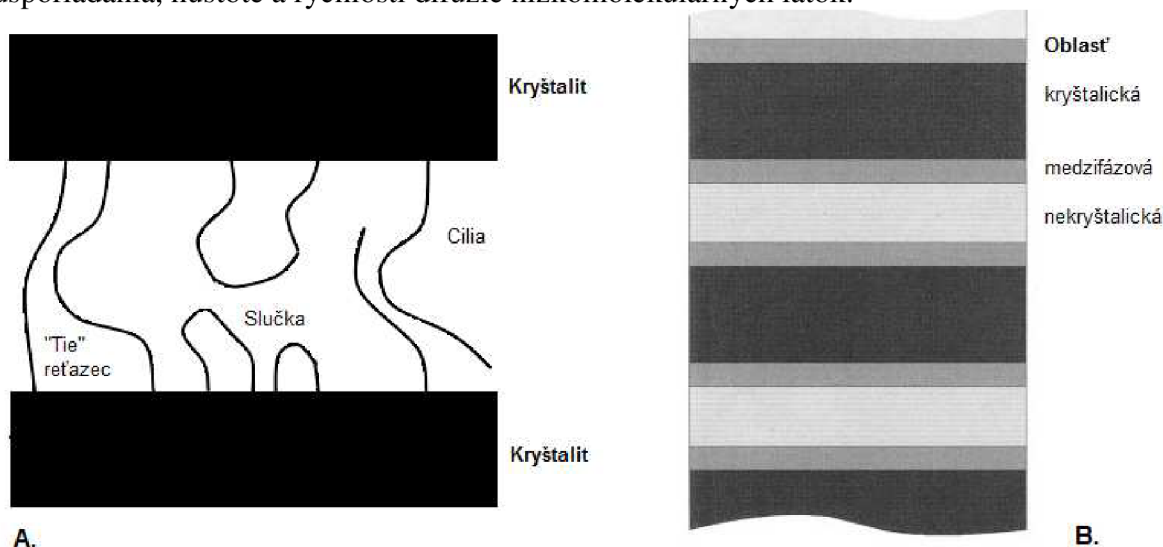
Takmer vždy je ale reťazec rozvetvený. To do akej miery je reťazec vetvený, aké dlhé sú bočné vetvy, určuje jeho hustotu, podľa ktorej je možné rozdeliť polyméry polyethylénového typu do niekoľkých skupín, z ktorých, tie základné sú zobrazené na Obr. 5. Vetvením reťazca klesá hustota polyméru. Zavedenie vetvenia a distribúcie vetvenia v súvislosti s ich prítomnosťou v určitých molekulových hmotnostiach zvyšuje komplexnosť PE. Distribúcia vetví medzi molekulami polyméru, tzv. kompozičná distribúcia, ktorá je používaná hlavne pre LLDPE, vyjadruje určité rozloženie koncentrácie bočných vetví na dĺžke jednej molekuly a

medzi molekulami. Vetvy u PE môžu pozostávať z dlhých molekúl (Long Chain Branching – LCB) alebo krátkych molekúl (Short Chain Branching – SCB). U HDPE sa na vyjadrenie obsahu krátkych bočných vetví používa parameter SCB, ktorý sa vyjadruje ako počet vetví na 1000 uhlíkov hlavného reťazca. Molekulárnu štruktúru z pohľadu vetvenia je možné riadiť pri výrobe materiálu a do určitej miery pri spracovaní. Pri výrobe sa krátke bočné vetvy do HDPE vkladajú prostredníctvom zavedenia malého množstva komonoméru do reakčnej zmesi, podobne ako je to pri výrobe LLDPE.



Obr. 5: Molekulárna štruktúra: a) High density polyethylene (HDPE); b) Low-density polyethylene (LDPE); c) Linear low-density polyethylene (LLDPE); d) Zosieťovaný polyethylén (PE-X) [6]

Všetky spomenuté atribúty polyméru ovplyvňujú mieru vzniku kryštalickej fázy a morfológiu, ktorá v konečnom dôsledku ovplyvňuje výsledné fyzikálno-chemické vlastnosti. Ako je známe, polyethylén má výraznú schopnosť kryštalizácie, ktorá sa znižuje so zvyšovaním rozvetvenosti reťazca ako to dokumentuje aj Tab. 1. V PE sú prítomné 3 odlišné fázy (viď Obr. 6). Submikroskopické kryštality sú obklopené nekryštalickou fázou, ktorá je v blízkosti kryštálov čiastočne orientovaná [6]. Amorfnou oblasťou prestupujú spojovacie reťazce, slučky a cilia, ktoré sú zároveň súčasťou kryštalitov. Jednotlivé reťazce tie molekúl tvoria tiež zapleteniny a miera ich obsahu úzko súvisí s odolnosťou voči lomu [7], [8]. Kryštalická fáza má niekoľko zásadných rozdielov od obklopujúcej amorfnej fázy. Predovšetkým sa líšia v miere usporiadania, hustote a rýchlosti difúzie nízkomolekulárnych látok.



Obr. 6: A. Spojovacie „tie“ reťazce, slučky a cilia v nekryštalickej fáze PE, B. Fázy prítomné v PE [6]

Tab. 1: Porovnanie fyzikálnych vlastností jednotlivých typov PE [9]

	<b>HDPE</b>	<b>LDPE</b>	<b>LLDPE</b>
<b>Hustota (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,94-0,97	0,91-0,94	0,90-0,94
<b>Kryštalinita (%)</b>	55-77	30-54	22-55
<b>Zlučovacie teplo (J/g)</b>	159,1-221,9	87,9-154,9	62,8-180,0
<b>Teplota topenia (°C)</b>	125-132	98-115	100-125
<b>Modul pružnosti (GPa)</b>	1,05-1,40	0,17-0,35	0,26-0,90
<b>Medza klzu (MPa)</b>	18-33	9-19	8-29

Pretože vzhľadom k obsahu práce má najväčší význam vysokohustotný PE (HDPE), bude mu ďalej venovaná vyššia pozornosť. HDPE, konkrétne jeho amorfná fáza, sa v bežných teplotných podmienkach nachádza v kaučukovitom stave, pretože jeho teplota sklovitého prechodu je  $< -100$  °C. Preto je HDPE flexibilný a húževnatý materiál.

Najväčšia časť produkcie HDPE je v súčasnosti používaná na výrobu potrubí a armatúr pre výbornú odolnosť PE voči abrázii, nízkej cene a chemickej odolnosti, ďalej je rozvinutá výroba geomembrán, veľkoobjemových nádob a obalov.

### 1.1.1 Klasifikácia HDPE materiálov

V odvetví HDPE trubiek sa na zjednodušenie označovania typu trubkového materiálu, podľa dlhodobej mechanickej odolnosti, začal používať koeficient MRS, vyjadrujúci hodnotu vnútorného obvodového napätia  $\sigma_{\theta}$  v MPa, ktoré je potrubie schopné zniesť pri 20 °C po dobu 50 rokov. Hodnota a zaradenie materiálu do triedy sa uskutočňuje na základe skúšobnej metódy ustanovenej v norme ISO 1167 [10]. Triedy PE63 (1. generácia), PE80 (2. generácia) a PE100 (3. generácia) spĺňajú podľa normy ISO 1167 maximálne dlhodobé obvodové napätie 6,3; 8,0; resp. 10,0 MPa. Medzi najnovšie a najodolnejšie triedy patrí PE100-RC využívajúca bimodálneho rozloženia molekulových hmotností v kombinácii s viacvrstvovou štruktúrou.

Trieda PE63 bola uvedená na trh v 50-tych rokoch minulého storočia. Tento polymér s hustotou 0,940 g/cm<sup>-3</sup> má dobrú odolnosť voči creepu. PE80 má vďaka obsahu komonoméru lepšiu SCGR. Svojou hustotou 0,926-0,940 spadá do oblasti MDPE. PE100 predstavuje bimodálny typ s obsahom SCB [11].

## 1.2 Porušovanie polymérnych materiálov a lomová mechanika

Mechanické namáhanie, ktorého výsledkom je deformácia materiálu, prípadne lom, je možné rozdeliť do troch hlavných kategórií, a to namáhanie v:

- tlaku
- ťahu
- ohybe – kombinované ťahové, šmykové a tlakové namáhanie.

Pri ťahovom namáhaní, ktoré je používané najčastejšie pre popis mechanických vlastností plastov, dochádza k tvorbe trhlín ktorými nie je možné prenášať mechanické napätie. Typicky má porušovanie akéhokoľvek materiálu tri štádiá: iniciáciu trhliny, jej rast a konečný lom. V reálnych situáciách je lom takmer vždy lokalizovaný, pre prítomnosť geometrických alebo štruktúrnych nehomogenít. Pri testovaní materiálov je vrub niekedy zámerne vytvorený, pričom dôležitá je jeho geometria. Rýchlosť rastu trhlín je asi 50-násobne vyššia v podmienkach rovinnnej deformácie ako pri rovinnom napätí [12]. Rozbor teoretických výsledkov a výpočtov podľa napätia u rôznych vrubov ukazuje, že veľkosť koncentrácie napätia je daná v prvej rade

polomerom krivosti vrubu  $\rho$ , ďalej hĺbkou vrubu  $t$ , menší vplyv majú bočné uhly vrubu  $\phi$  (Obr. 7). Numericky je túto závislosť možné vyjadriť pomocou lomovej mechaniky, ktorá je založená na existencii nehomogenity v štruktúre materiálu. Konkrétne *Inglis* zistil, že pri nekonečne ostrej trhline je napätie v čele trhliny maximálne:

$$\sigma_{lok} = \sigma \left[ 1 + 2 \cdot \left( \frac{a}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (1)$$

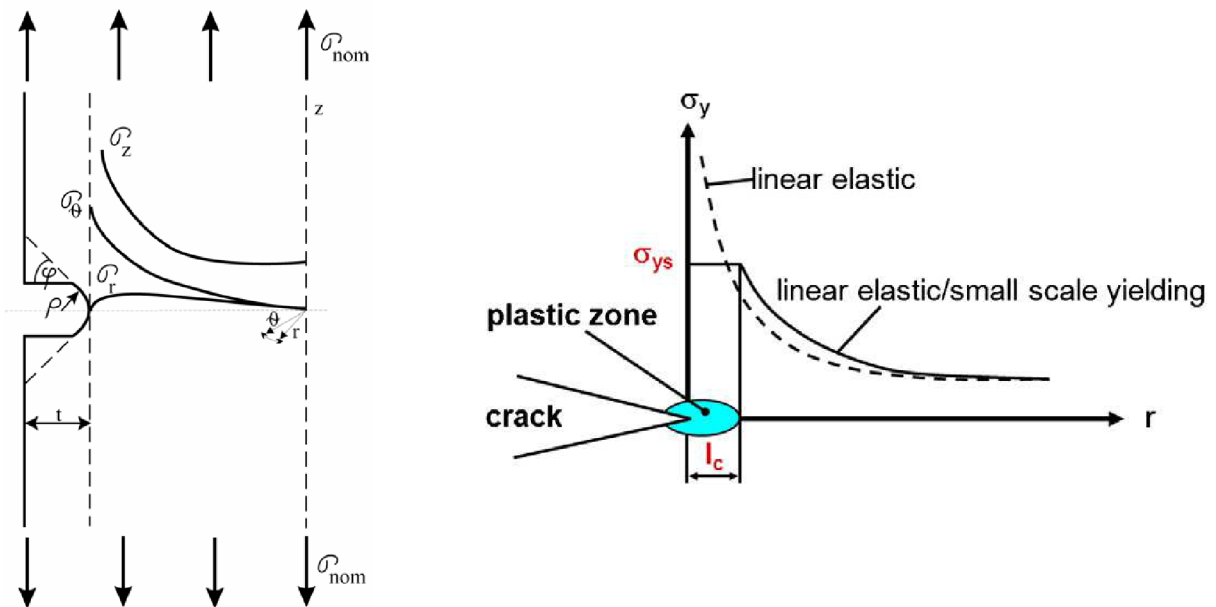
kde  $a$  je polovica dĺžky hlavnej polosi,  $\rho$  je polomer krivosti trhliny (vrubu) a  $\sigma$  značí aplikované vonkajšie napätie [13]. O pár rokov neskôr využil *Griffith* [14] tieto poznatky pre formuláciu kvantitatívneho vzťahu medzi veľkosťou trhliny a lomovým napätím:

$$\sigma_{lom.} = \sqrt{\frac{2\gamma \cdot E}{\pi \cdot a}} \text{ pre RN, } \sigma_{lom.} = \sqrt{\frac{2\gamma \cdot E}{\pi \cdot a \cdot (1 - \nu^2)}} \text{ pre RD} \quad (2)$$

Svoju teóriu, aplikovateľnú pre krehko porušujúce sa materiály, zakladal na jednoduchšej energetickej bilancii, podľa ktorej sa trhlina začne šíriť vtedy, keď úbytok elastickej energie  $\pi$  uchováanej v materiáli bude väčší než prírastok povrchovej energie novo vzniknutých lomových plôch. Následne *Irwin* a *Orowan* [15] zaviedli energetické kritérium hnacej sily trhliny  $G$ , označujúce energiu, ktorú teleso uvoľní keď sa plocha trhliny zväčší o jednotku.

$$G = \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot a}{E} \quad (3)$$

Uvažovali reálnejší prípad než *Griffith* a to prítomnosť plastickej zóny pri šírení lomu.



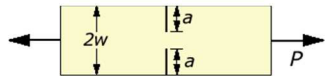
Obr. 7: Schematické znázornenie rozloženia napätia v blízkosti vrubu, trhliny [16], [17]

Situácia v okolí čela trhliny pri zaťažení môže byť popísaná pomocou lineárne elastickej lomovej mechaniky (LEFM). Preto základnými požiadavkami sú (1) globálne napätie v medziach viskoelastickej deformácie, t.j. bezpečne pod medzou klzu a (2) formácia iba malej plastickej zóny v čele trhliny. Komplexné deje odohrávajúce sa v čele trhliny nemôžu byť popísané klasickou mechanikou kontinua. Má sa za to, že celé teleso obsahujúce trhlínu vykazuje lineárnu elasticкую odozvu, pričom neelastické javy v čele trhliny a za ním – v procesnej zóne, musia byť obmedzené iba v malej oblasti, ktorá môže byť zanedbateľná [18]. V takomto prípade, je distribúcia napätia v okolí trhliny (vrubu) popísaná faktorom intenzity

napätia  $K_I$  [16], [19], vzťah (4), kde index I znamená, že smer sily spôsobujúcej otváranie trhliny je kolmý k rovine trhliny – mód reprezentujúci najrelevantnejší spôsob namáhania v reálnych aplikáciách.


$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y \quad (4)$$

$K_I$  je funkciou dĺžky trhliny  $a$ , pôsobiaceho napätia  $\sigma$  a bezrozmerného geometrického faktora  $Y$ , ktorý je dostupný v literatúre alebo je možné ho vypočítať pomocou metódy konečných prvkov (FE). Pre geometriu telesa s dvoma vrubmi na okrajoch (DENT) bola zistená závislosť:



$$K = \frac{P\sqrt{\pi \cdot a}}{2WB} (1,122 - 0,154c + 0,807c^2 - 1,894c^3 + 2,494c^4) \quad (5)$$

Pre teleso s cirkulárnym vrubom kruhového prierezu (CRB) platí vzťah [20]:



$$K = \frac{P}{2\pi R^2} \sqrt{\pi a \frac{R}{b}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{R}{b} \right) + \frac{3}{8} \left( \frac{R}{b} \right)^2 - 0,363 \frac{1}{2} \left( \frac{R}{b} \right)^3 + 0,731 \frac{1}{2} \left( \frac{R}{b} \right)^4 \right] \quad (6)$$

Kde  $a$  je hĺbka vrubu,  $b$  je vonkajší rozmer a  $R$  je vnútorný rozmer telesa,  $W$  polovica šírky,  $B$  je hrúbka telesa a  $c$  predstavuje pomer  $a/W$ .

Pri akcelerácii šírenia trhliny dochádza k zvýšeniu deformačnej rýchlosti v jej koreni, čo vedie k zvýšeniu modulu pružnosti a medze klzu a tým aj k zmene hodnoty lomovej húževnatosti ( $K_{IC}$ ). Pri numerickom stanovení hodnoty  $K_{IC}$  by sa nemalo počítať s konštantnou hodnotou modulu pružnosti, ale časovo závislou hodnotou relaxačnej funkcie [21].

### 1.2.1 Kritéria stability trhliny

V teórii LEFM boli zavedené už diskutované parametre  $K$  a  $G$ . Pomocou kritických hodnôt  $K_{IC}$  a  $G_{IC}$  je možné popísať minimálnu hodnotu  $K$ , resp.  $G$ , moment, kedy dôjde k nestabilnému šíreniu trhliny. Dôjde k tomu v okamihu, keď:

$$K_I > K_{IC}, \text{ resp. } G_I > G_{IC} \quad (7)$$

Teória elasticko-plastickej lomovej mechaniky (EPFM) na rozdiel od LEFM uvažuje prítomnosť plastickej zóny, ktorej veľkosť je porovnateľná veľkosťou trhliny. EPFM uvádza faktory roztvorenia trhliny  $\delta$  (CTOD) a krivkový integrál  $J$ . Kritérium stability je potom:

$$\delta > \delta_c, \text{ resp. } J > J_c \quad (8)$$

### 1.2.2 Porušovanie po dlhodobom namáhaní

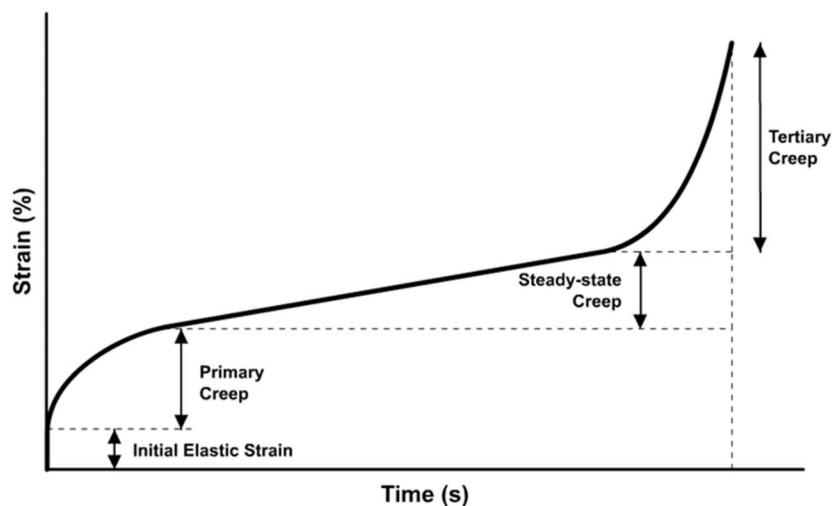
Lomová situácia po dlhom úžitkovom čase polymérneho dielu môže nastať chemickým alebo fyzikálnym mechanizmom. V prvom prípade ide o chemickú zmenu polymérneho reťazca pôsobením zvýšenej teploty, UV žiarenia, chemickým atakom (predovšetkým pôsobením  $O_2$ ), prípadne sa jedná o spolupôsobenie viacerých vplyvov. Fyzikálne príčiny vzniku lomu popisuje táto kapitola. Jedná sa hlavne o pôsobenie dlhodobého stáleho a nestáleho mechanického napätia, prípadne jav rekryštalizácie.

Pre polymérne materiály je význačná vlastnosť viskoelasticity, prejavujúca sa časovej závislosti mechanickej odozvy. Dôsledky viskoelasticity je možné vidieť v javoch ako je creep, relaxácia napätia, crazing, krehký lom a korózia pri mechanickej napätí.

#### Creep

Creep je časovo závislá zmena rozmerov sledovaného telesa po aplikovaní stáleho napätia. V podmienkach stáleho napätia dochádza spočiatku k okamžitej elastickej deformácii materiálu. Následne nastáva primárny creep, alebo „tečenie“ pevného materiálu, v ktorom sa

rýchlosť deformácie znižuje a dosahuje určitú konštantnú hodnotu (sekundárny creep). V poslednom štádiu dochádza k výraznej deformácii až katastrofickému lomu. Toto štádium sa označuje ako terciárny creep. Popísané oblasti zobrazuje creepová krivka v grafe na Obr. 8 [22]. Semi-kryštalické polyméry, akými sú aj polyetylén a polypropylén, sú náchylnejšie na porušenie creepovým mechanizmom než amorfné polyméry. Teplota sklovitého prechodu semi-kryštalických polymérov leží často pod okolitou teplotou. V takomto prípade je molekulárny pohyb reťazcov umožnený a spôsobuje tečenie – creep [23].



Obr. 8: Typický tvar creepovej krivky

### Únavový lom

Únavový lom je dôsledkom degradačných procesov prebiehajúcich v materiáli v dôsledku pôsobenia opakovaných, časovo premenných síl. Viskoelastické vlastnosti spôsobujú pri vysokocyklovom namáhaní stratu mechanickej energie, ktorá je transformovaná na tepelnú energiu. V mieste koncentrácie deformácie – v blízkosti nehomogenít, vrubu dochádza k zvýšenej tvorbe tepla, ktoré aj kvôli nízkej tepelnej vodivosti polyméru spôsobuje lokálne zvýšenie teploty [24].

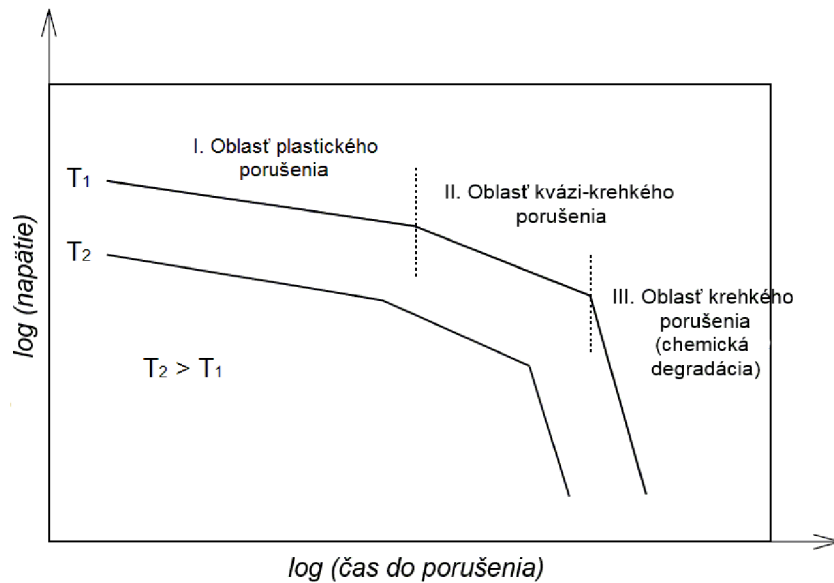
### 1.3 Medzné stavy polymérnych materiálov

Medzným stavom materiálu sa rozumie, keď teleso vyrobené z daného materiálu stráca schopnosť prenášať mechanické napätie alebo keď jeho deformácia prekročí stanovený limit. Príčinou straty schopnosti prenášať napätie je samotný lom – rozdelenie telesa na dve alebo viac ekvivalentných častí. Z makroskopického hľadiska môžeme popisovať medzné stavy polymérov rovnakým spôsobom ako pre iné materiály, je však nutné kvôli ich viskoelastickým vlastnostiam brať do úvahy faktor teploty a faktor rýchlosti deformácie alebo doby namáhania [24].

Existuje niekoľko medzných stavov medzi ktoré patria krehký lom, ďalej tvárny, únavový a creepový lom. V prípade HDPE trubkových materiálov sú v podstate dva medzné stavy, ktoré limitujú jeho životnosť a to (1) krehký lom po dlhej dobe prevádzky (SCG) a (2) rýchle šírenie trhliny (RCP).

Spomenuté dva medzné stavy sa v reálnych systémoch nevyskytujú výhradne osobitne, ale materiál môže vykazovať oba druhy správania. Práve polyetylén je predstaviteľom takéhoto druhu materiálu. V blízkosti normálnej teploty a nad ňou vykazuje ťažno-krehký prechod. Ťažný spôsob porušovania vzniká creepovým procesom a to pri pôsobení napätia, ktoré je

väčšie než 0,5 násobok medze klzu. Pre napätia nižšie než je 0,5 násobok medze klzu sa rovnaký materiál porušuje krehko pomalým rastom trhliny (SCG) a primárne tento proces závisí na molekulárnej štruktúre.



Obr. 9: Ťažno-krehký prechod

Čas do lomu, alebo tiež životnosť, je potom u ťažného módu závislý na creepovom správaní v objeme, ktoré je závislé na úrovni napätia a teplote. Na druhej strane doba do lomu u krehkého módu závisí na rýchlosti nukleácie a rastu trhliny, ktorá závisí na úrovni napätia, teplote a hĺbke prekursoru trhliny – napr. štruktúrneho defektu. Každý proces má svoju vlastnú kinetiku a konečný spôsob porušenia závisí na tom, ktorý z týchto procesov je rýchlejší pri danej úrovni napätia, teplote a hĺbke vrubu [16].

Graf na Obr. 9 zobrazuje závislosť mechanického napätia na čase do lomu, typicky vyskytujúcu sa u HDPE trubkových materiálov. Graf odhaľuje tiež závislosť prevládajúceho druhu medzného stavu pri zmene teploty. Zvýšením teploty experimentu sa pri rovnakom napätí dosiahne posun do oblasti tvárneho (plastického) porušenia, pri súčasnom skrátení času do lomu. Po dlhej dobe prevádzky sa vyskytuje medzný stav porušenia materiálu, ktorý je spojený s chemickou degradáciou, t.j. porušením chemických väzieb v polyméri.

Kritérium pre zmenu typu lomu materiálu z tvárneho na krehký pri určitej teplote je, aby medza klzu bola vyššia než napätie potrebné pre rast mikrotrhliny uvedené v *Griffithovej* teórii [14].

### 1.3.1 Pomalé šírenie trhliny (SCG)

Pojem krehký lom (eng. Slow Crack Growth – SCG) označuje druh porušovania, ktorý nie je sprevádzaný výraznými plastickými deformáciami. Avšak, zväčša je plastická deformácia prítomná ale iba v najbližšom okolí šíriacej sa trhliny. Je potrebné poznamenať, že z pohľadu definície zakladajúcej sa na rozsahu plastickej zóny, nie je krehký lom definovaný ako rýchlo sa šíriaci „katastrofický“ lom (eng. brittle fracture). Krehký lom je proces, najčastejšie sa vyskytujúci u polyolefínov, namáhaných napätím, ktoré je ďaleko pod úrovňou medze klzu materiálu. Je možné usúdiť, že tento proces určuje dobu životnosti materiálu. K vzniku krehkého lomu môže dochádzať v prípade, kedy je vytvorenie plastických deformácií potlačené, napr. vplyvom vysokej medze klzu, sklonom k spevňovaniu [24].



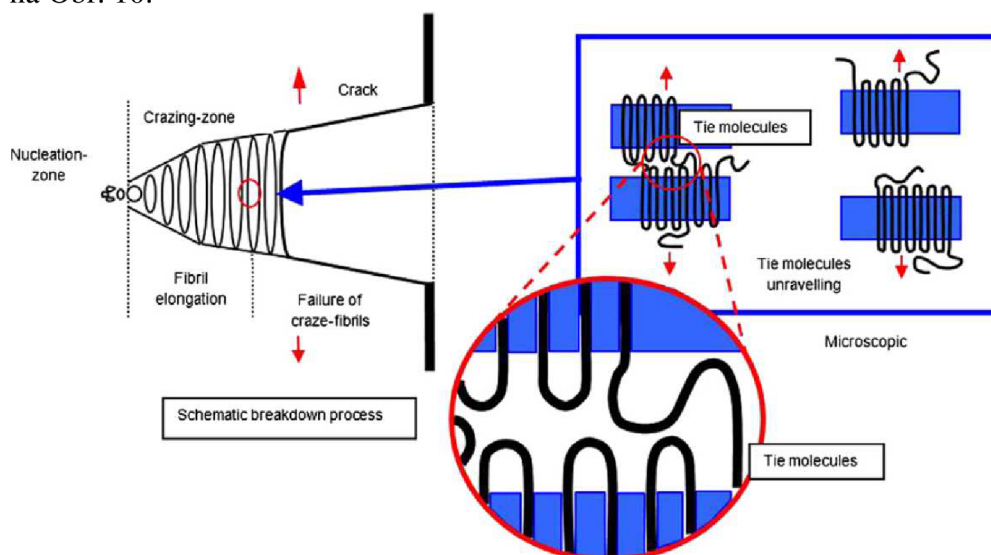
### 1.3.1.1 Mechanizmus SCG

Vyvinutie efektívnej metódy hodnotenia dlhodobej životnosti HDPE, hlavne časovo prijateľnej, vyžaduje znalosť nielen zmien na molekulárnej úrovni odohrávajúcich sa pri lome SCG ale tiež samotnú mechaniku lomu. Ide o dlhodobý proces, ktorý môže trvať niekoľko desaťročí. Je všeobecne uznávané, že mechanizmus dlhodobého, únavového namáhania môže obsahovať minimálne tri štádia, zahrňujúce iniciáciu mikro trhliny, stabilný rast trhliny merateľnou rýchlosťou a nestabilný (katastrofický) rast trhliny [25]. Chemické, či fyzikálne heterogenity pravdepodobne účinkujú ako činidlá nukleácie počiatočnej deformácie [6].

Jav SCG vzniká ako dôsledok sporadickej nukleácie a vzniku dutín v amorfnej fáze ohraničenej medzi susednými kryštalickými lamelami [26]. Zvyšovaním creepovej deformácie nastáva lokalizovaná plastická deformácia amorfného podielu v blízkosti dutín, spojená s fragmentáciou kryštalických lamel a ich čiastočným rozvíjaním. Počas tejto iniciačnej doby je veľkosť počiatočného defektu rovnaká. Následne začína kvázi-krehký rast trhliny. Pre posúdenie veľkosti procesnej zóny, zóny v ktorej prebieha lom, existuje v literatúre niekoľko popisných modelov. Dugdaleov model, vzťah (9), predpokladá formáciu plastickej deformačnej zóny v tvare klinu dĺžky  $l_c$  na začiatku trhliny.

$$l_c = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{K_{I, \max}^2}{\sigma_y^2} \quad (9)$$

Štruktúrna transformácia pri ktorej dochádza k rozvíjaniu lamel v kryštalitoch, tzv. fibrilárny prechod, bola popísaná *Peterlinom* [27] v prípade jednoosého namáhania v ťahu u semikryštalických polymérov. Počiatočná deformácia naďalej rastie a vytvára tzv. craze, trhlinu premostenú veľkým počtom mikrofibríl, ktoré zabraňujú otváraniu trhliny. Dutiny šošovkovitého tvaru sa zväčšujú a vytvárajú sa medzi nimi vysoko orientované fibrily. Tento proces bol pozorovaný a preukázaný pomocou SEM mikroskopie [28], [29], [30] je naznačený graficky na Obr. 10.



Obr. 10: Mechanizmus iniciácie SCG v semikryštalickom polyméri [17]

Naťahovaním materiálu na začiatku trhliny pozdĺž prechodovej oblasti, postupuje zóna trhliny ďalej. Nakoniec rozpletanie a štiepenie spojovacích, tzv. „tie“ molekúl spôsobí makroskopicky pozorovaný lom. Proces propagácie trhliny je procesom kontrolujúcim rýchlosť SCG a je riadený rýchlosťou rozpletania tie molekúl do fibríl na koreni krezu.

Stabilná rýchlosť rastu trhliny závisí na úrovni lokálneho napätia daného vzťahom (1). Ak je typ lomu krehký, polomer krivosti vrubu sa mení len málo s časom, pretože creepová rýchlosť je nízka. Pri zvyšovaní  $\sigma$  rastie  $r$  a čas do lomu sa skrúti. V počiatku zaťaženia sa tvar čela trhliny príliš nemení. Po určitom čase však dochádza k zaobleniu vrubu prostredníctvom creepovej deformácie, čo zníži  $\sigma_{lok}$  a spomalí tak rast trhliny [31].

### 1.3.1.2 Vplyv veľkosti $K$ na čas do lomu

Veľkosť globálneho napätia má na typ lomu a čas do lomu výrazný vplyv ako už bolo naznačené vyššie. Mechanické napätie pôsobiace jednosmerným ťahom na teleso s defektom môžeme zovšeobecniť pomocou hodnoty  $K$ . Rýchlosť šírenia trhliny, ktorá priamo súvisí s časom do lomu, je považovaná za najlepší spôsob charakterizácie odolnosti voči šíreniu trhliny u PE. Rozsiahly výskum vedený *Chanom*, *Williamsom* [32] a *Brownom* [33] v oblasti SCG u PE materiálov ukázal, že rýchlosť SCG pri statickom zaťažení (creep) vyjadrená ako  $da/dt$  vykazuje závislosť:

$$\frac{da}{dt} = B \cdot K_I^n \quad (10)$$

kde  $n = 2,6-4,8$  v závislosti na type PE a materiálová konštanta  $B$  závisí na teplote.

### 1.3.1.3 Vplyv teploty na čas do lomu

Pri sledovaní doby do lomu polymérnych materiálov, ktoré sa pri malom zaťažení porušujú krehkým spôsobom, bolo zistené, že platí Arrheniov vzťah:

$$t = t_0 \exp\left(\frac{E - v_0 \sigma}{kT}\right) \quad (11)$$

kde  $\sigma$  je napätie v ťahu,  $t$  je doba do lomu,  $t_0$  a  $v_0$  sú materiálové konštanty. Tento vzťah tiež popisuje pravdepodobnosť porušenia väzieb termofluktuačným mechanizmom, čo naznačuje, že práve termofluktuačný mechanizmus je rozhodujúcim mechanizmom riadiacim porušovanie krehkých materiálov pri malom zaťažení [24].

Efekt teploty je možné vyčítať tiež zo vzťahu (9). Pretože zvyšovaním teploty dochádza k zníženiu medze klzu materiálu  $\sigma_y$ , je veľkosť trhliny pri rovnakých napät'ových podmienkach väčšia. Vyššia teplota umožňuje zvýšenú mobilitu reťazcov v kryštáloch ( $\alpha$ -relaxácia), čím je uľahčená difúzia reťazca cez kryštalickú fázu a následne šmyk kryštálov

Oboma vplyvmi sa bližšie zaoberá druhá časť práce: Súčasný stav problematiky.

## 1.3.2 Rýchle šírenie trhliny (RCP)

Rýchle šírenie trhliny (eng. Rapid Crack Propagation – RCP) označuje náhle a katastrofické porušenie materiálu pôsobení veľkého rázového namáhania. Ukážka lomu RCP je vyobrazená na Obr. 11.

Ide o veľmi zriedkavý jav, ktorý ale prináša vzhľadom k rozsiahlemu poškodeniu veľké problémy. Efekt RCP nastáva pri napät'ových podmienkach, ku ktorým patrí bodové napätie, rázové zaťaženie či poruchy povrchu výrobku [34].

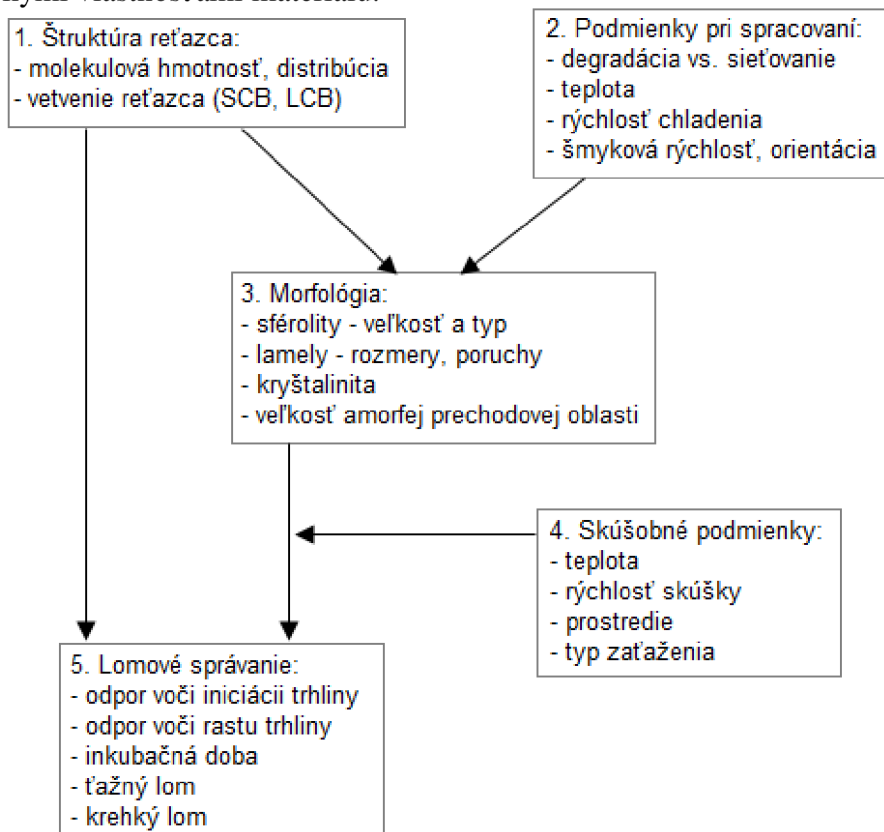


Obr. 11: Pozdĺžna trhlina, HDPE trubka [35]

### 1.3.3 Parametre ovplyvňujúce lomové správanie polyméru

Vlastnosti polymérov, hlavne mechanické ale aj dlhodobé z pohľadu odolnosti voči šíreniu krehkého lomu (Slow Crack Growth Resistance – SCGR) sú ovplyvnené množstvom parametrov od štruktúrnych až po spracovateľské podmienky ako ilustruje Obr. 12.

Na vlastnosti HDPE má najvýraznejší vplyv molekulová hmotnosť reťazca, od ktorej sa odvíja miera obsahu zapletení, medzikryštalických vazieb a tie molekúl. Čím vyššia je molekulová hmotnosť polyméru, tým vyššia je pravdepodobnosť zapojenia reťazca vo viacerých lamelách a teda výskytu tie molekúl zodpovedných za vyššiu SCGR. Slabšími interakciami prispievajúcimi k SCGR sú fyzikálne zapleteniny. Samozrejme má molekulová hmotnosť dopad tiež na morfológiu – veľkosť lamelárnych útvarov, ktorá úzko súvisí s mechanickými vlastnosťami materiálu.



Obr. 12: Vplyv molekulárnej štruktúry a mikro-štruktúry na lomové správanie polyethylénu [21]

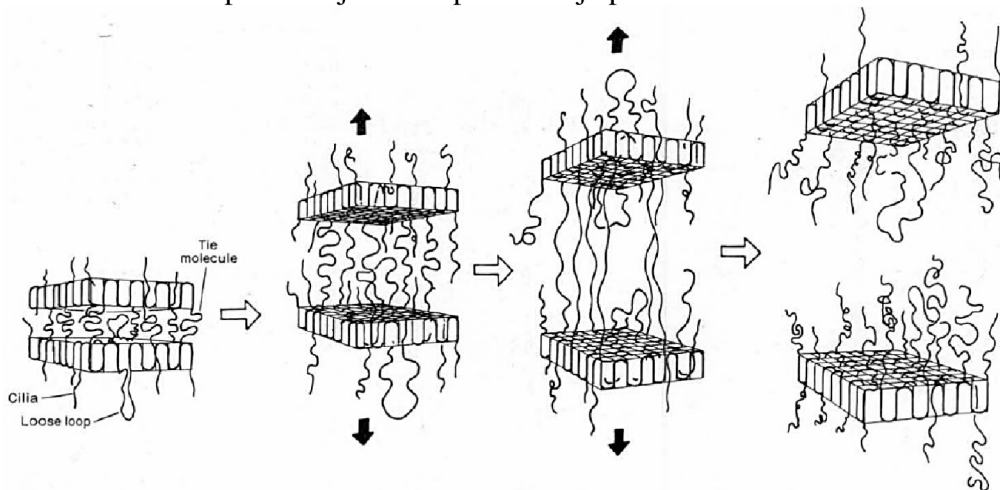
S rastúcou molekulovou hmotnosťou homopolyméru HDPE rastie modul pružnosti, pričom materiál sa stáva krehkejším. Na zvýšenie húževnatosti sa používa prídavok komonoméru, najčastejšie sa jedná o zavedenie butylových a hexylových vetví. Podobne ako zvýšenie MW

aj prídavok komonoméru spôsobuje zvýšenie obsahu zapletení a tie molekúl. S vetvením sa ale znižuje tiež hrúbka lamel kryštalitov a tým aj pevnosť a ukotvenie tie molekúl. Preto je pre optimálne SCGR nutné dosiahnuť stredný, vyvážený obsah komonoméru [4]. Obsah vetví v kratších reťazcoch polyméru nemá tak značný dopad ako obsah vetví vo vysokomolekulárnej časti, pretože dlhšie molekuly majú na SCGR väčší vplyv [36]. Bočné vetvy prerušujú proces ukladania reťazca do lamely, preto dlhšie molekuly obsahujúce SCB majú vyššiu pravdepodobnosť vyššieho obsahu tie molekúl a zapletení. Nemenej dôležitým parametrom je distribúcia molekulových hmotností. Bolo zistené, že širšia distribúcia molekulových hmotností (MWD) spôsobuje vyššiu SCGR [36].

#### 1.4 Korózia pri mechanickom napätí (ESC)

Korózia polymérneho materiálu (eng. Environmental Stress Cracking – ESC) v starších publikáciách označované tiež ako skrehnutie v prítomnosti rozpúšťadla, je zlyhanie materiálu v zmysle jeho mechanického porušenia prostredníctvom povrchovo iniciovaných mikro-trhlín alebo fraktúr. Tieto počiatkové trhliny sú vytvorené vplyvom napätových efektov a súčasnou prítomnosťou korózneho prostredia. Mechanické napätie a korózne prostredie pravdepodobne pôsobia synergicky pri akcelerácii vývoja mikro-trhlín. Zatiaľ však presný proces prebiehajúci pri ESC nie je úplne jasný. ESC je fyzikálny jav, pretože povrchovo aktívne látky nespôsobujú chemickú degradáciu, ale urýchľujú proces vzniku makroskopicky krehkej trhliny [37]. ESC je výrazným javom predovšetkým u amorfných polymérov avšak vyskytuje sa rovnako aj u semikryštalických polymérov vystavených aktívnemu prostrediu chemických látok. Mechanizmus ESC amorfných a semikryštalických polymérov je podobný a prebieha v móde SCG. Odolnosť proti korózii (eng. Environmental Stress Cracking Resistance – ESCR) je veľmi dôležitým parametrom, indikujúcim kvalitu HDPE, pre použitie vo výrobe štruktúrnych a trubkových materiálov. Rozdielne polyméry vykazujú rôznu ESCR, niektoré typy HDPE majú veľmi dobrú odolnosť, niektoré sú naopak veľmi náchylné na ESC. Niektoré polyméry, napr. PP nie sú ovplyvnené ESC.

Predpokladá sa, že korózne prostredie (surfaktant, rozpúšťadlo) interaguje s povrchom polyméru, čoho dôsledkom je vznik mikroskopických dutín, ktoré pri aplikovanom mechanickom napätí rastú, spájajú sa a vytvárajú väčšie praskliny a trhliny. Mechanizmus ESC je podobný ako u SCG a zahŕňa vyvliekanie tie molekúl z lamel, ktoré v konečnom dôsledku (po dostatočne dlhom čase) nie sú schopné prenášať napätie a dochádza k lomu, ako je zobrazené na Obr. 13. V podstate jav ESC predstavuje podmnožinu SCG.



Obr. 13: Schematické znázornenie mechanizmu ESC [38]

### 1.4.1 Rola aktívneho prostredia

Prvé vysvetlenia urýchlenia lomu naznačovali redukciu povrchovej energie pre vznik trhliny vplyvom organickej kvapaliny prostredníctvom zníženia medzifázového napätia na rozhraní pevná látka/kvapalina oproti napätiu na rozhraní pevná látka/vzduch [39]. Zníženie povrchovej energie naznačuje Youngov vzťah:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta, \quad (12)$$

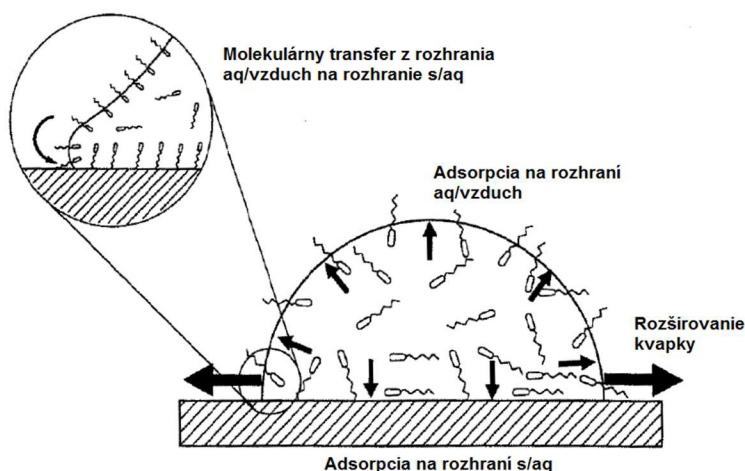
kde  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_S$  a  $\gamma_L$  je medzifázové napätie na rozhraní pevná látka/kvapalina, pevná látka/vzduch, resp. kvapalina/vzduch.

*Brown* [40] v roku 1978 predpokladal, že jav ESC u polyetylénu je spôsobený mechanickým napätím indukovaným botnaním a plastifikáciou v určitých vhodne orientovaných amorfných častiach materiálu. Analýza kritérií, pri napätím indukovanej difúzii a kritérií pri nízkej miere difúzie pri nulovej hladine napätia ukázala, že činidlo aktívne pri ESC by malo spĺňať podmienku blízkeho parametra rozpustnosti voči PE. Druhým parametrom aktívneho činidla je veľký molárny objem.

Podobne aj *Lagarón* [41] predpokladal, že aktívne médium je polymérom absorbované a následne spôsobuje zvýšenie mobility reťazcov a jav lubrikácie reťazcov, ktorý spôsobí ľahšie vyvliekanie reťazcov z polymérnej siete a v konečnom dôsledku fraktúru vzorky pri podmienkach krehkého lomu. Zlyhanie polyméru nastáva pri nižšom čase než v absencii aktívneho prostredia (napr. na vzduchu). Zo SEM štúdie mechanicky namáhaného HDPE v prostredí surfaktantu formuloval záver, že dochádza k stabilizácii trhliny zabránením koagulácie a pravidelnému zbaľovaniu fibríl čím dochádza k oddialeniu vzniku krčku.

Hoci efekt okolitého prostredia je považovaný za unikátny, niektoré chemikálie majú značný dopad na charakteristiku ESC a niektoré nevykazujú takmer žiadny efekt. Napríklad voda oproti vzduchu spôsobuje urýchlenie ESC. Alkoholy s krátkym uhl'ovodíkovým reťazcom spôsobujú botnanie polyméru difúziou [42]. Ďalší efekt, ktorý spôsobujú určité prostredia je zmáčanie polyméru. Zmáčanie vedie k zníženiu voľnej povrchovej energie a znižuje lokálnu medzu klzu na povrchu, čo môže spôsobiť iniciáciu krezu na povrchu [43].

Ako bolo spomenuté už skôr v kapitole 1.3.1.1, pri aplikovaní ťahového napätia prechádza kompaktný polymér fibrilárnym prechodom a mení svoju štruktúru do určitých samostatných agregátov zložených z orientovaných reťazcov. Avšak takáto štruktúra má vysokú povrchovú energiu, je nestabilná a dochádza k okamžitej koagulácii agregátov. Stabilizácia je možná použitím povrchovo aktívnych látok, ktoré tak podporujú crazing [43].



Obr. 14: Adsorpcia povrchovo aktívnej látky na pevnom povrchu

Povrchovo aktívna látka je schopná znížiť povrchové napätie polyméru ale nespôsobuje jeho botnanie alebo rozpúšťanie. Na povrchu materiálu zrejme dochádza k adsorpcii (Obr. 14), ktorú je možné odhadnúť napr. prostredníctvom merania kontaktného uhlu.

Časy do lomu bez použitia chemickej látky ako aktívneho média by boli neúmerne vysoké. Aktívne médium urýchľuje lom, ale nemení mechanizmus lomu. Chan [32] pozoroval nasledujúce závislosti:

1. V destilovanej vode je rýchlosť trhliny  $v$  úmerná štvrtej mocnине intenzity napätia pre celú škálu rýchlostí trhliny, čo nasvedčuje relaxačne kontrolovanému šíreniu trhliny.
2. V roztoku tenzidu je proces relaxačne riadený len do rýchlosti  $10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pre rýchlosť trhliny v tomto rozmedzí platí, že je 2-krát vyššia než vo vode, kvôli plastifikácii.
3. Pri rýchlostiach vyšších než  $10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  v tenzide, je  $v$  úmerné druhej mocnине intenzity napätia a rast trhliny je kontrolovaný hydraulickým tokom kvapaliny do čela trhliny.
4. Pri rýchlosti nad  $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  už hydraulický tok nie je dostatočný na dosiahnutie čela trhliny a rast trhliny je opäť kontrolovaný relaxáciou.

#### 1.4.1.1 Využitie parametru rozpustnosti $\delta$ k posúdeniu ESC

Na posúdenie vplyvu kvapaliny na ESC sa používa tiež tzv. parameter rozpustnosti, veličina ktorou je možno posúdiť, či sa látka rozpustí v inej látke a vytvorí roztok [44]. Využíva sa predovšetkým Hansenov parameter rozpustnosti, ktorý je definovaný vzťahom:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (13)$$

kde indexy  $D$ ,  $P$  a  $H$  znamenajú príspevok disperzných a medzimolekulárnych síl a príspevok vodíkových väzieb k celkovej kohéznej energii. Čím bližšiu hodnotu  $\delta$  majú dve látky, tým je pravdepodobnejšie, že sú kompatibilné.

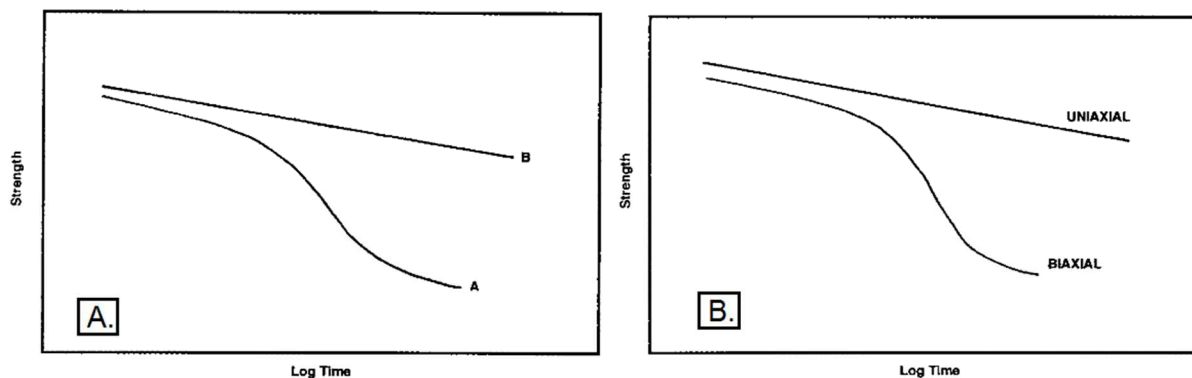
Najpoužívanejšie činidlo na vyhodnotenie ESC, Igepal CO-630, má  $\delta = 20 \text{ MPa}^{0.5}$ , pričom parameter rozpustnosti PE je  $\delta = 16,4 \text{ MPa}^{0.5}$ . Vzhľadom k blízkosti týchto hodnôt by mal vykazovať Igepal vysokú ESC aktivitu a značnú difúziu do polyméru. Avšak kvôli jeho relatívne vysokej molekulovej hmotnosti, je absorpcia pri nulovom napätí veľmi nízka. Termodynamika zmesí predpokladá, že kvapalina s týmito charakteristikami bude veľmi citlivá na prítomnosť dilatčných napätí, pričom absorpčná rovnováha sa dramaticky zvyšuje so zvyšujúcim sa napätím. Lokalizovaná absorpcia a plastifikácia v čele trhliny, nie globálna difúzna absorpcia, je primárnou podmienkou efektívneho ESC činidla pre PE [37].

#### 1.4.2 Faktory ovplyvňujúce ESC

Podľa použitia materiálu na základe jeho mechanických vlastností, je možné rozdeliť premenné ovplyvňujúce ESCR polyethylénu do dvoch kategórií: premenné pri testovaní a materiálové faktory.

Výber testovacích parametrov môže odzrkadľovať podmienky, ktorým je materiál v skutočnosti vystavený (napr. nádoby pre detergenty, potrubie pod tlakom) alebo predstavuje podmienky, ktorých pôsobením dochádza k akcelerácii testu. Implicitne sa predpokladá, že rast trhliny je ovplyvnený len kineticky. Faktor zvýšenia napätia a teploty boli diskutované už v časti 1.3.1.2 resp. 1.3.1.3 pre SCG. Ovplyvnenie ESC zvýšením teploty či napätia má rovnaký účinok ako u SCG. Pre ďalšie vysvetlenie teplotného vplyvu je možné dodať, že sa jedná o komplexný efekt. Pri raste teploty nastáva prípadne kryštalizácia ako následok fyzikálnej degradácie, čo znižuje „voľný objem“ a tým sa zvyšuje odolnosť voči klzu [37].

Urýchlenie skrehnutia nastáva pôsobením cyklického – únavového namáhania. Tento efekt je výrazný hlavne u amorfných termoplastov. Oproti statickému namáhaniu, pri cyklickom nedochádza k výraznému spomaleniu šírenia trhliny. Plasticke deformovaná zóna sa po odľahčení čiastočne obnovuje a po opätovnom zaťažení je rýchlosť šírenia trhliny vyššia. Je známe, že rýchlosť propagácie trhliny a teda únavová životnosť je takmer nezávislá na frekvencii. Urýchlenie lomu je zrejmé z Obr. 15 A. Všetky sily pôsobiace pri namáhaní môžu byť rozdelené na šmykové a ťahové, pričom pri pôsobení šmykových síl alebo negatívnych ťahových napätí nedochádza k tvorbe trhlín. Pri zvyšovaní ťahového napätia (jednoosé, biaxiálne, triaxiálne namáhanie) nastávajú priaznivejšie podmienky pre uvoľnenie deformačnej energie a vzniku trhlín. Tento trend je zobrazený na Obr. 15 B.



Obr. 15: A. Porovnanie dynamického (A) a statického (B) namáhania. B. Porovnanie pevnosti PP pri jednoosom a biaxiálnom namáhaní.

Veľký vplyv na ESC má typ aktívneho prostredia a jeho koncentrácia, ďalej sú testovacími parametrami spôsob vrubovania a spôsob prípravy vzorky. Pri spracovaní je možné ovplyvniť stupeň kryštalinity prostredníctvom rozdielnej rýchlosti chladenia. Stupeň kryštalinity sa znižuje pri rýchlom chladení (viac amorfnej fáze) a ESCR klesá. Parametre ovplyvňujúce ESC sú súhrnne uvedené v Tab. 2.

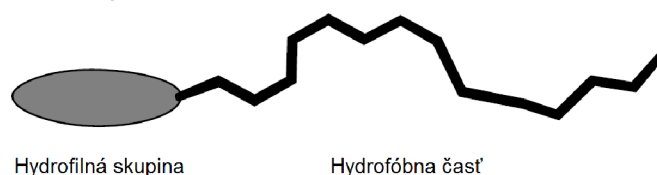
Tab. 2: ESCR ovplyvňujúce faktory

Faktor	ESCR – čas
Cyklické namáhanie	Znižuje sa
Teplota	Znižuje sa
Napätie	Znižuje sa
Molekulová hmotnosť	Zvyšuje sa
Distribúcia molekulových hmotností	Zvyšuje sa
Obsah krátkych vetví (SCB)	Zvyšuje sa
Kryštalinita	Zvyšuje sa

## 1.5 Tenzidy

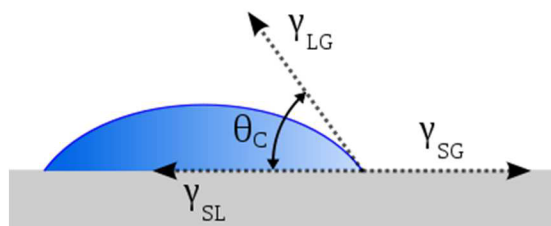
Pojmom tenzidy sa označujú látky organického pôvodu, ktorých spoločnou charakteristickou vlastnosťou je schopnosť adsorpcie na fázovom rozhraní a tak znižovať voľnú povrchovú energiu sústavy  $\sigma$ . Tento fakt sa prejavuje v základných vlastnostiach tenzidov, ako napr. vytvárať penu, emulgovať, či zmáčať povrch pevných látok. Tieto vlastnosti tenzidov sú determinované chemickou štruktúrou ich molekúl, ktoré majú asymetrický dipolárny charakter so značným dipólovým momentom. Takmer vždy obsahuje molekula tenzidu polárnu (hydrofilnú) a nepolárnu (hydrofóbnu) časť (Obr. 16). Na základe chemickej štruktúry,

konkrétnejšie iónového charakteru, je možné tenzidy rozdeliť do dvoch hlavných skupín: ionogénne a neionogénne tenzidy.



Obr. 16: Molekula tenzidu – schematické znázornenie.

Termodynamickú rovnováhu medzi tromi fázami: pevnou (s), plynnou (g) a kvapalnou (l), graficky znázornenou na Obr. 17, vyjadruje Youngova rovnica (12). Kontaktný uhol  $\theta_c$  vyjadruje mieru schopnosti kvapaliny zmáčat' povrch pevnej látky. V prípade, že je  $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$  nastáva zmáčanie povrchu. Ak  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ , kvapalina nezmáča povrch pevnej látky.



Obr. 17: Znázornenie povrchových napätí pri styku 3 fází.

Tenzidy je možné charakterizovať tiež pomocou koeficientu hydrofilno-lipofilnej rovnováhy zľúčeniny – HLB, ktorý vyjadruje pomer afínit' polárnej a nepolárnej skupiny molekuly tenzidu k vode.

Z pohľadu priemyselného využitia tenzidov je dôležitá a v dnešnej dobe často diskutovaná, biologická rozložiteľnosť – biodegradabilita. Proces biodegradácie zahŕňa sériu enzymatických reakcií, ktorými je molekula rozložená až na  $\text{CO}_2$ , vodu a iné oxidy.

### 1.5.1 Iónogénne tenzidy

Tenzidy obsahujúce disociovateľnú skupinu, vo vodnom roztoku vytvárajúcu ión, sa nazývajú iónogénne tenzidy. Zlúčeniny tejto skupiny sa ďalej delia na aniónové, kationové a amfolytické podľa charakteru iónu, ktorý vytvárajú v roztoku. Najväčšiu časť, asi 60 %, celkovej svetovej produkcie surfaktantov predstavujú aniónové tenzidy, konkrétne lineárne alkylbenzénsulfonáty (LAS), sulfonáty lignínu, alkylsulfáty a fosfáty [45].

Aniónové tenzidy sú vo všeobecnosti citlivé na obsah cudzích iónov, predovšetkým  $\text{Ca}^{2+}$  v tvrdej vode. Citlivosť klesá v rade karboxyláty > fosfáty > sulfáty  $\approx$  sulfonáty. Až na výnimku sulfátov, ktoré ľahko hydrolyzujú v prítomnosti kyselín, sú ostatné aniónové tenzidy až do extrémnych podmienok stále [46]. Biodegradabilita u tejto skupiny je ovplyvnená rozvetvenosťou alkylového reťazca. Pre LAS je čas biodegradácie cca 1-2 dni, až mesiace pre rozvetvené alkylbenzénsulfonáty v aeróbnom prostredí. V anaeróbnom prostredí nedochádza takmer vôbec k degradácii LAS [47].

Kationové tenzidy vo väčšine prípadov predstavujú zlúčeniny založené na amínoch alebo kvartérnych amóniových soliach. Hydrolyticky stabilné kationové tenzidy majú najvyššiu toxicitu pre vodné organizmy spomedzi ostatných tenzidov.

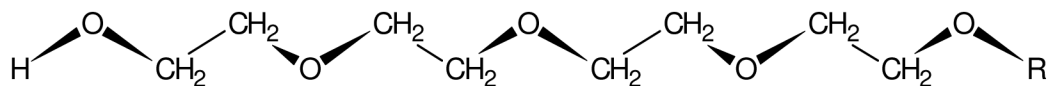
Amfolytické tenzidy sú najmenšou skupinou PAL, predovšetkým z dôvodu vysokej ceny. Ich povrchová aktivita závisí na miere disociácie molekuly, čiže na pH prostredia.



## 1.5.2 Neionogénne tenzidy

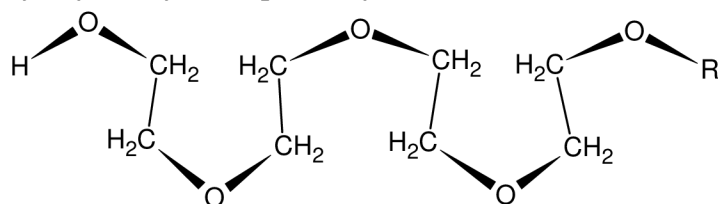
Neiionogénne tenzidy predstavujú rozsiahlu skupinu povrchovo aktívnych látok, ktorých hydrofilné skupiny sa vo vode nedisociujú a afinita voči molekulám vody a tým aj ich rozpustnosť je podmienená hydratačnou schopnosťou a vzájomnou rovnováhou s hydrofóbnou časťou molekuly [48].

Všeobecne sa jedná o zlúčeniny s nepolárnym reťazcom (napr. alkylový zvyšok) a polárnou časťou, ktorou býva polyoxyethylén, prípadne polyoxypropylén. Výslednú štruktúru tenzidu je možné naznačiť sumárnym vzorcom  $C_mE_n$ , kde  $C, E$  označuje nepolárnu časť, resp. polárnu časť. U typických iónogénnych tenzidov je veľkosť polárnej časti molekuly výrazne menšia než nepolárnej. Na rozdiel od iónogénnych tenzidov, tenzidy na báze polyoxyethylénu (neiionogénne tenzidy) vykazujú podobnosť vo veľkosti týchto dvoch častí, prípadne polárna časť býva väčšia [46]. Polyoxethylénové tenzidy vznikajú postupnou adíciou ethylénoxidových jednotiek na molekulu hydrofóbu. Je preto možné vyrobiť zlúčeniny s veľmi variabilným zložením funkčných častí. Vždy však vzniká zmes oxyethylenátov s rôznou dĺžkou reťazca, ktorej distribúcia sa riadi Poissonovým distribučným zákonom [48]. Usporiadanie reťazca je závislé od počtu ethylénoxidových jednotiek. Pri nižšom počte, do 20 molekúl má polyethylénoxidový reťazec cik-cak usporiadanie:



Obr. 18: Cik-cak štruktúra polyglykoetherového reťazca

Pri vyššom počte oxyethylénových skupín sa vytvára meandrová štruktúra:



Obr. 19: Meandrová štruktúra polyglykoetherového reťazca

Na rozdiel od aniónaktívnych zlúčenín majú neiionogénne tenzidy, ktorých hydrofilnú časť tvoria polyethylenglykoetherové skupiny, opačnú závislosť rozpustnosti na teplote. Ich rozpustnosť vo vode pri zvyšujúcej sa teplote klesá, čo sa prejavuje zakalením pôvodne čírych roztokov. Príčinou je vratná tepelná dehydratácia hydratovaného polyethylenglykoetherového reťazca. Teplota, pri ktorej nastane zakalenie roztoku sa nazýva bodom zákalu (eng. cloud point). Bod zákalu závisí na chemickej štruktúre a jeho hodnoty sú pri rovnakej dĺžke nepolárneho reťazca všeobecne vyššie s rastúcim stupňom oxyethylenácie [48]. Rozpustnosť neiionogénnych tenzidov založených na polyglukosidoch (APG) sleduje klasickú s teplotou rastúcu závislosť.

Tenzidy na báze alkylpolyethylenglykolétherov (APE) sú biodegradovateľné. Molekula APE sa v priebehu biodegradácie skraca zo strany ethoxylátového reťazca, pričom vznikajú alkylfenolkarboxyláty a na konci zostane alkylfenol, ktorý kvôli svojej toxicite a estrogenicite, predstavuje hrozbu pre vodné živočíchy i pre človeka [47].

Na rozdiel od aniónových tenzidov nie sú citlivé na obsah cudzích iónov a elektrolytov. Sú tiež kompatibilné so všetkými ostatnými tenzidmi.

### 1.5.3 Micelárna štruktúra

Chemicky čistý tenzid má obvykle kryštalickú štruktúru alebo charakter viskózneho izotropného kvapaliny. Správanie tenzidov v roztoku je však úplne odlišné. Je známe, že v roztoku interaguje polárna časť molekuly tenzidu s molekulou vody a nepolárne časti sa zhlukujú k sebe. Pri nízkej koncentrácii zaujímajú molekuly povrchovo aktívnej látky (PAL) polohu na medzifázovom rozhraní, kde sa adsorbujú. Zvyšovaním koncentrácie dochádza tiež k znižovaniu povrchového napätia. Pri dosiahnutí tzv. kritickej micelárnej koncentrácie (CMC) sa molekuly spontánne agregujú do kryštalických agregátov, tzv. micel, ktorých veľkosť je typická pre koloidný stav. Povrchové napätie sa so zvyšujúcou koncentraciou mení už len málo. Povrchovo aktívne sú neasociované molekuly, ktoré vytvárajú na povrchu monomolekulárny film a znižujú tak povrchové napätie. Micely sa nezúčastňujú na tvorbe filmu ale v dôsledku dynamickej rovnováhy medzi micelami a neagregovanými molekulami, tiež prispievajú k znižovaniu povrchového napätia na rozhraní fáz. Všeobecne so zvyšujúcou teplotou dochádza k zníženiu veľkosti micel, naopak pri zvýšení koncentrácie tenzidu, micely rastú.

Teplotná závislosť CMC má zvyšujúci sa charakter, ale prakticky je ju možno považovať za konštantnú. Rozpustnosť ionických tenzidov sa zvyšuje s teplotou nelineárne – pri určitej teplote, tzv. Kraftov bod, je pozorovateľné prudké zvýšenie rozpustnosti. Táto kritická micelárna teplota (CMT) zodpovedá podmienkam, pri ktorých vznikajú v roztoku micely. Pri nižšej teplote než CMT je rozpustnosť nižšia než CMC a tenzid sa nachádza prevažne v unimérnom stave. Naopak nad CMT je rozpustnosť unimérneho tenzidu vyššia než CMC a dochádza k tvorbe micel.

Tab. 3: CMC niektorých tenzidov

Typ	Tenzid	Teplota (°C)	CMC (mM)	Zdroj
Ionogénny	Decylsulfát sodný	25	33,0	[46]
	Dodecylsulfát sodný	25	8,3	[46]
	<i>p</i> -dodecylbenzénsulfonát sodný	25	3,77	[49]
		60	1,2	[50]
	Dodecylamónium chlorid	25	14,7	[46]
Neionogénny	C <sub>10</sub> E <sub>8</sub>	25	1,0	[46]
	C <sub>8</sub> φE <sub>10</sub>	25	3,4·10 <sup>-1</sup>	[46]
	C <sub>9</sub> φE <sub>10</sub>	25	5,9·10 <sup>-2</sup>	[46]
	β-D-C <sub>10</sub> glukozid	25	2,2	[46]

### 1.6 Experimentálne vyhodnocovanie odolnosti proti ESC

Stanovenie odolnosti proti korózii za napätia vplyvom prostredia je založené na stanovení času do lomu. Ukázalo sa, že predpovedanie dlhodobého správania materiálu z krátkodobých testov je obťažné, preto väčšina používaných metód je časovo veľmi náročná. Existuje viacero možností a metód, ktoré sa líšia jednak geometriou usporiadania testovacieho prístroja ale tiež tvarom testovacieho telesa, ďalej použitím aktívneho prostredia, či teplotou, pri ktorej je test vykonaný. Všetky experimentálne metódy sú pre potreby zjednotenia normované. Stručný súhrn štandardizovaných metód je uvedený v Tab. 4.

Je potrebné poznamenať, že tieto metódy neslúžia ako podklad pre návrh inžinierskeho riešenia ale ako možnosť hodnotenia kvality jednotlivých materiálov medzi sebou (tzv. „ranking“) v relatívne krátkom čase. Pre posúdenie kvality a životnosti trubiek priamo, sa používa tlakový test ISO 13479 s navrubovanou trubkou (NPT – notch pipe test), ktorý je

považovaný za najdôležitejší spôsob hodnotenia materiálu. Z pohľadu časovej náročnosti sa však pristúpilo k rýchlejšim metódam testovania ako sú FNCT a PENT.

Tab. 4: Štandardizované metódy pre určenie odolnosti voči korózii pri napätí (ESCR)

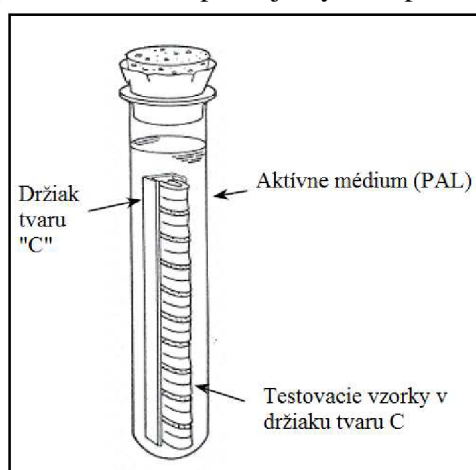
Metóda testovania	Popis
ASTM D 1693	Polyetylénové materiály: metóda ohnutého pásika
ASTM D 2561	Určenie ESCR pre vyfukovacie typy
ASTM D 5397	Určenie ESCR polyolefínových geomembrán, vrubový test pri konštantnom ťahovom napätí (NCLT)
ASTM D 5571	Určenie ESCR materiálov určených pre výrobu plastových sudov (max. objem 227 l)
ISO 16770:2004	Určenie ESCR polythylénových materiálov, Full-notch creep test (FNCT)
ISO 22088-2	Určenie ESCR – Metóda ohnutého pásika (Bell test)
ISO 16241:2005 ASTM F1473	Určenie SCG – Pennsylvania notch test (PENT)

## 1.6.1 Testy pri konštantnej deformácii

### 1.6.1.1 Metóda ohnutého pásika (Bent Strip Test)

Historicky prvou a veľmi jednoduchou metódou určenia ESCR je metóda ohnutého pásika, tiež označovaná aj ako „Bell“ test, pretože bola vyvinutá v laboratóriách spoločnosti Bell v 40-tych rokoch minulého storočia.

Postup pri vykonávaní ohybového testu je uvedený v normovej literatúre ISO 22088-2:2006, prípadne ASTM D 1693. Odolnosť plastu voči praskaniu pri stresových podmienkach je určená ako čas do prasknutia testovaných telies upnutých do oceľového držiaka a umiestnených do aktívneho média so zvýšenou teplotou. Obvyklým aktívnym činidlom je vodný roztok tenzidu Igepal®. Najčastejšie usporiadanie experimentu je zobrazené na Obr. 20. Geometriu vzoriek a zodpovedajúcu teplotu experimentu tiež upravuje vyššie spomenutá norma.



Obr. 20: Usporiadanie Bell testu.

Dnes sa však ohybového testu nepoužíva, pretože nemá dostatočnú urýchľujúcu schopnosť pri testovaní moderných plastov. Na testovaný polymér je pri teste použitá konštantná deformácia, avšak prakticky všetky polyméry podliehajú relaxácii po deformácii, čo je

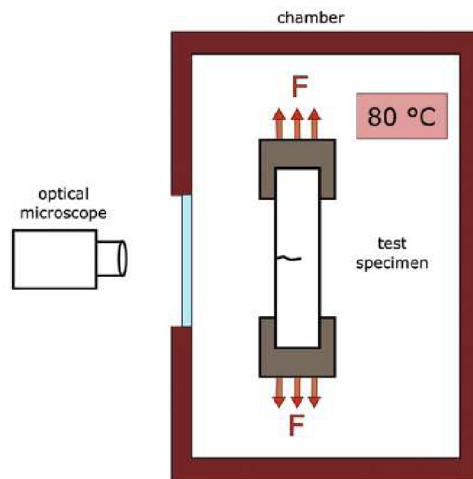
dôsledkom viskoelastických vlastností. Práve relaxácia napätia spôsobuje neúmerne predĺženie testovacieho času, často nad dobu 1 500 hodín.

Ohybový test je používaný predovšetkým pre posúdenie ESCR materiálov pre izoláciu elektrických vodičov [51].

## 1.6.2 Testy pri konštantnom napätí

### 1.6.2.1 *Pennsylvania notch test (PENT)*

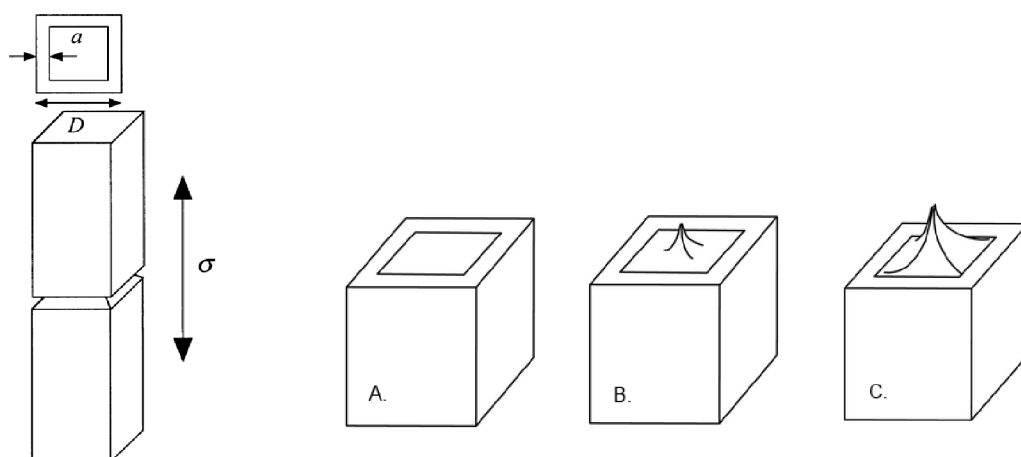
PENT test je používaný hlavne v USA na testovanie PE trubkových materiálov vykazujúcich vysokú odolnosť voči ESC. Usporiadanie testu je zobrazené na Obr. 21. Typické podmienky pri ktorých je test uskutočňovaný sú napätie 2,4 MPa a teplota 80 °C. Skúmané vzorky je možné vyrobiť z lisovanej dosky alebo priamo z trubky. Rozmery klasického testovacieho telesa sú 10×25×100 mm. Na urýchlenie iniciácie sa teleso vrubuje, pričom hĺbka vrubu je závislá na hrúbke vzorky. Pridávajú sa tiež postranné vruby, ktoré zaisťujú triaxiálne pôsobenie napätia. Ukončenie skúšky je dané zlyhaním materiálu. Výhodou PENT testu je možnosť zaznamenávať priebeh testu – roztváranie trhliny v čase, pomocou optického mikroskopu. Výsledkom je krivka CTOD, ktorá popisuje kinetiku šírenia trhliny materiálom.



Obr. 21: Inštrumentálne usporiadanie PENT testu [52].

### 1.6.2.2 *Full notch creep test (FNCT)*

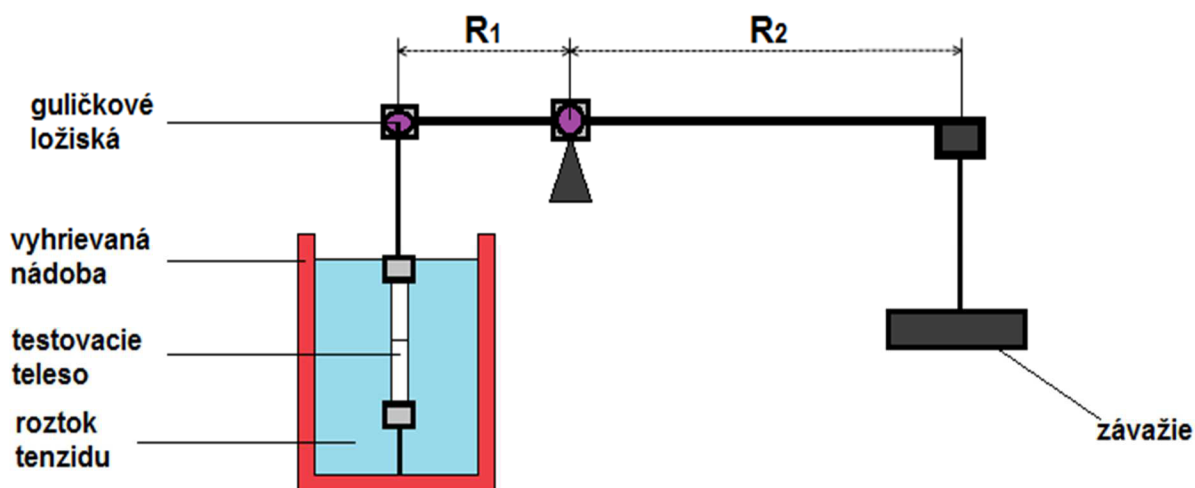
Metóda FNCT je špecifikovaná v norme ISO 16770:2004 [5] ako metóda na stanovenie ESCR u polyetylénových materiálov v ľubovoľnom prostredí. Test sa uskutočňuje na skúšobných telesách s vrubom okolo celého obvodu, znázornených na Obr. 22. Výroba telies prebieha pílením lisovanej dosky, prípadne vyrezaním priamo z produktu, tak aby spĺňali rozmery uvedené v Tab. 5 s toleranciou  $\pm 0,2$  mm. Testované teleso je podrobené statickému ťahovému namáhaniu po predchádzajúcej temperácii na určenú teplotu v aktívnom médiu roztoku tenzidu, prípadne inej chemikálie. V norme je doporučené používanie neiónogénneho typu tenzidu nonylfenyl polyethylénglykoléterového typu (NPE). Príklad usporiadania testu FNCT je uvedený na Obr. 23. Metóda bola vyvinutá pre PE materiály určené na extrúziu, výrobu trubiek, armatúr a vyfukovacie typy PE. Principiálne je FNCT možné použiť pre vyhodnotenie ESCR aj u ostatných termoplastov, napr. PP. Porovnávanie výsledkov je potom ale zložitejšie, pretože je potreba brať do úvahy procesné podmienky prípravy testovacích telies.



Obr. 22: Geometria FNCT skúšobných telies a možné typy správania materiálu pri FNCT teste: A. krehký lom, B. krehký lom – čiastočné vytvorenie plastickej deformácie, C. plastickej deformácia [5]

Tab. 5: Podmienky testu FNCT

Typ telesa	Rozmery (mm)	Hĺbka vrubu (mm)	Referenčné napätie (MPa)	Teplota (°C)
A	100 × 10 × 10	1,60	4,5	95
B	100 × 10 × 10	1,60	4,00 alebo 6,00	80
C	90 × 6 × 6	1,00	9,00	50
D	90 × 6 × 6	1,00	12,00	23
E	100 × 10 × 4	1,60	3,5	80
F	100 × 10 × 4	1,60	9,0	50
G	100 × 10 × 4	1,60	12,0	23



Obr. 23: Bežné usporiadanie testu FNCT

Problém pri FNCT teste nastáva pri dosahovaní správnej veľkosti napätia z dôvodu nemožnosti garantovať rozmery ligamentu. Preto sa využíva skôr meranie pri viacerých hladinách stresu rozmiestnených okolo referenčnej hodnoty než len pri jednom napätí. Jedným z krokov vyhodnotenia FNCT testu zahrňuje výpočet aktuálneho napätia  $\sigma_L$  pôsobiaceho na ligament z rovnice:

$$\sigma_L = \frac{9,81 \cdot R \cdot M}{A_L} \quad (14)$$

kde  $R$  pomer dĺžok ramien  $R_2/R_1$ ,  $M$  je aplikovaná hmotnosť v kg,  $A_L$  plocha ligamentu v  $\text{mm}^2$  a  $\sigma_L$  je aplikované napätie. Pre možné odchýlky spôsobené pri vrubovacom procese je nutné po vykonaní skúšky určiť presné rozmery ligamentu pomocou mikroskopu a vypočítať presne pôsobiace napätie.

Pre vyhodnotenie testu je potrebné poznať typ lomu u porušených vzoriek, ktorý sa určí vizuálnym vyšetrením. Môžu nastať viaceré prípady, ktoré sú ilustračne zobrazené na Obr. 22. Za vyhovujúci lom sa považuje krehký (C), maximálne krehký lom s malou oblasťou plastickej deformácie (B). Pre potreby spoľahlivého posúdenia dlhodobých vlastností materiálu, nie je prijateľný plastický lom (A). Zo získaných údajov času do lomu a napätia sa následne zostrojí závislosť, ktorá sa preloží mocninovou funkciou:

$$t_f = C \cdot \sigma_L^n \quad (15)$$

z ktorej sa určí koeficient  $C$ ,  $n$  a čas do lomu pri referenčnom napätí.

Odchýlky vo výsledkoch testu FNCT môžu byť spôsobené v prípade rýchleho zaťaženia testovacích vzoriek na začiatku testu, čo môže spôsobiť zatupenie vrubu.

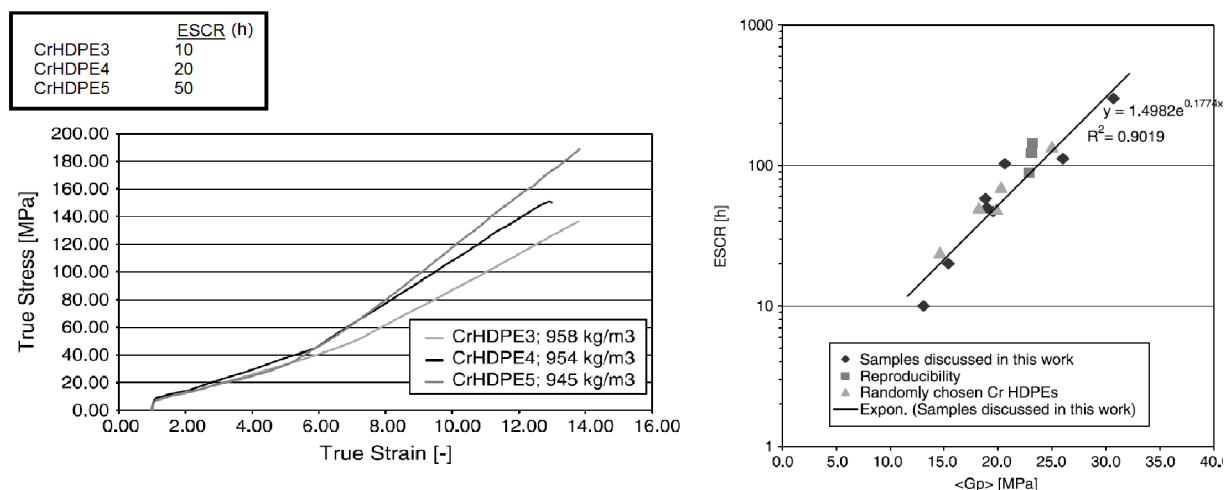
Celkovo je test FNCT považovaný za test s vysokou variabilitou a vykazujúci značnú nekonzistenciu získaných výsledkov. Preto boli vyvinuté alternatívne testy, ktoré sú popísané v nasledujúcom odseku.

### 1.6.3 Alternatívne testovacie metódy

Pre maximálne urýchlenie posúdenia odolnosti polymérov, hlavne polyetylénového typu boli vynájdené rôzne techniky využívajúce klasický ťahový test či únavovú charakteristiku pri cyklickom namáhaní.

#### 1.6.3.1 Metóda deformačného spevnenia (Strain-Hardening Test)

Deformačné spevnenie nastáva u semikryštalických polymérov nad  $T_g$  za bodom maximálnej deformácie krčku (Natural Draw Ratio – NDR). Na porovnanie materiálov podľa ESCR už v 90-tych rokoch využili [53], [54] meranie spomalenia creepovej rýchlosti vo fibrilách. Fibrilárna štruktúra u vzoriek PE, ktorá sa vyskytuje aj pri SCG, bola simulovaná natiahnutím až do maximálneho pomeru ťaženia – NDR.



Obr. 24: „Stress-strain“ krivky troch druhov polymérov (vľavo). Korelácia SH a FNCT testu (vpravo) [55].

V roku 2005 ukázal *Kurelec* [55] využitie modulu deformačného spevnenia  $G_p$  pre posúdenie ESCR u PE homopolymérov a kopolymérov. Strain-hardening (SH) test zavedený spoločnosťou SABIC je založený na jednoduchej ťahovej skúške pri konštantnej deformácii 10 mm/min a teplote 80 °C, pričom sa porovnáva strmosť krivky v oblasti deformačného spevnenia. Materiály viac odolné voči ESC, prípadne SCG vykazujú strmšiu závislosť – vyšší modul  $G_p$  (viď. Obr. 24). Viacerí autori našli veľmi dobrú zhodu medzi výsledkami získanými z FNCT a SH testu.

Nevýhoda testu spočíva vo vysokej teplote testovania, až 80 °C, ktorá je vzdialená od úžitkovej teploty. Testovanie pri nižších teplotách neposkytuje dostatočnú citlivosť pre rozlíšenie kvalitatívne blízkych materiálov. Ďalšou prekážkou môže byť potreba špeciálneho zariadenia (extenzometra) na meranie skutočných (reálnych) deformačných kriviek. Naopak výhodou je potreba iba malého množstva materiálu (niekoľko gramov) a možnosť vykonania presne definovaného testu na univerzálnom prístroji. Vďaka nízkemu rozptylu získaných hodnôt je metóda určovania modulu deformačného spevnenia veľmi perspektívnou metódou posudzovania SCG.

### **1.6.3.2 Cyclic cracked round bar test (CRB)**

Metódou využívajúcou urýchlenie SCG prostredníctvom cyklického namáhania je Cyklický CRB test [56] (ISO/DIS 18489). Cyklické, sínusoidné, zaťaženie je produkované servo motorom na hydraulickom testovacom prístroji. Test prebieha zvyčajne pri frekvenciách max. 10 Hz a teplote 23 °C na skúšobných telesách s kruhovým prierezom a vrubom – táto geometria zaisťuje vysokú mieru rovinnej deformácie a dochádza tak k rýchlej iniciácii SCG bez formácie proces spomaľujúcich plastických zón. Bolo zistené, že mechanizmus deformácie pri cyklickom – únavovom namáhaní je rovnaký ako u statického zaťaženia. Pre CRB skúšobné vzorky bola vyvinutá extrapolačná metóda s využitím lomovej mechaniky, ktorá dovoľuje zrýchlené stanovenie životnosti PE potrubí [57]. Základom možnosti extrapolácie je meranie kinetiky šírenia trhliny CRB telies pri rôznych hodnotách  $R$  – pomeru minimálneho a maximálneho zaťaženia. Výsledkom merania je závislosť napätia na počte cyklov. Časová náročnosť testu je relatívne nižšia než u FNCT. Doba trvania jedného testu PE100 materiálu pri maximálnej frekvencii 10 Hz je cca 30 h. Test vykazuje dobrú koreláciu s ostatnými SCG testami (FNCT, PENT) [57].

### **1.6.3.3 Neštandardizované spôsoby hodnotenia SCG**

Niekoľko materiálových vlastností môže byť korelovaných s SCG. Metóda, o ktorej píše *Men* [58], využíva meranie mobility amorfnej fáze určením intenzity  $\tan \delta$ , pri teplote –25 °C pomocou DMA merania. Mobilita amorfnej fáze je považovaná za parameter určujúci dĺžku fibríl prostredníctvom množstva materiálu, ktorý je vťahovaný pri zaťažení do fibrily. Bola preukázaná priama úmernosť medzi mierou mobility amorfnej fáze a časom do lomu (FNCT).

Ďalším spôsobom hodnotenia SCG, prípadne ESCR, je určenie rheologických vlastností polymérnych tavenín [59].

## 2 SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

V tejto kapitole budú stručne uvedené súčasné poznatky o správaní sa polyetylénových materiálov v dlhodobom meradle z pohľadu odolnosti voči javu ESC, ktorý je špeciálnym prípadom SCG mechanizmu porušovania materiálu. Špeciálne sa zaoberá vplyvom chemických látok, predovšetkým tenzidov na urýchlenie testu FNCT. Predložená práca nadväzuje na predošlý výskum Polymer Institutu Brno, s.r.o. a záverečnú prácu *K. Štolfovej*. V rámci jej diplomovej práce [60] bol porovnaný vplyv tenzidov Arkopal N090, Arkopal N110; vody a vzduchu na životnosť trubkových PE materiálov: PE 100 a PE 100RC.

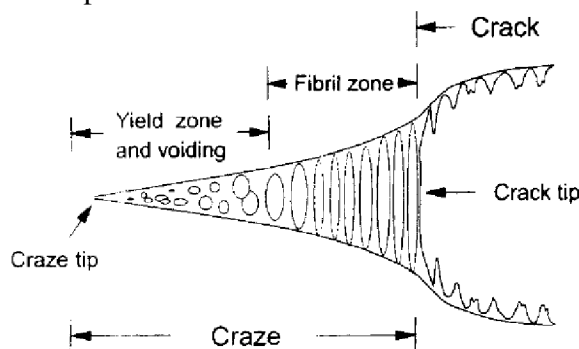
*Choi et. al.* uskutočnil fraktografickú štúdiu HDPE vzoriek po ESC teste ASTM D1693 – Metóda ohnutého pásika. Pozorovanie fibríl na povrchu trhliny ukázalo, že u vzoriek s vyššou ESCR sú fibrily početnejšie a väčšie než u vzoriek, ktorých čas do lomu bol nižší. Tento jav nasvedčoval tomu, že mechanizmus porušenia má u menej odolných materiálov viac krehkejší charakter. Príčinu rôzneho správania materiálov autor usúdil na rozdielnu mieru difúzie roztoku Igepalu medzi rôznymi triedami HDPE. V práci tiež navrhol nový empirický prístup k predpovedaniu ESCR, ktorý zahŕňa určenie koncentrácie tie molekúl v rôznych intergráčnych medziach a stanovenie rýchlosti prechodu vodnej pary polymérom (WVTR) [30].

### 2.1 Vplyv voliteľných parametrov testu FNCT

Usporiadanie testu FNCT poskytuje minimálne 5 premenných faktorov, nezávisiacich na type materiálu, ktorých zmenou je možné docieľiť ovplyvnenie doby testu – času do lomu skúšobného telesa. Medzi týchto 5 faktorov patrí: geometria skúšobného telesa, typ tenzidu, koncentrácia tenzidu, veľkosť napätia a teplota. Ďalším faktorom ovplyvňujúcim výsledky testu môže byť spôsob prúdenia kvapaliny okolo telesa. Tento faktor je často nemenný a je daný geometriou testovacieho zariadenia.

#### 2.1.1 Vplyv geometrie vrubu skúšobného telesa

Ostrosť (polomer) vrubu by mala podľa *Inglisovej* teórie hrať podstatnú rolu pri zaťažení. V článku [61] autori porovnávali časy do lomu u PE materiálu, pre rôzne typy vrubu pri teste FNCT. Ich zistením bolo, že časy do lomu u ostrého vrubu pripraveného pomocou žiletky a tupého vrubu s polomerom 0,25 mm sa takmer nelíšili. Až po zväčšení polomeru vrubu na 1,0 mm sa časy testu zvýšili. Vysvetlením je, že vždy po zaťažení nastáva zatupenie vrubu prostredníctvom lokálneho klzu a zvýšná koncentrácia napätia je daná klzovými vlastnosťami materiálu, menej už polomerom počiatočného vrubu.



Obr. 25: Ilustrácia zatupenia počiatočného ostrého vrubu

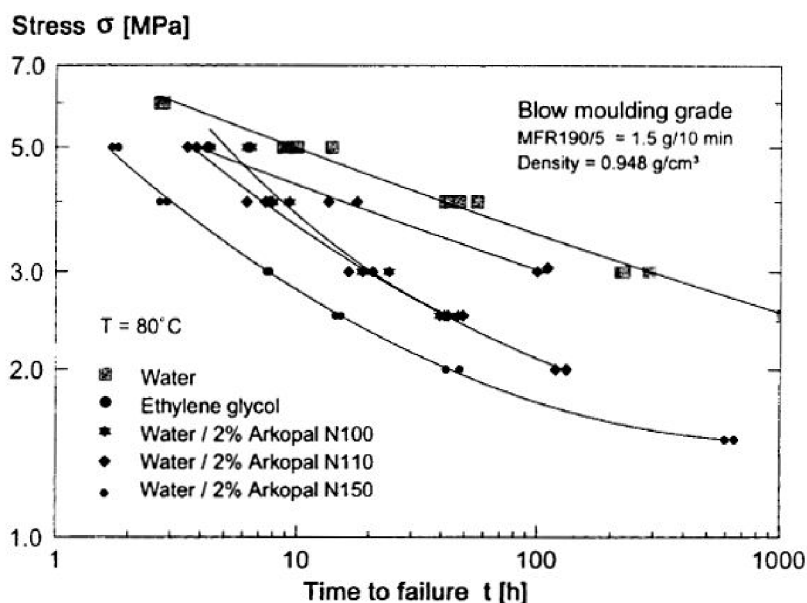


## 2.1.2 Vplyv typu tenzidu

Aktívnym médiom používaným u FNCT je v súčasnosti takmer výlučne 2-10% roztok nonylfenyl polyethylénglykolétheru (komerčné názvy Arkopal, Igepal, Triton X). Táto látka sa bežne vyrába v niekoľkých modifikáciách, ktoré sa líšia dĺžkou polyethylénglykolového a prípadne alkylového reťazca. To, aká chemická látka sa použije nie je v príslušnej norme [5] nijak zakotvené, rovnako tak je možné použiť ľubovoľnú koncentráciu roztoku. Aktívne médium by však pre potreby FNCT testu malo spĺňať požiadavku presne definovanej molekuly, ktorá v dobe trvania testu nepodlieha výraznej degradácii a nemení tým podmienky v priebehu testu. V opačnom prípade, práve pri nepresnom špecifikovaní v norme, dochádza k veľkému rozptylu výsledkov získaných z rôznych pracovísk.

Ward *et. al.* [33] v roku 1991 uskutočňoval experimenty v aktívnom médiu Igepalu na ethylén-okténovom kopolyméri pri použití vzoriek s jednostranným vrubom. Podmienky testu boli nastavené tak aby lom prebiehal v režime rovinatej deformácie. Výsledkom jeho pozorovaní bola existencia tzv. „Igepalového prechodu“, ktorý predstavuje hraničný čas do lomu materiálu, pri ktorom nastáva urýchlenie testu pôsobením tenzidu. Pre materiály s časom do lomu nižším než je tento čas nebol pozorovaný urýchľovací účinok ani prostredníctvom zvýšenia teploty, prípadne napätia. Pre časy vyššie než čas Igepalového prechodu bol pozorovaný urýchľovací účinok. Aktivačná energia v prostredí Igepalu bola znížená na  $69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  z hodnoty  $118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  určenej v prostredí vzduchu. Urýchlenie testu pripísal vlastnosti Igepalu urýchliť vznik krezu plastifikáciou amorfných častí a plastifikáciou kryštalickej časti fibríl.

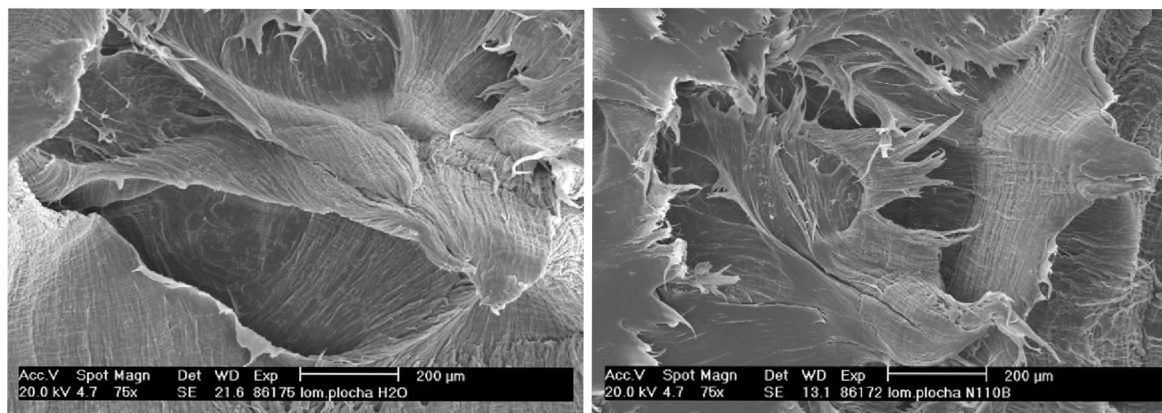
V roku 1998 Fleissner [61] ukázal urýchľujúci vplyv triedy nonylfenyléther polyethylénglykolových tenzidov (Arkopal N) na čas do lomu vyfukovacieho HDPE materiálu. Dĺžka polyethylénglykolového reťazca tenzidu mala vplyv na urýchlenie testu FNCT. So zvyšujúcou dĺžkou dochádzalo k zníženiu času do lomu.



Obr. 26: Závislosť globálneho napätia na čase do lomu pre radu tenzidov získaná testom FNCT

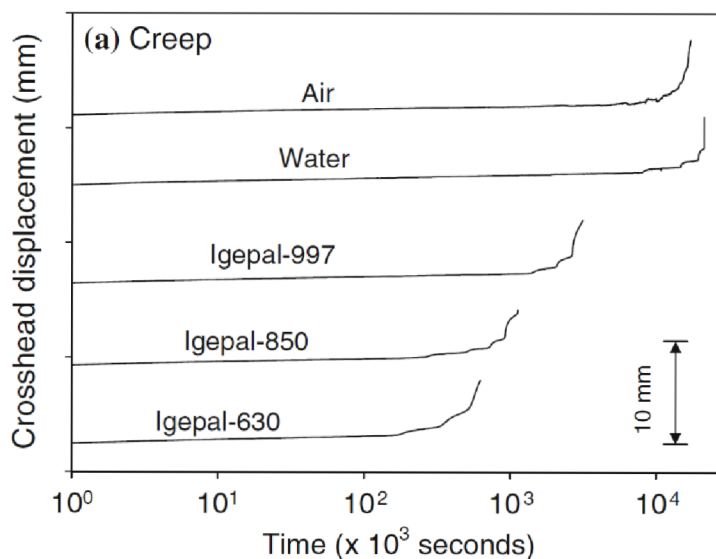
V práci K. Štolfovej [60] bol porovnávaný urýchľovací účinok vody, Arkopalu N090 a Arkopalu N110 na urýchlenie testu FNCT. Test bol vykonávaný pri laboratórnej teplote a referenčnom napätí 9,0 MPa. Bolo zistené, že k urýchľovaciemu efektu, oproti vzduchu,

dochádza už aj v prostredí destilovanej vody. Najvýraznejší urýchľovací vplyv mal Arkopal N090. V rámci práce boli tiež pozorované lomové plochy vzoriek pomocou SEM. Porovnanie charakteru lomovej plochy pri použití vody a Arkopalu N110 je zobrazené na Obr. 27.



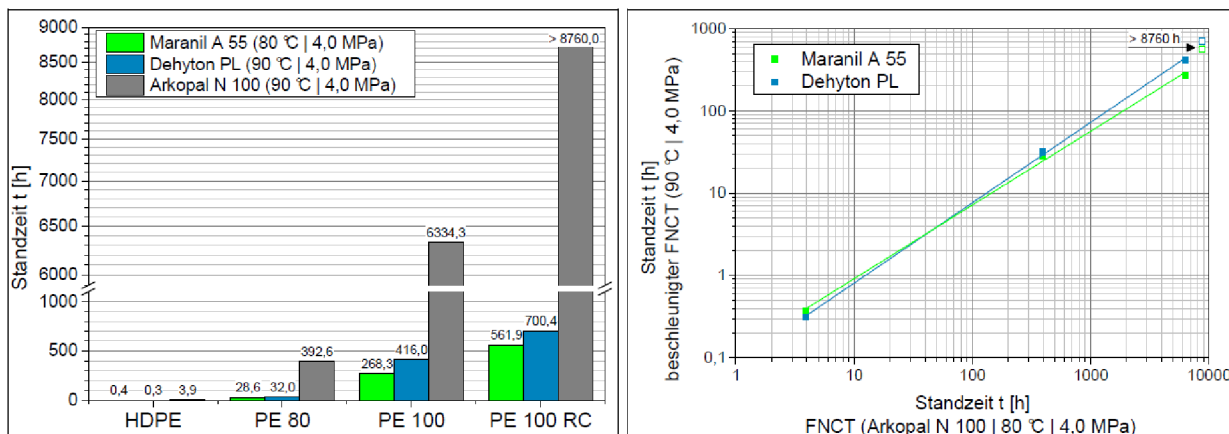
Obr. 27: Vzhľad lomovej plochy HDPE, ESC činidlo: voda (vľavo), Arkopal N110 (vpravo)

Ayyer [62] študoval závislosť molekulovej hmotnosti ESC činidla na čas do porušenia pri creepových podmienkach – pri konštantnom napätí  $K_I = 0,65 \text{ MPa}^{0,5}$  a teplote  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zvyšovaním molekulovej hmotnosti použitých tenzidov: Igepal-630 (MW 630), Igepal-850 (MW 1120) a Igepal-997 (MW 4620), dochádzalo tiež k zvyšovaniu času do lomu testovaného materiálu, ktorým bol MDPE určený pre trubkové aplikácie. Porovnanie priebehu roztvorenia trhliny pre uvedené tenzidy, vzduch a vodu znázorňuje graf na Obr. 28.



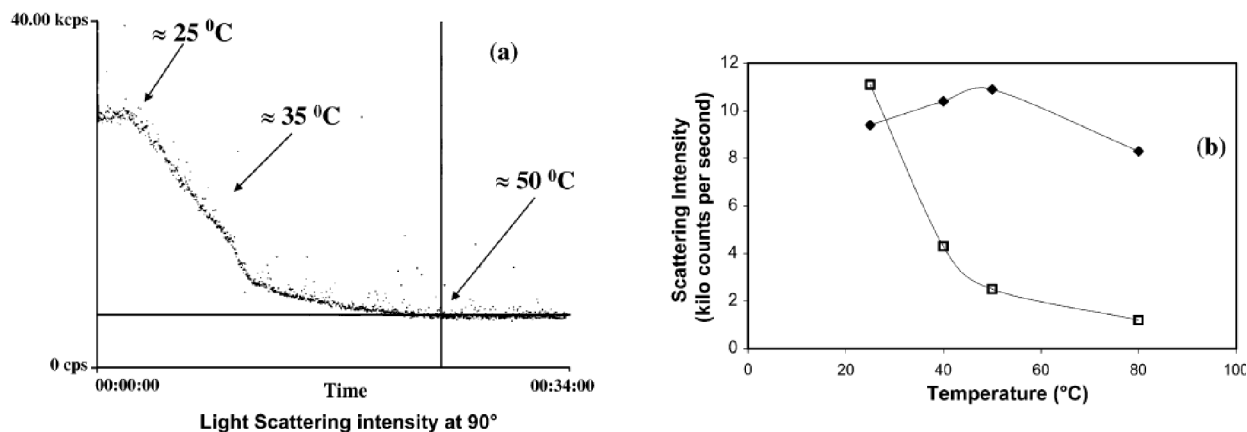
Obr. 28: Porovnanie priebehu roztvorenia trhliny v prostredí rôznych chemických látok

K výraznému skráteniu trvania FNCT testu dospeli Gerets et. al. [63] prostredníctvom zmeny ESC činidla. Pri zrýchlenom FNCT teste použili roztok Maranilu A55 (55% roztok dodecylbenzén sulfonátu sodného vo vode) a Dehytonu PL (30% roztok lauryldimethylamín oxidu vo vode) pri teplote  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  a referenčnom napätí  $4,0 \text{ MPa}$ . Zrýchlenie modifikovaného testu oproti štandardnému (Arkopal N 100 /  $80^\circ\text{C}$  /  $4,0 \text{ MPa}$ ) bolo dané faktorom 10-15.



Obr. 29: Vplyv troch komerčných detergentných prípravkov na urýchlenie FNCT testu (vľavo). Korelácia časov urýchleného FNCT testu k časom pri použití Arkopalu N100 [63]

Siahkali [64] študoval vplyv dvoch tenzidov na ESC u HDPE vzorky pri teste s konštantnou deformáciou 1,2 %. Prvým bol čistý dodecylbenzénsulfonát sodný ( $C_{12}$ ) a druhým prípravkom bol detergent Teepol skladajúci sa zo zmesi  $C_{10}$ - $C_{13}$  alkylsulfonátov. Pomocou merania rozptylu svetla stanovil veľkosť agregátov formujúcich sa vo vodnom roztoku. Komerčný prípravok vytváral veľké útvary (až 500 nm) pri 23 °C rovnako ako pri 80 °C, pričom čistý tenzid vykazoval CMT už okolo 45 °C. Relatívne agresívnejší vplyv na ESC test bol viditeľný u čistého tenzidu, ktorý vytváral trhliny naprieč celým telesom. Tento vplyv bol vysvetľovaný unimérom stavom tenzidu pri testovacích podmienkach 80 °C. Toto vysvetlenie je však v rozpore s poznatkami o správaní PAL v okolí Kraftovho bodu. Meranie rozptylu svetla u DBS (viď Obr. 30a) ukázalo znižovanie intenzity rozptylu a teda zmenšenie agregátov s rastúcou teplotou, pričom táto závislosť mala od cca 50 °C konštantný, nemeniaci sa priebeh. Intenzita rozptylu oboch látok (Obr. 30b) pri meniacej sa teplote naznačuje nerovnaký priebeh veľkosti micel (agregátov).



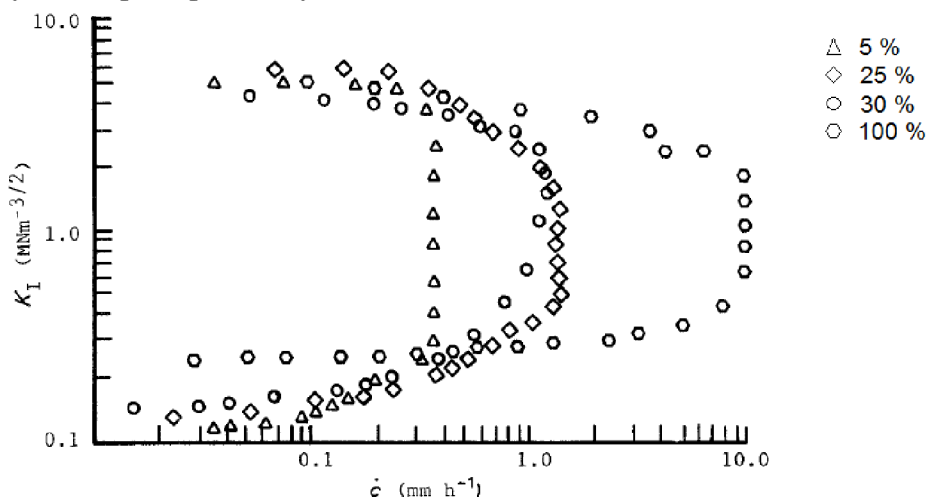
Obr. 30: Intenzita rozptylu svetla pri ohreve roztoku DBS (a), porovnanie intenzity rozptylu svetla u čistej látky – spodná krivka a komerčnej zmesi – vrchná krivka (b)

Valente [65] popisuje micelárny prechod u dodecylbenzénsulfonátu sodného (NaDBS) pomocou merania elektrickej vodivosti roztokov s rôznou koncentráciou. Získaná závislosť pozostávala z troch lineárnych oblastí. Prvý zlom v závislosti predstavuje CMC, kedy dochádza k tvorbe micel, pri druhom zlome, pri koncentrácii cca 0,1 M, došlo k zmene sférických micel na tyčinkovité. Zmena tvaru micel je potenciálnym spôsobom urýchlenia FNCT testu.

### 2.1.3 Vplyv koncentrácie tenzidu na rýchlosť šírenia trhliny

Veľmi málo prác bolo venovaných komplexnému štúdiu vplyvu tenzidov a ich koncentračnej závislosti na rýchlosť šírenia trhliny.

V roku 1987 formuloval *Tonyali* vo svojej práci [66] závislosť rýchlosti šírenia trhliny na koncentrácii tenzidu Igepal CO-630 pomocou štúdia závislosti faktoru intenzity napätia  $K_I$  na rýchlosti šírenia trhliny LDPE. Skúšobné teleso s vrubom v jednej strane (SENS – Single edge notched specimen) bolo namáhané jednoosým stálym napätím, geometria usporiadania testu bola podobná FNCT testu. Výsledkom bola závislosť na Obr. 31, ktorá znázorňuje 3 regióny, kde v regióne I sa rýchlosť trhliny zvyšuje, v regióne II je konštantná a v regióne III dochádza k zníženiu rýchlosti postupu trhliny.



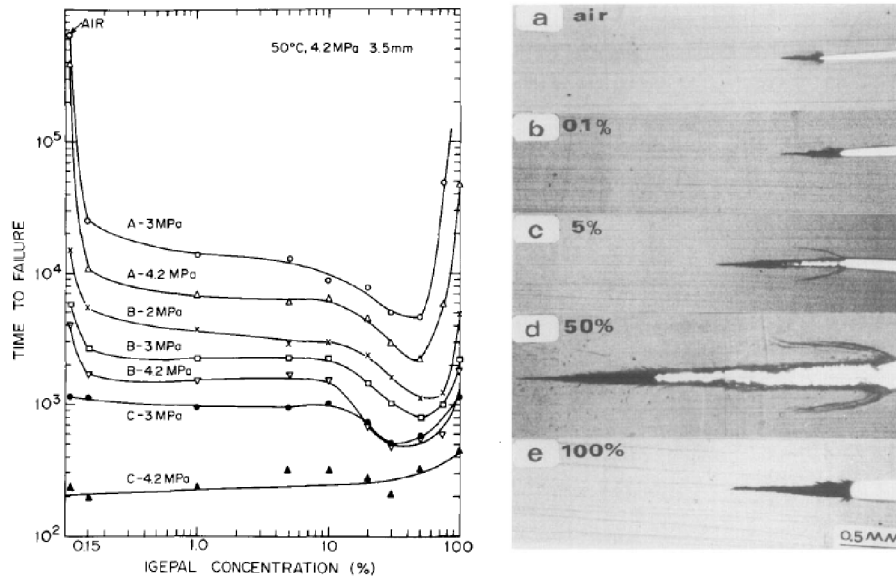
Obr. 31: Vplyv koncentrácie Igepalu CO-630 na priebeh závislosti  $K_I$  na rýchlosti šírenia trhliny  $\dot{c}$  [66]

Výsledkom práce boli nasledujúce závery:

1. Stála rýchlosť šírenia (constant crack growth rate) je priamo úmerná koncentrácii tenzidu do koncentrácie 25 % a nie je riadená prúdením kvapaliny.
2. Správanie v regióne II je zrejme riadené  $K_I$  a koncentraciou tenzidu. Zvýšenie koncentrácie tenzidu spôsobuje rast  $K_{ISCC}$ , čo sa dá vysvetliť zvýšenou mierou absorpcie povrchovo aktívnej látky a tým zníženou lokalizáciou deformácie v čele trhliny.
3. Roztok tenzidu sa mení pri zvyšovaní koncentrácie – zvyšuje sa koncentrácia micel, ktorá spôsobuje rast rýchlosti šírenia trhliny.
4. Región III nie je ovplyvnený koncentraciou tenzidu.
5. Počet ethylénoxidových jednotiek v molekule tenzidu nemá výrazný vplyv na rýchlosť šírenia trhliny.

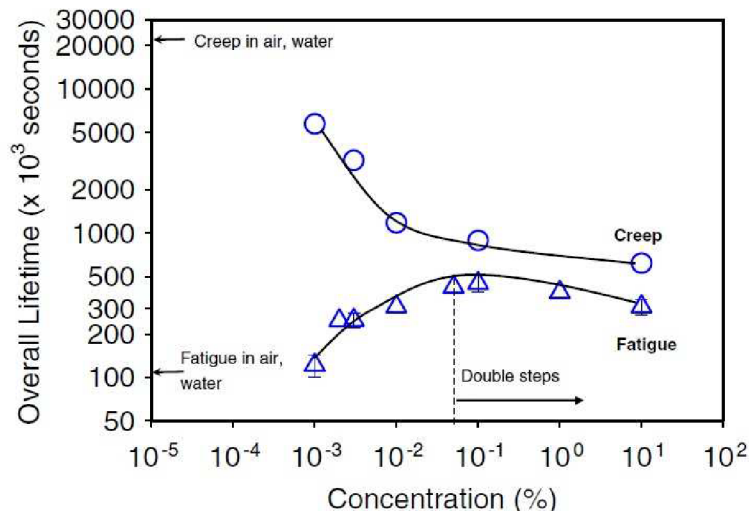
*Quian et. al.* [67] v roku 1993 skúmali pomalé šírenie trhliny u troch PE kopolymérov pomocou ťahového creepového testu na vrubovaných vzorkách pri teplote 50 °C a prostredí Igepalu CO-630. Koncentráciu tenzidu menili v rozmedzí 0 až 100 %. Najvýraznejšie zníženie času do lomu bolo pozorované pri koncentráciách medzi 0-0,1 %. Od 0,1-20 % bol prídavný vplyv značne nižší. Minimum času do lomu bol pozorovaný pri koncentrácii 50 %. Pri zvyšovaní koncentrácie nad 50 % do 100 % dochádzalo k výraznému zvýšeniu v časoch lomu. Ak je čas lomu materiálu  $<10^3$  min vo vzduchu, Igepal neprináša žiadny urýchľujúci efekt. Najvýraznejší vplyv mala koncentrácia tenzidu na materiály, ktorých odolnosť voči SCG je najvyššia. Krivka CTOD skúšobného telesa zostrojená pomocou dát z dilatometru mala zhodný

tvár ako CTOD pozorované mikroskopicky. Konzistentné výsledky koncentračnej závislosti času lomu priniesol tiež výskum *Choia* [30], ktorý zdôvodnil vplyv zvyšovania koncentrácie Igepalu nasledovne: Malé molekuly rozpúšťadla, napr. vody, napomáhajú transportu väčších molekúl tenzidu do polyméru, takže permeabilita vody do polyméru koreluje s vlastnosťami ESCR. Zvýšenie koncentrácie tenzidu, v súlade s [68], spôsobí vytlačovanie vody spomedzi molekúl Igepalu. Závislosť ESCR na koncentrácii roztoku Igepalu preto nie je monotónna.



Obr. 32: Závislosť času do lomu na koncentrácii Igepalu CO-630 pre tri rôzne materiály (vľavo), mikroštruktúra trhliny po 600 min, 50 °C a 2 MPa pri rôznych koncentráciách tenzidu (vpravo).

Odlisný trend závislosti času do lomu na koncentrácii tenzidu Igepal 630 boli namerané pre únavové a statické (creepové) namáhanie. Pokým u statického došlo k stálemu poklesu času do lomu, u únavového namáhania čas do lomu s koncentráciou vzrastal do 0,1 % koncentrácie. Nad touto koncentráciou bol pozorovaný pokles časov lomu (viď. Obr. 33). Prebiehajúce zmeny nemali žiadny vzťah s CMC použitého tenzidu.

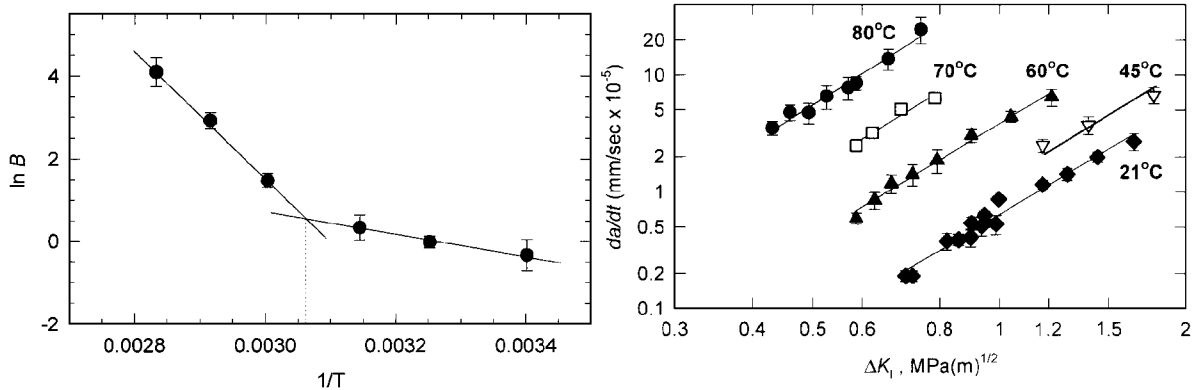


Obr. 33: Závislosť času do lomu na koncentrácii tenzidu Igepal 630

#### 2.1.4 Vplyv veľkosti napätia a teploty

Teplotná závislosť rýchlosti rastu trhliny je obsiahnutá v parametri *B*, ktorý je členom rovnice (10). *Parsons* [69] zistil, že v závislosti  $\ln B$  na prevrätenej hodnote teploty  $1/T$  (Obr.

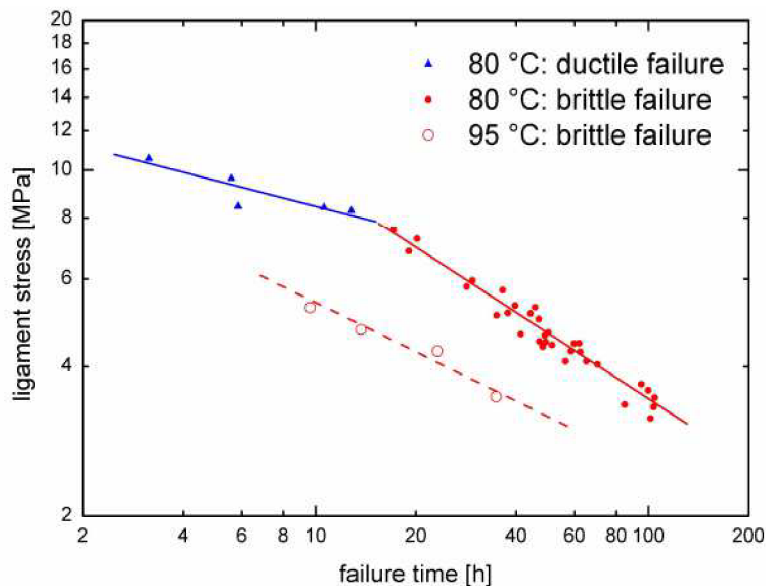
34) je zřejmý zlom pri teplote 55 °C. Pri testoch v rozmedzí teplôt 60-80 °C stanovil aktivačnú energiu rastu trhliny na 125 kJ/mol. Pod 60 °C je aktivačná energia značne nižšia, okolo 25 kJ/mol. Zmena smernice závislosti je pravdepodobne spôsobená zmenou typu lomu z postupného krehkého lomu na plastický. Aktivačná energia 125 kJ/mol korelovala s aktivačnou energiou pre  $\alpha$ -relaxáciu kryštalickej fáze a druhý proces bol podobne pripísaný rozpletaniu zapletení v amorfnej fáze. Práve súčasný priebeh dvoch procesov znemožňuje predikciu životnosti materiálu z testu, ktorý prebieha pri teplote podstatne vyššej než je prevádzková teplota.



Obr. 34: Závislosť materiálového parametra B na  $1/T$  (vľavo). Rýchlosť šírenia trhliny pri rôznych teplotách (vpravo)

Graf v pravej časti Obr. 34 znázorňuje vplyv teploty na rýchlosť šírenia trhliny. Závislosť bola nameraná pre únavový test MDPE materiálu. Vyššia teplota zjavne spôsobuje rýchlejší rast trhliny (propagáciu), ktorá je nepriamo úmerná času do lomu.

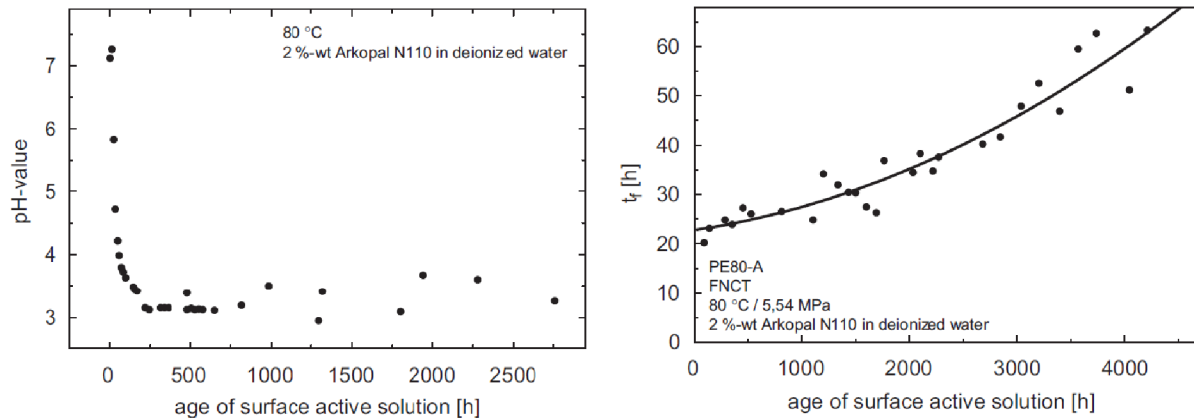
Využitím FNCT testu bola nameraná závislosť pôsobiaceho napätia na čas do lomu (Obr. 35) pri teplote 80 °C a 95 °C. Zvýšenie teploty o 15°C pri konštantnom napätí, spôsobilo cca 4-násobné urýchlenie testovania, pri zachovaní krehkého charakteru lomu. Pri 80 °C a napätí nad cca 8 MPa sa materiál HDPE, triedy PE80, porušoval plasticky. Pozorovaný ťažno-krehký prechod závisí na vlastnostiach materiálu, preto je nutné prispôsobiť testovaciu normu FNCT pre rôzne druhy materiálu.



Obr. 35: Závislosť času do lomu na pôsobiacom napätí [70]

## 2.2 Stabilita tenzidov počas testovania

Pinter vo svojej práci [71], [70] porovnáva časovú zmenu vlastností roztoku 2% Arkopalu N110 zistenú pomocou merania pH s výsledkami FNCT testu. Z výsledkov na Obr. 36 je zrejmé, že starnutie roztoku Arkopalu je sprevádzané znížením pH a súčasným zvyšovaním času lomu testovaného materiálu. Znižovanie pH je spôsobené oxidáciou koncovej hydroxylovej ( $-OH$ ) skupiny ethylénoxidového reťazca v molekule tenzidu na karboxyl ( $R-OOH$ ).



Obr. 36: Závislosť pH roztoku Arkopalu N110 (vľavo) a rastu časov FNCT testu (vpravo) na dobu starnutia roztoku.

Gerets et. al. uskutočnili meranie chemickej stability tenzidov Arkopal N100, Maranilu A55 a Hostapuru SAS 60. Meranie polydisperzity Arkopalu N100 preukázalo zreteľný nárast s vekom zmáčadla, čo naznačuje na degradáciu. Analogické testovanie Maranilu A 55 ukázalo minimálny nárast tejto hodnoty. Povrchové napätie všetkých zmáčadiel leží konštantne v rozsahu cca. 30 mN/m, a je v rovnakého rádu ako povrchové napätie PE (33,2 mN/m). U Arkopalu N 100 vznikajú rozdielne povrchové napätia v závislosti na tom, či bol roztok pred meraním miešaný alebo nie. Na rozdiel od ostatných zmáčadiel musí byť Arkopalu N100 dôkladne premiešaný, inak v roztoku vznikajú nehomogenity. Pretože efekty starnutia vedú v prípade Arkopalu N100 k nárastu doby trvania testu FNCT, bol testovaný vplyv alternatívnych zmáčadiel. V prípade Hostapuru SAS 60 bolo pozorované okysľovanie s narastajúcim vekom roztoku, podobne ako u Arkopalu N100. Naopak u Maranilu A 55 sa prejavila redukcia hodnoty pH, pričom pri rastúcom veku zmáčadla rástla doba trvania FNCT testu. U Dehytonu PL došlo k miernemu nárastu hodnoty pH a doby trvania testu na začiatku a potom bol priebeh konštantný.

### 3 CIELE PRÁCE

Prvá časť predloženej diplomovej práce by mala priblížiť teoretický základ lomového správania polyetylénových materiálov, ich mechanických vlastnosti z dlhodobého pohľadu a parametre, ktoré ovplyvňujú inherentnú odolnosť voči krehkému lomu. Druhá časť predstavuje literárnu rešerš, ktorá sa zameriava na vybrané parametre FNCT testu, ktoré majú vplyv na jeho dobu trvania.

Cieľom experimentálnej časti bolo sprevádzkovať experimentálnu FNCT stanicu a následne vykonať radu meraní ESC s jedným typom materiálu a zámerom, čo najviac skrátiť dobu testovania pomocou zmeny testovacích parametrov. Primárnym testovacím parametrom mala byť chemická povaha testovacieho média. Závislosť času lomu na premenlivej koncentrácii a type média bola študovaná. Práca mala viesť k objasneniu korelácie schopnosti tenzidu zmáččať povrch materiálu pomocou merania kontaktného uhlu s časom do lomu pri FNCT teste. Práca by mala smerovať k formulácii odporúčania modifikácie v znení príslušnej normy ISO 16770, ktorá hovorí o podmienkach testovania ESC u PE materiálov.



## 4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 4.1 Materiály a chemikálie

Dva PE materiály boli použité pre sledovanie vplyvu rôznych parametrov na dĺžku trvania FNCT testu. Unimodálny ethylén-hexénový kopolymér LITEN VB 85 so širokou distribúciou molekulových hmotností, vykazujúci dobrú spracovateľnosť, húževnatosť a vysokú odolnosť proti korózii za napätia. Typickou aplikáciou je vytlačovanie dosiek a fólií. Typ je rovnako možné použiť na vyfukovanie nádob do objemu 120 litrov [72].

Druhým materiálom bol LITEN VL 20N – ethylén-hexénový kopolymér so širokou distribúciou molekulových hmotností určený na vytlačovanie a výrobu geomembrán.

Tab. 6: Tabuľkové hodnoty vlastností použitých PE polymérov

Vlastnosť	LITEN VB 85	LITEN VL 20N	Jednotka
Index toku taveniny (190°C/2,16 kg)	-	0,16	g/10 min
Index toku taveniny (190°C /5 kg)	0,5	0,8	g/10 min
Index toku taveniny (190°C /21,6 kg)	12	18	g/10 min
Hustota	0,945	0,939	g·cm <sup>-3</sup>
Napätie na medzi klzu	22	18	MPa
Ťažnosť	10	7	%
Charpy vrub. húževnatosť 23 °C	15	18	kJ/m <sup>2</sup>
Charpy vrub. húževnatosť -30 °C	5	4	kJ/m <sup>2</sup>

#### 4.1.1 Tenzidy

Ako ESC médium pre štúdium miery akcelerácie pri FNCT teste boli použité vodné roztoky tenzidov uvedených v Tab. 7.

Tab. 7: Použité tenzidy

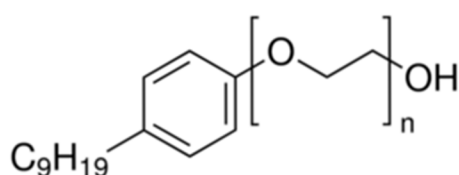
Názov	Typ	Čistota	Výrobca
Arkopal N100	Neionogénny	> 99 %	Sigma-aldrich ®
Arkopal N110		≤ 100 %	
Igepal CO-520		≤ 100 %	Sigma-aldrich ®
Igepal CO-630		≤ 100 %	Sigma-aldrich ®
Simulsol SL8		58-62 %	SEPPIC
Brij C10		≤ 100 %	Sigma-aldrich ®
Maranil A55	aniónaktívny	54-56 %	BASF
Disponil LDBS55		54-56 %	BASF
Dodecylbenzénsulfonát sodný		<100 %	Sigma-aldrich ®
Benzalkoniumchlorid	Katiónaktívny	> 95 %	Sigma-aldrich ®

#### 4.1.1.1 Neionogénne tenzidy

V Tab. 8 je popísaná štruktúra a vlastnosti použitých neiónogénnych tenzidov.

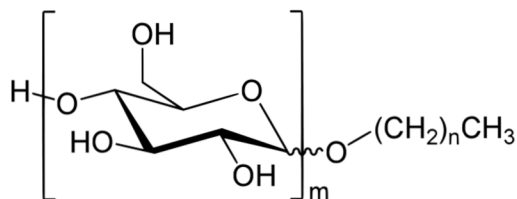
Tab. 8: Základné vlastnosti použitých neiónogénnych tenzidov

Názov	M <sub>w</sub> (g/mol) <sup>1</sup>	n <sub>e</sub>	n <sub>c</sub>	Bod zákalu	HLB	CMC (mM(20-25°C))
Arkopal N100	680	10	C <sub>9</sub>	62-65 <sup>(2)</sup>	13	0,059
Arkopal N110	724	11	C <sub>9</sub>	71-74 <sup>(5)</sup>	14	
Igepal CO-520	441 <sup>3</sup>	5	C <sub>9</sub>	55-62 <sup>(4)</sup>	10	
Igepal CO-630	617	9-10	C <sub>9</sub>	52-56	13	0,081
Simulsol SL8	470-660	2-3	C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub>	nemá		
Brij C10	683	10	C <sub>16</sub>	>50 °C	12	



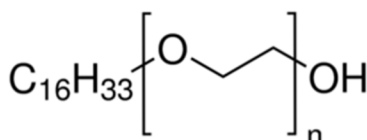
Obr. 37: Nonylfenylpolyethylénglykol (komerčné názvy Arkopal, Igepal CO, Triton)

Simulsol SL 8 je tenzid založený na alkyl polyglukozidoch (Obr. 38), konkrétne sa jedná o oligoméru C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> D-glukopyranozid. Vyrába sa z obnoviteľných zdrojov a je preto šetrný k životnému prostrediu.



Obr. 38: Alkylpolyglukozid Simulsol SL8

Brij C10 je tenzid na báze alkylpolyethylénglykolétheru (Obr. 39). Biologická rozložiteľnosť tenzidu je až 99 %.



Obr. 39: Hexadecyl polyethylénglykoléther (Brij C10)

#### 4.1.1.2 Ionogénne tenzidy

Dodecylbenzénsulfonát sodný je jedným z najpoužívanějších tenzidov, nachádza uplatnenie v domácich čistiacich prostriedkoch ale tiež v priemyselných aplikáciách. Je neutrálny ale náchylnejší na obsah solí. Nepodlieha oxidácii. Biologická rozložiteľnosť NaDBS je až 90 %.

<sup>1</sup> Priemerná hodnota molekulovej hmotnosti

<sup>2</sup> pre roztok 1 g v 100 cm<sup>3</sup> destilovanej vody

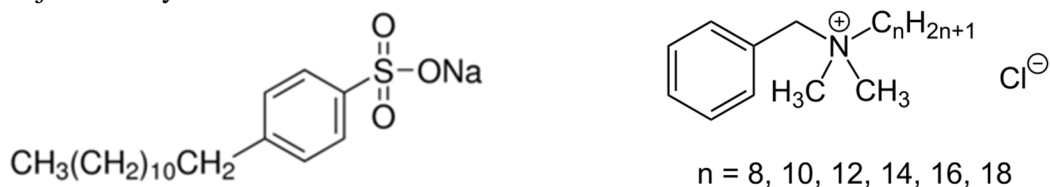
<sup>3</sup> M<sub>n</sub>

<sup>4</sup> 1 % v 15% roztoku izopropylalkoholu v destilovanej vode

Tab. 9: Základné vlastnosti použitých ionogénnych tenzidov.

Tenzid	M <sub>w</sub> (g/mol)	CMC (mM)	Rozpustnosť vo vode
Maranil A55	348,5	-	-
Disponil LDBS55	348,5	0,9 g/l	-
Dodecylbenzénsulfonát sodný	348,5	1,59 (30 °C)	20 %
Benzalkóniumchlorid	338-366	-	pomalá

Komerčný produkt Maranil A55 a Disponil LDBS55 obsahujú rovnaký podiel benzénsulfonátu sodného, preto bol Disponil LDBS55 považovaný za ekvivalentnú náhradu Maranilu A55. U oboch sa tiež jedná o zmes C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> alkylbenzénsulfonátov. Disponil LDBS55 podľa technického listu obsahuje nečistoty: < 1 % sulfátu sodného a < 0,3 % NaCl. Chemický vzorec dodecylbenzénsulfonátu sodného a ďalšieho študovaného tenzidu, benzalkónium chloridu je uvedený na Obr. 40.



Obr. 40: Dodecylbenzénsulfonát sodný (Maranil A55, Disponil LDBS55) – vľavo, Benzalkónium chlorid – vpravo

## 4.2 Metódy

### 4.2.1 Meranie kontaktného uhlu

Meranie kontaktného uhlu je ovplyvnené viacerými faktormi ako je napr. teplota, drsnosť povrchu pevnej vzorky či relatívna vlhkosť prostredia. Všetky merania boli uskutočnené rovnakým spôsobom na prístroji Dataphysics OCA 20.



Obr. 41: Prístroj Dataphysics OCA 20 použitý na meranie kontaktného uhlu

Na PE fóliu, vyrobenú z rovnakého materiálu ako bol použitý pri štúdiu ESCR, bola nanášaná kvapka pomocou mikropipety. Bol zvolený objem 50  $\mu\text{l}$ . Po nanosení bola hodnota kontaktného uhlu odčítavaná práve 15 sekúnd od kontaktu roztoku s povrchom, grafickým spôsobom pomocou počítačového programu.

CA left: 27.5°

CA right: 27.7°



Obr. 42: Určenie kontaktného uhlu graficky

#### 4.2.1.1 *Koncentračná závislosť kontaktného uhlu*

Zmena kontaktného uhla s koncentráciou tenzidu bola premeriavaná pre prípravok Arkopal N110, Simulsol SL8, Disponil LDBS 55 (Maranil A55), ktorého základom je dodecylbenzénsulfonát sodný, ďalej pre samotný NaDBS, zmesi NaDBS+SL8, NaDBS+N110, v ktorých sú jednotlivé zložky obsiahnuté v hmotnostnom pomere 1:1. Postup stanovenia bol rovnaký ako v prvej časti.

#### 4.2.1.2 *Starnutie roztokov tenzidov*

Kontaktný uhol bol premeriavaný počas jedného mesiaca u vodných roztokov tenzidov uvedených v Tab. 7, pričom boli skladované, starnuté, pri teplote 50 °C v laboratórnom inkubátore s atmosférou vzduchu. Ak nie je napísané inak, roztoky boli pripravené ako 2% vzhľadom k hlavnej zložke. U roztokov tenzidov bolo pri študovaní ich starnutia zaznamenávané pH po dobu 47 dní pomocou laboratórneho pH metra kalibrovaného 2-bodovou kalibráciou na pH 4 a 9.

#### 4.2.2 **Full notch creep test (FNCT)**

##### 4.2.2.1 *Príprava skúšobných telies*

Pre prípravu skúšobných telies bola vyrobená doska študovaného materiálu na lisovaním na prístroji Fontijne, ktoré prebiehalo za podmienok uvedených v Tab. 10. Skúšobné telesá boli z dosky pripravené frézovaním po 24 h od lisovania.

Tab. 10: Podmienky pri lisovaní podľa normy ISO 2818

Hrúbka (mm)	Teplota (°C)	Rýchlosť chladenia (°C/min)	Čas predhrievania (min)	Max. tlak (MPa)	Doba tlaku (min)
6	180	15 ± 2	20	5	10
10	180	2 ± 0,5	45	10	25

Následne boli telesá opatrené postranným vrubom pomocou vtláčania žiletky do skúšobného telesa (Obr. 43). Pre každú sériu telies bola žiletka vymenená za novú.



Obr. 43: Vrubovanie

#### 4.2.2.2 Stanovenie ESCR pomocou FNCT

Experimentálna stanica bola po vyvážení, výmene ložísk, nainštalovaní časomerného a temperačného systému uvedená do chodu, schopná prevádzky podľa normy ISO 16770. Povaha FNCT stanice umožňuje jednoduchú výmenu testovacieho média a možnosť testovania jednotlivých telies oddelene – v rôznom ESC činidle. Voľba testovacej teploty je možná v rozmedzí 30-90 °C a je pre všetky testovacie pozície rovnaká. Udržiavanie zvolenej teploty je umožnené pomocou termostatu. Čas lomu je určený pomocou spínača, ktorý po zlyhaní materiálu zastaví časovač.

Pre samotné testovanie boli pripravené vzorky materiálu s rozmermi uvedenými v Tab. 11.

Tab. 11: Použité rozmery skúšobných telies

Typ telesa	Rozmery (mm)	Hĺbka vrubu (mm)	Referenčné napätie (MPa)	Teplota (°C)
B	100 × 10 × 10	1,60	4,00 alebo 6,00	80
C	90 × 6 × 6	1,00	9,00	50

Skúšobné telesá boli upnuté do čeľustí (viď Obr. 45) so vzájomnou vzdialenosťou 60 mm. Následne boli umiestnené telieska do testovacej pozície a ponorené do testovacieho média (bez zaťaženia) z dôvodu temperácie po dobu cca 24 h.



Obr. 44: Experimentálna FNCT stanica

Hmotnosť závažia bola pre požadované napätie počítaná podľa vzťahu:

$$M = \frac{A \cdot \sigma}{9,81 \cdot R} \quad (16)$$

kde  $A$  je plocha ligamentu,  $\sigma$  je zvolené napätie a  $R$  predstavuje pákový pomer závesu.

Po uplynutí temperačnej doby boli pomaly odskrutkované aretovacie šróby a telieska boli zaťažené. Počas trvania testu bolo nutné korigovať odparovanie kvapaliny z nádob dolievaním destilovanej vody.



Obr. 45: Detail uchopenia vzorky

Na vyhodnotenie skutočnej plochy ligamentov je potrebné určiť rozmery ligamentu po ukončení testu. Pre túto potrebu bol využitý optický mikroskop Nikon Measuring Microscope MM-60 s vrchným osvitom (Obr. 46).

Krivky FNCT boli určené meraním časov do lomu pri štyroch úrovniach mechanického napätia okolo referenčnej hodnoty. Pri každom napätí boli určené hodnoty času do lomu pre 3 telesá.



Obr. 46: Nikon Measuring Microscope MM-60

#### 4.2.2.3 FNCT – kinetický mód

Pomocou dilatometru Mitutoyo ID-U1025 bolo sledované predĺženie telesa počas testu. Použité zariadenie pracuje s presnosťou 0,01 mm. Dilatometer bol umiestnený nad rameno, tak aby sa meraná hodnota zhodovala s reálnym predĺžením telesa. Umiestnenie je zrejmé z Obr. 47.



Obr. 47: Umiestnenie dilatometru

#### 4.2.3 FT-IR – penetrácia tenzidu do skúšobného telesa

Zo skúšobného telieska použitého pri teste FNCT podľa postupu popísaného v 4.2.2, boli na mikrotome pripravené priečne rezy s hrúbkou cca 30  $\mu\text{m}$ . Na rezoch boli merané transmisné spektrá od povrchu do hĺbky 100  $\mu\text{m}$  po intervaloch 25  $\mu\text{m}$ . Infračervené spektrá boli merané na FT-IR spektrometri Nicolet Nexus, vybaveného s FT-IR mikroskopom Continuum.

Využitie boli metódy (1) ATR reflexné spektrá na nastavci DuraSampler pri počte skenov 64 a rozlíšení 4 cm<sup>-1</sup>; (2) Transmisné spektrá na mikroskopy, počet skenov 32 pri rozlíšení 4 cm<sup>-1</sup>.

Merania penetrácie do materiálu VL 20N po FNCT teste (80 °C, 4 MPa, 5% NaDBS) boli vykonané na prístroji Bruker Tensor 27 v ATR móde (diamantový kryštál) s počtom skenov 64 a rozlíšení 4 cm<sup>-1</sup>. Prítomnosť NaDBS bola stanovovaná na lomovej ploche (fibrilárna časť) a vo vnútri vzorky, cca 1 cm od lomovej plochy. Bol vykonaný tiež oplach lomovej plochy izopropanolom (IPR) a uskutočnené merania po 1, 2 a 5 minútach.

#### **4.2.4 Konfokálna mikroskopia (CLSM) – pozorovanie lomovej plochy**

Lomová plocha po FNCT teste bola študovaná na konfokálnom laserovom mikroskope Olympus LEXT OLS 3000. Na získaných snímkach bol vyhodnotený výškový profil pozorovaných lomových plôch a sledovaný charakter fibrilárnej štruktúry.

#### **4.2.5 Gelová permeačná chromatografia (GPC)**

Pomocou GPC bola určená hmotnostná priemerná  $M_w$ , číselne priemerná molekulová hmotnosť  $M_n$ , z-priemer a distribúcia molekulových hmotností MWD:

$$MWD = \frac{M_w}{M_n} \quad (17)$$

u oboch študovaných vzoriek PE: Liten VB 85 E2014-5073 a Liten VL 20N E2014-5491.

#### **4.2.6 Ťahový test – stanovenie medze klzu**

Telesá pre ťahovú skúšku boli vyrobené vyrezaním z 2 mm hrubej fólie, ktorá bola pripravená podľa normy ISO 1872-2.

Ťahový test prebiehal podľa normy ČSN EN ISO 527-3, bol zvolený typ telesa č. 5. Rýchlosť deformácie bola nastavená na 50 mm/min. Predĺženie a napätie bolo sledované bez extenzometra pri teplotách 23, 50 a 80 °C. Upínacia dĺžka skúšobných telies bola 80 mm. Zo získanej ťahovej krivky boli vyhodnotené: pomerné predĺženie na medzi klzu, napätie na medzi klzu a napätie pri 50% pomernom predĺžení. Pri všetkých podmienkach boli testované 3 vzorky každého materiálu.



## 5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 5.1 Charakterizácia materiálu

#### 5.1.1 Stanovenie medze klzu

Získané hodnoty medze klzu oboch materiálov VB 85 a VL 20N pri laboratórnej aj zvýšenej teplote, zhrnuté v Tab. 12 a Tab. 13, napovedajú o možnom rozsahu napätí, ktoré ešte nebude spôsobovať výraznú plastickú deformáciu a tvárny lom pri FNCT teste.

Tab. 12: Výsledky ťahovej skúšky materiálu VB 85 E2014-5073

Teplota (°C)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_{50}$ (MPa)
23	23,2 ± 0,2	6,5 ± 0,1	14,9 ± 0,1
50	15,9 ± 0,3	8,5 ± 0,03	11,0 ± 0,2
80	8,4 ± 0,1	10,2 ± 0,3	6,8 ± 0,3

Tab. 13: Výsledky ťahovej skúšky materiálu VL 20N E2014-5491

Teplota (°C)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (%)	$\sigma_{50}$ (MPa)
23	17,78 ± 0,23	7,02 ± 0,11	11,94 ± 0,17
50	9,46 ± 0,09	8,37 ± 0,15	6,42 ± 0,12
80	6,12 ± 0,06	30,31 ± 1,61	5,48 ± 0,11

Polyetylén Liten VB 85 sa ako vytlačovací typ zvyčajne testuje na FNCT pri podmienkach 50 °C a referenčnom napätí 9,0 MPa. Pri danej teplote má vysokú hodnotu medze klzu, až 15,9 MPa, preto je možné dosiahnuť urýchlenie testu zvýšením napätia. Naopak pri rovnakých podmienkach bola u VL 20N, trubkového materiálu, pozorovaná výrazná plastická deformácia a prakticky nedošlo k lomu. Medza klzu Litenu VL 20N je 9,46 MPa, avšak je nutné poznamenať, že ťahový test bol vykonávaný pri rýchlosti deformácie 50 mm/min – pri vyššej rýchlosti testovania je medza klzu vyššia.

#### 5.1.2 Stanovenie SCB

Obsah krátkych bočných vetví SCB bol určený z FT-IR spektra, pomocou intenzity pásu pri 1378 cm<sup>-1</sup>, podľa vzťahu:

$$SCB = 6,1557965 \cdot \frac{A(1378)}{d \cdot \rho} \quad (18)$$

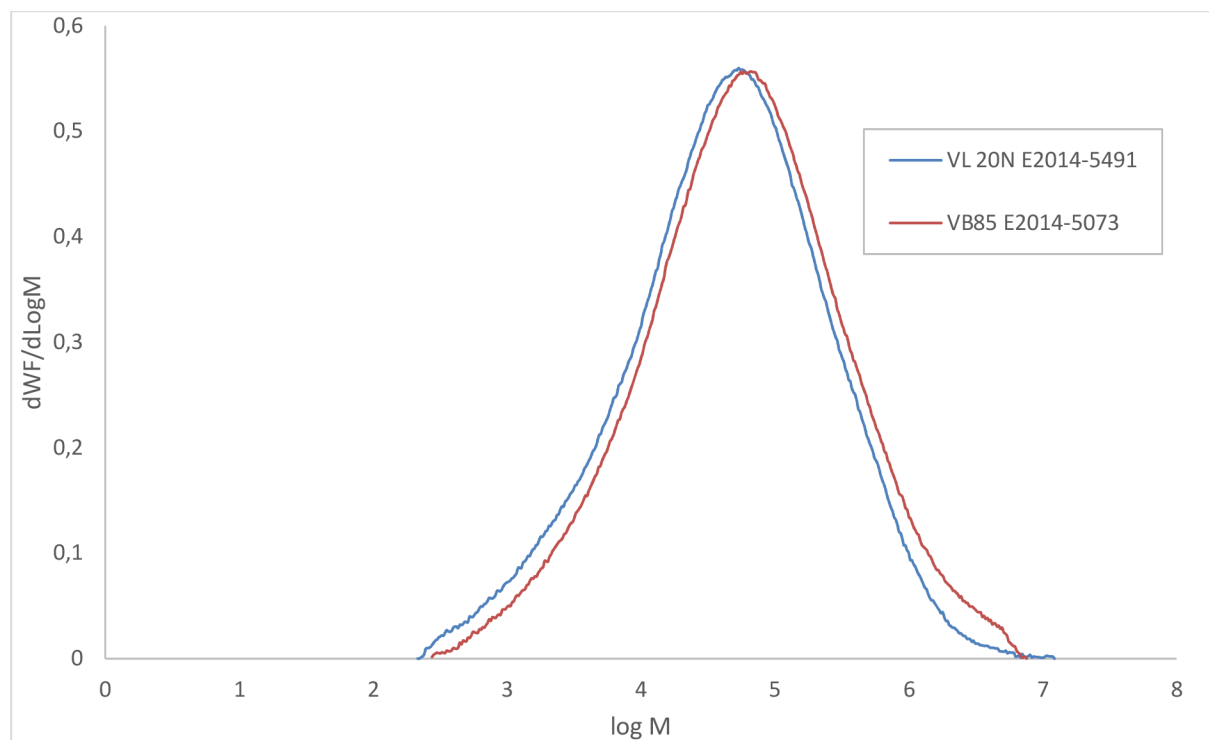
kde  $d$  a  $\rho$  je hrúbka vzorky resp. jej hustota. Výsledky stanovenia sú uvedené v Tab. 14. Obsah krátkych vetví je u PE VL 20N viac než dvojnásobný oproti VB 85, čo potvrdzuje očakávanú vyššiu odolnosť VL 20N voči SCG.

Tab. 14: Obsah krátkych vetví u študovaných materiálov

	A(1378)	d (mm)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	SCB (CH <sub>3</sub> /1000 C)
<b>VB 85</b>	0,211	0,47397	0,95	3,2
<b>VL 20N</b>	0,380	0,37966	0,95	6,5

### 5.1.3 GPC analýza

GPC analýza ukázala, že u oboch použitých materiálov sa jedná o polymér s unimodálnym rozložením molekulových hmotností, čo je zrejme z grafu na Obr. 48. Určené hodnoty  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$  a MWD sú uvedené v Tab. 15. Materiál Liten VB 85 má molekulové hmotnosti posunuté mierne k vyšším hodnotám, z čoho by sa bez ohľadu na iné parametre dalo usúdiť na vyššiu ESCR u tohto materiálu. Avšak dôležitejší je zrejme obsah SCB.



Obr. 48: Distribúcia molekulových hmotností

Tab. 15: Určené priemerné molekulové hmotnosti

	$M_n$	$M_w$	$M_z$	MWD
<b>VB85 E2014-5073</b>	13335	229200	1533500	17,23
<b>VL20N E2014-5491</b>	9459,5	163200	1218500	17,30

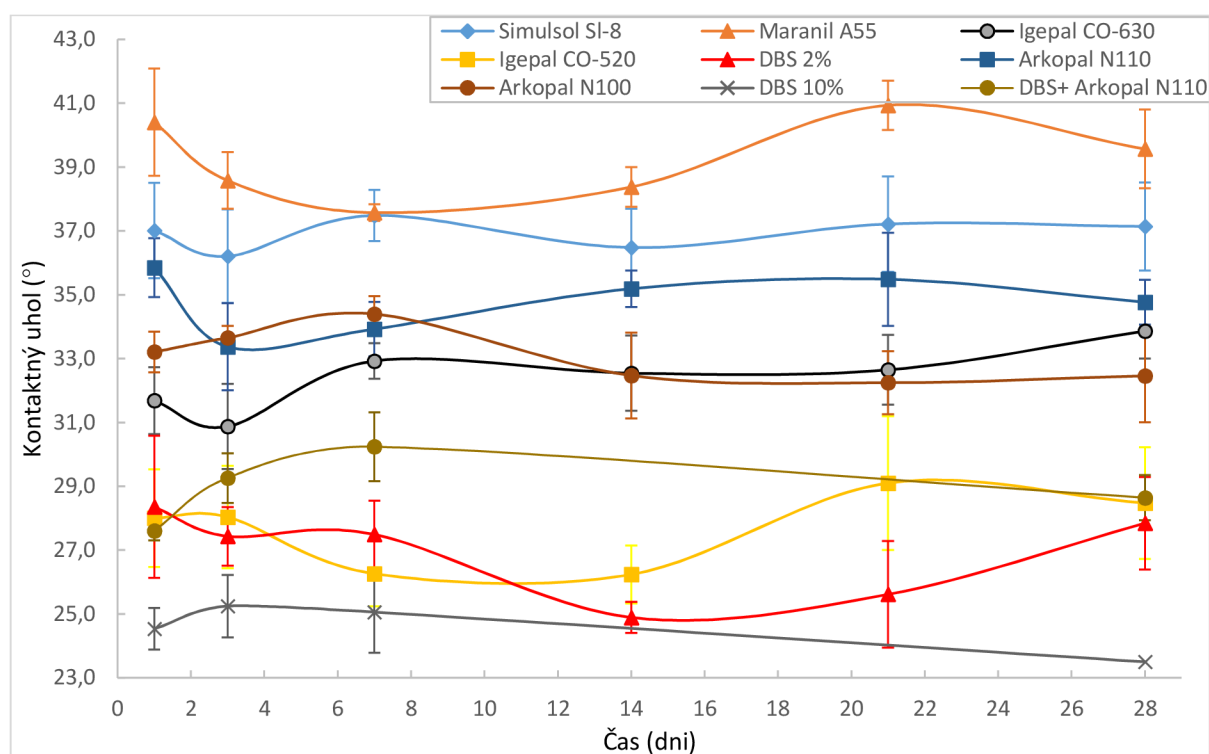
## 5.2 Charakterizácia a stabilita tenzidov

### 5.2.1 Zmäčavosť – meranie kontaktného uhlu

Vlastnosť najlepšieho zmáčania povrchu fólie PE VB 85, podľa počiatočných hodnôt kontaktného uhlu, mala spomedzi testovaných roztokov zmes NaDBS+N110, avšak vzhľadom k odchýlkam merania vykazujú nízke hodnoty kontaktného uhlu aj roztoky NaDBS, Igepal CO-520. Starnutie roztokov pri 50 °C počas 47 dní neprineslo výrazné zmeny v schopnosti tenzidov zmáčať povrch PE. Získané hodnoty a zmena kontaktného uhlu sú uvedené v Tab. 16. Výraznejšia zmena bola pozorovaná jedine u roztoku Igepalu CO-630 a Brij C10. Druhý uvedený roztok bol vylúčený z meraní pre nehomogenitu roztoku, ktorej dôvodom je zlá rozpustnosť tohto tenzidu.

Tab. 16: Hodnoty kontaktného uhlu roztokov tenzidov

Č. exp.	Tenzid	Kont. uhol začiatok (°)	Sm. odch.	Kont. uhol koniec (°)	Sm. odch.	Zmena (°)
1.	Simulsol SL8	37,0	1,5	37,1	1,4	0,1
2.	Disponil LDBS55	40,4	1,7	39,6	1,2	-0,8
3.	Igepal CO-630	31,7	1,1	33,9	0,9	2,2
4.	Igepal CO-520	28,0	1,5	28,5	1,8	0,5
5.	NaDBS 2 %	28,4	2,2	27,8	1,5	-0,5
6.	NaDBS 10 %	24,5	0,7	23,5	0,5	-1,0
7.	Arkopal N110	35,9	0,9	34,8	0,7	-1,1
8.	Arkopal N100	33,2	0,6	32,5	1,5	-0,7
9.	NaDBS+Arkopal N110	27,6	0,3	28,6	0,7	1,0
10.	Benzalkoniumchlorid	45,4	0,7	45,0	0,6	-0,4
11.	Brij C10	45,9	-	49,7	-	3,8



Obr. 49: Priebeh zmeny kontaktného uhlu počas 28 dní

Priebeh zmeny kontaktného uhlu roztokov tenzidov s polyetylénovým podkladom počas starnutia pri 50 °C po dobu 28 dní je uvedený na Obr. 49. Z nameraných dát nie je pozorovateľný klesajúci či stúpajúci trend. Na začiatku merania, počas 3 dní, došlo k výraznejšiemu kolísaniu hodnôt, ktoré sa v ďalších meraniach ustálili. Zrejmý je veľký rozptyl výsledkov merania, ktorý bol pravdepodobne zapríčinený rôznou drsnosťou povrchu polyetylénovej dosky.

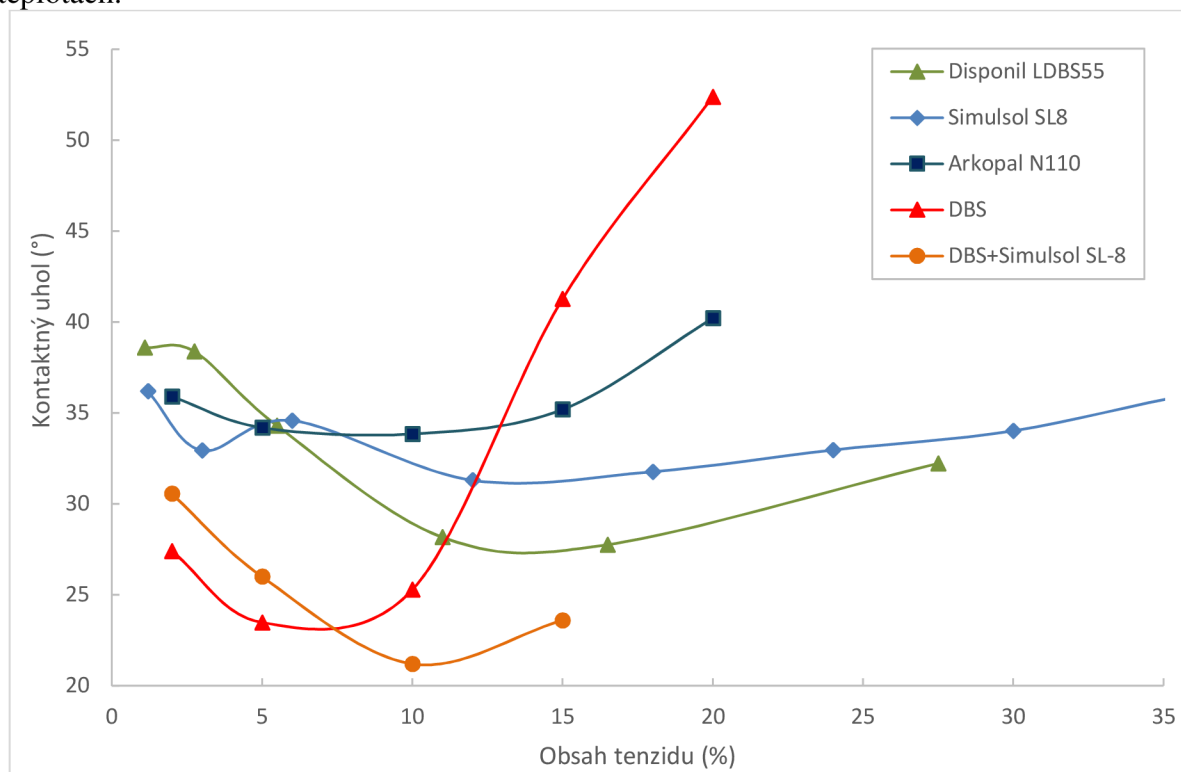
Zo získaných výsledkov bol vybraný na základe nízkeho kontaktného uhlu tenzid dodecylbenzénsulfonát sodný pre ďalšie skúmanie vplyvu na čas do lomu FNCT. Komerčný výrobok na základe NaDBS – Maranil A55 (Disponil LDBS55) bol rovnako zvolený pre ďalšie

pokračovanie. Pre svoj environmentálne „zelený“ charakter bol vybraný tiež Simulsol SL8 aj napriek nie príliš presvedčivým hodnotám kontaktného uhlu.

### 5.2.2 Koncentračná závislosť kontaktného uhlu

Meranie kontaktného uhlu u koncentračných rád vybraných tenzidov (Obr. 50) bolo použité pre určenie optimálneho zloženia aktívneho média u FNCT testu. V prípade Disponilu LDBS55 so zvyšovaním koncentrácie tenzidu klesal kontaktný uhol do približne 10-15% koncentrácie. Roztoky s vyšším obsahom vykazovali opäť vyšší kontaktný uhol. Zrejme ide o dôsledok vysokej viskozity roztoku, ktorá zabraňuje výraznejšiemu rozostieraniu na povrchu PE dosky. Prakticky u všetkých tenzidov dochádzalo nad určitou koncentráciou (cca 10 %) k vzrastu viskozity a z toho vyplývajúcejmu nárastu kontaktného uhlu. Určitý synergický efekt je viditeľný u zmesi NaDBS a Simulsolu SL8, pretože kontaktný uhol poklesol pri koncentrácii roztoku 10 % pod úroveň kontaktného uhlu samostatných tenzidov.

Z uskutočnených meraní bol pre nasledujúce testy vybraný 5,5 a 11% roztok NaDBS. Meranie kontaktného uhlu pri danej teplote FNCT testu by mohlo ukázať dôveryhodnejšie závislosti, avšak s použitým vybavením nebolo možné uskutočniť meranie pri vyšších teplotách.



Obr. 50: Závislosť kontaktného uhlu na koncentrácii roztoku tenzidu

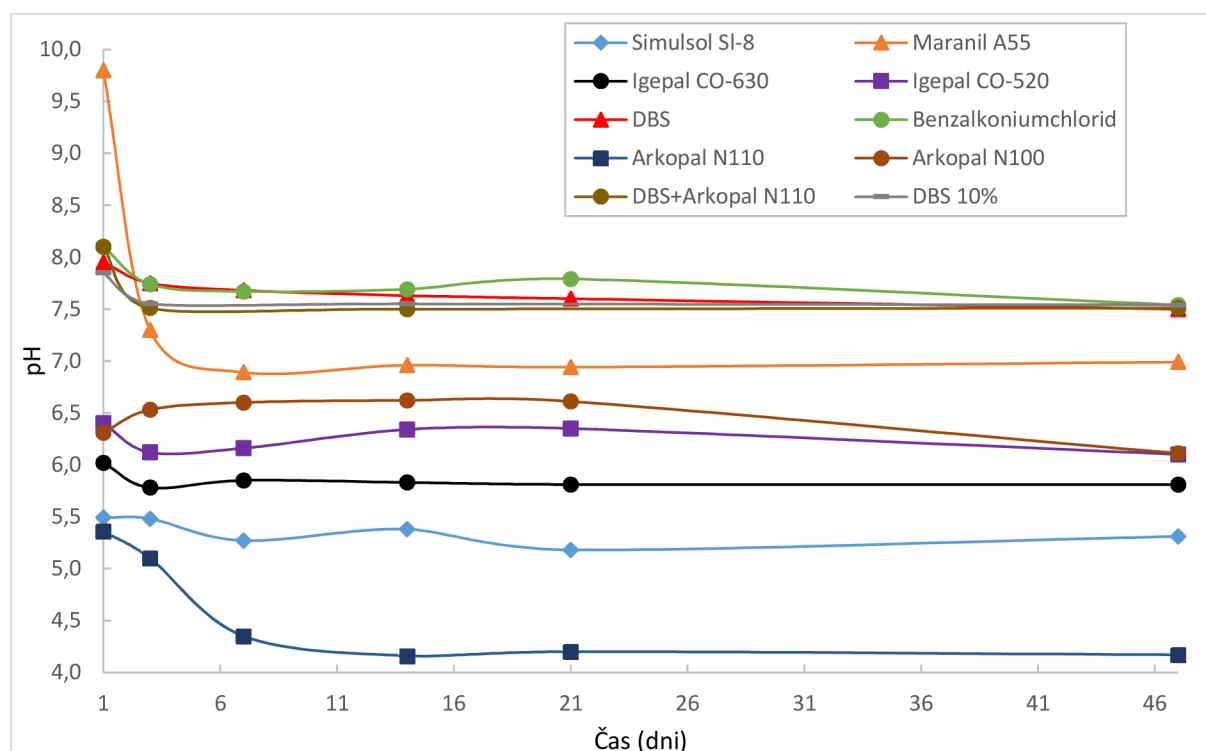
### 5.2.3 Meranie pH – starnutie tenzidov

Z určeného pH počas 47 dní bola skonštruovaná časová závislosť na Obr. 51. Zmena pH roztokov tenzidov počítaná ako rozdiel počiatkovej hodnoty a konečnej by mala odzrkadľovať prípadné prebiehajúce chemické zmeny. Ako už vyplýva z rešeršnej časti, nestále chemické látky nie sú vhodné ako aktívne činidlo, pretože tým môže dôjsť k ovplyvneniu časov FNCT testu. Hodnoty pH na začiatku a po skončení štúdia starnutia sú uvedené v Tab. 17.

Tab. 17: Hodnoty pH roztokov tensidov na začiatku a na konci doby starnutia

Tenzid	pH začiatok	pH koniec	Zmena
Simulsol SL8	5,49	5,31	-0,18
Disponil LDBS55	9,80	6,99	-2,81
Igepal CO-630	6,02	5,81	-0,21
Igepal CO-520	6,40	6,10	-0,30
NaDBS 2%	7,95	7,50	-0,45
NaDBS 10%	7,85	7,54	-0,31
Benzalkoniumchlorid	8,10	7,54	-0,56
Arkopal N110	5,36	4,23	-1,13
Arkopal N100	6,31	6,11	-0,20
N110+NaDBS	8,10	7,51	-0,59

Tenzidy Simulsol SL8, Igepal CO-630, Igepal CO-520, Dodecylbenzénsulfonát sodný (2%, 10%), Arkopal N100 vykazovali iba malú zmenu pH (<0,50). Naopak veľká zmena, nad 0,50, bola pozorovaná u komerčnej vzorky Disponil LDBS55 (Maranil A55), benzalkonium chloridu, Arkopalu N110 a zmesi Arkopal N110+NaDBS.



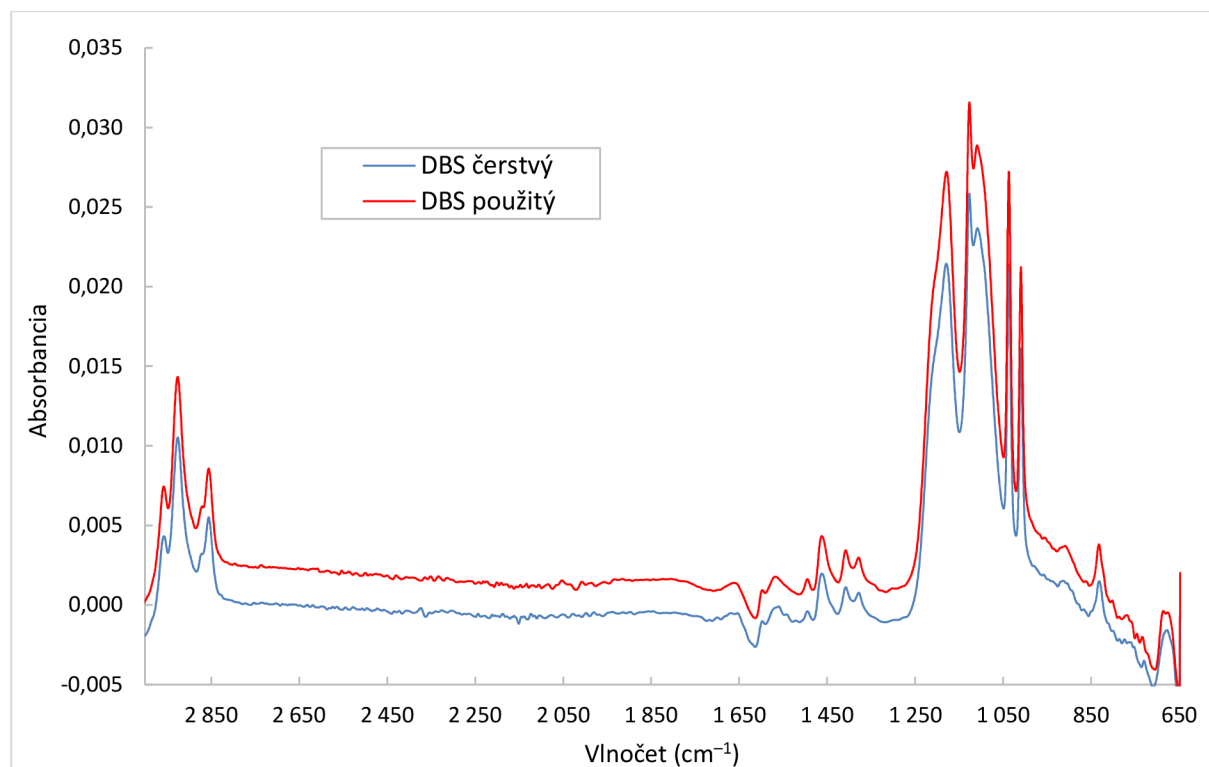
Obr. 51: Vývoj pH roztokov tensidov počas 47 dní

V neposlednej rade, kyslé prostredie, ktoré vytvárajú niektoré tensidy (Arkopal N110, Simulsol SL8) je z pohľadu korózie oceľového zariadenia agresívnejšie než slabo alkalické prostredie NaDBS.

#### 5.2.4 FT-IR analýza tensidov

Infračervená spektrometria mala odhaliť rozkladné produkty alebo prípadné zmeny chemickej povahy molekuly tensidov: NaDBS, Arkopal N110 a Simulsol SL8. U použitého

(starnutého) a čerstvého roztoku tenzidu NaDBS nebola preukázaná pomocou FT-IR žiadna zmena (viď. Obr. 52), spektrá sú prakticky totožné. V priebehu testovania pri 50 °C počas cca 300 h nedochádza k chemickej degradácii. V molekule NaDBS sa nenachádza –OH skupina, ako v prípade ostatných dvoch tenzidov, ktorá by mohla byť oxidovaná a tým potenciálne meniť vplyv na urýchlenie FNCT testu. Zdroj [73] uvádza polčas rozpadu molekuly alkylbenzénsulfonátu v bázičkom prostredí na stovky až tisíce rokov pri teplote 204 °C. V Tab. 18 sa nachádzajú absorpčné pásy analyzovanej látky spolu s tabuľkovými hodnotami.



Obr. 52: Stabilita roztoku NaDBS

Tab. 18: Absorpčné pásy dodecylbenzénsulfonátu sodného

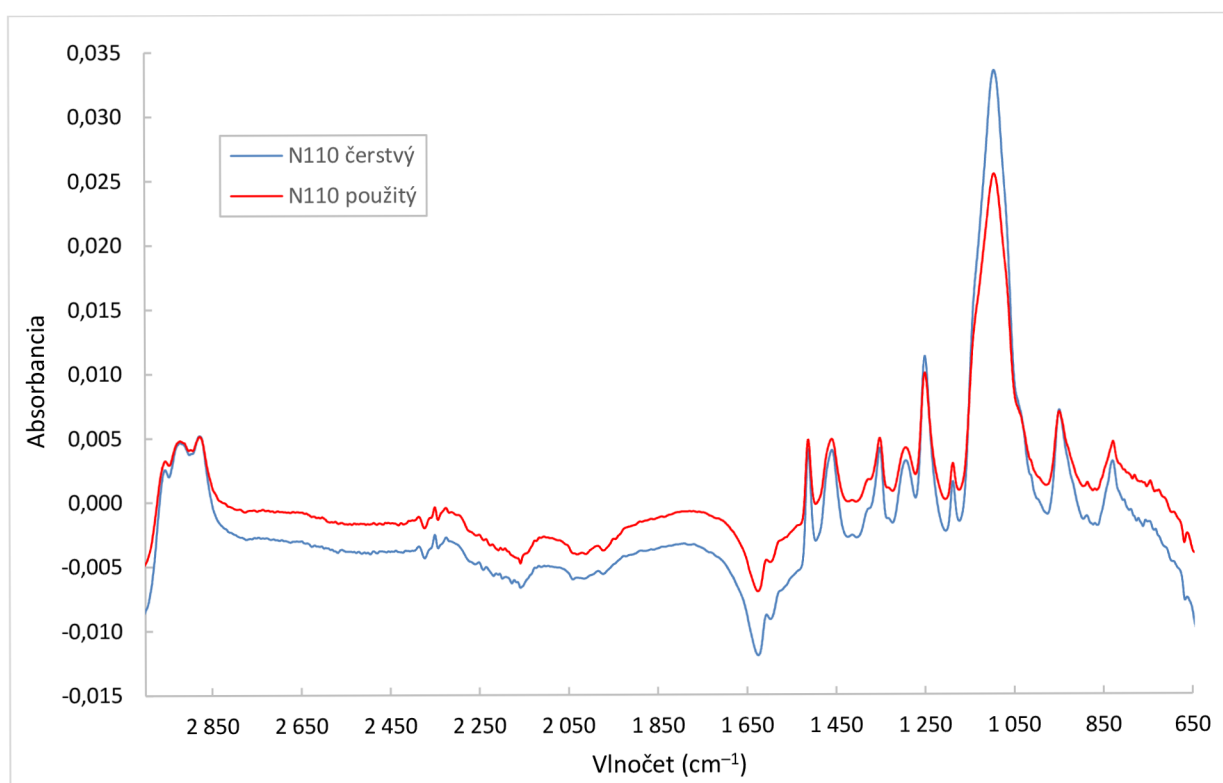
Abs. pás (cm <sup>-1</sup> )	Funkčná skupina	Tab. hodnota (cm <sup>-1</sup> )	Ďalší charakt. pás (cm <sup>-1</sup> )
675	C–S	630-790	
832,5	1,4-disubstituovaný aromatický systém	810±20	
1037	S=O (sulfoxid)	1030-1070	
1126	C–C	600-1300	
1179	S=O (sulfonát)	1168-1195	1372-1335
1462	C–H	1465	2840-3000

Absorpčné spektrum namerané s pozadím destilovanej vody pre odstránenie jej pásov je uvedené na Obr. 53. V absorpčnom spektre Arkopal N110, po korekcii základnej čiary (Obr. 54), je viditeľný výrazný rozdiel v intenzite píku pri 1745 cm<sup>-1</sup>, ktorý prislúcha karboxylovej skupine C=O pochádzajúcej z karboxylovej kyseliny. Starnutý roztok tenzidu Arkopal N110 vykazuje vyššiu intenzitu tohto širokého pásu, čo naznačuje vyššiu mieru oxidácie molekuly tenzidu než u čerstvého roztoku. Oxidácia na karboxylovú kyselinu by potvrdzovala pokles pH

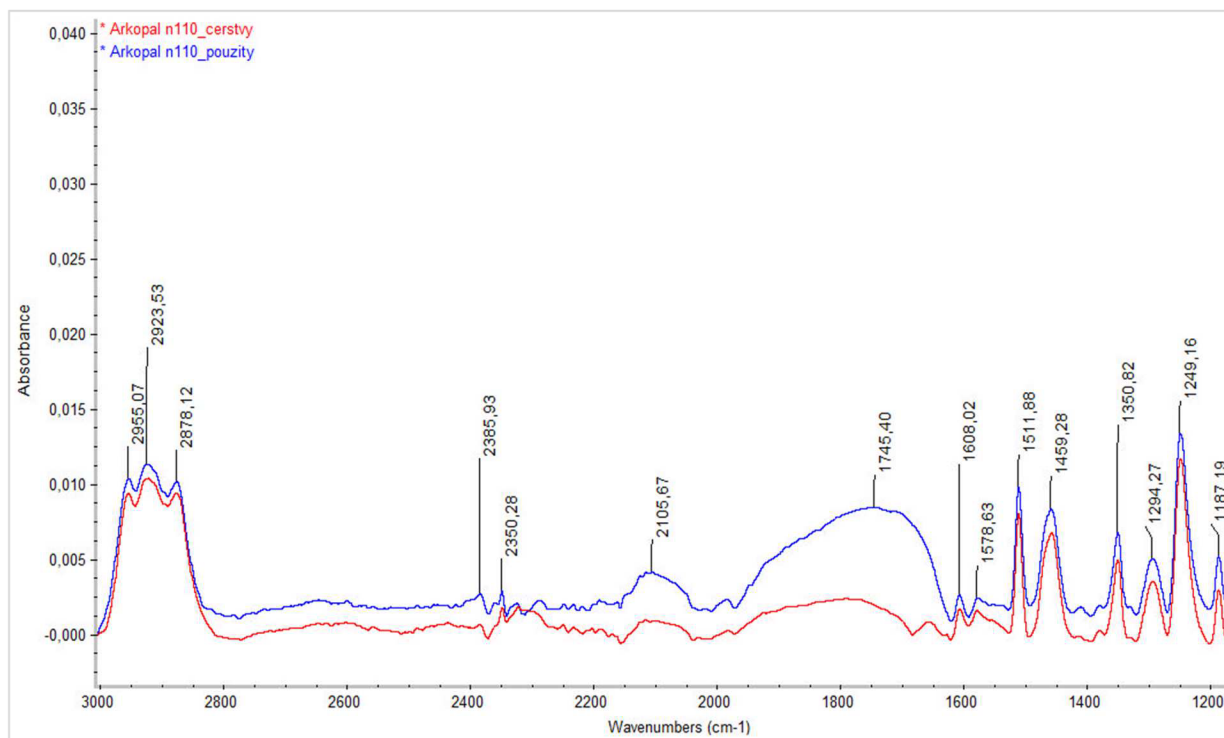
roztoku Arkopalu N110 pozorovaný pri starnutí (kap. 5.2.3). Ostatné absorpčné pásy Arkopalu N110 sú uvedené v Tab. 19.

Tab. 19: Absorpčné pásy Arkopalu N110

Abs. pás (cm <sup>-1</sup> )	Funkčná skupina	Tab. hodnota (cm <sup>-1</sup> )	Ďalší charakt. pás (cm <sup>-1</sup> )
828	1,4-disubstituovaný aromatický systém	810±20	
1126	C–C	600-1300	
1188	C–O (alifatický éter)	1085-1150	
1351	O–H (alkohol)	1330-1420	
1459	C–H	1465	2840-3000
1745	C=O (karboxyl)	1720-1460	

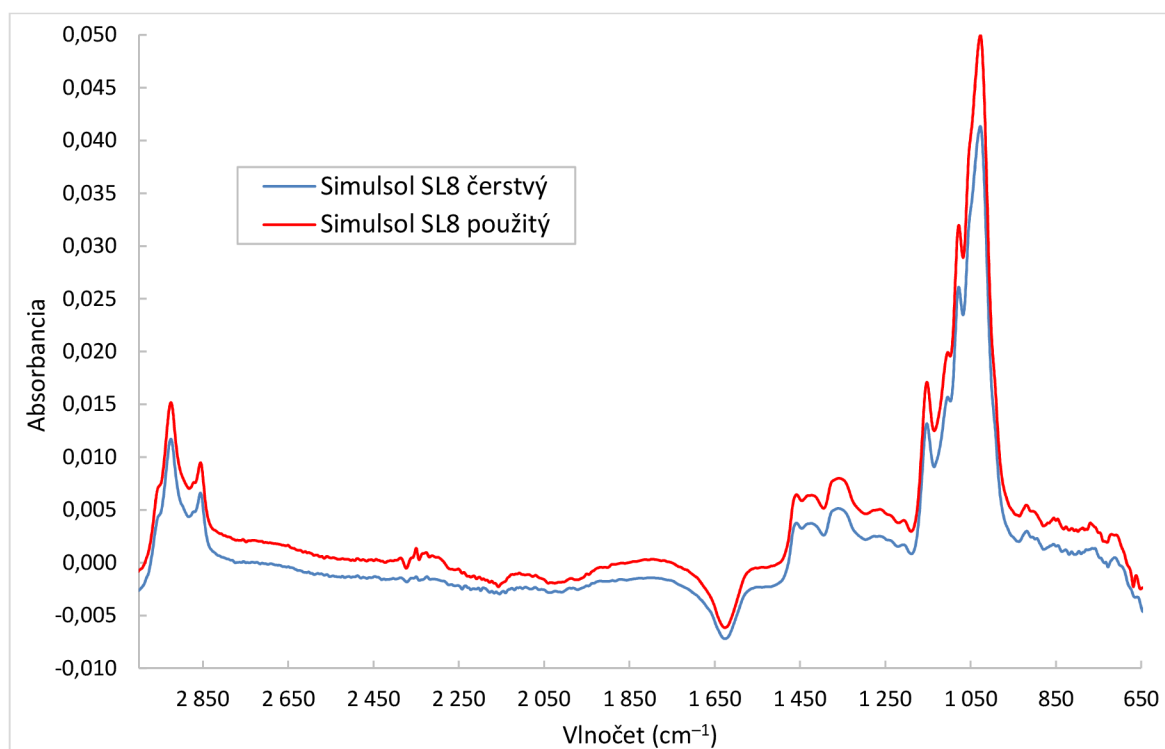


Obr. 53: FT-IR spektrum čerstvého a starnutého roztoku Arkopalu N110



Obr. 54: Spektrum Arkopalu N110 po korekcii základnej čiary

Rovnako dochádza k oxidácii hydroxylových skupín aj u tenzidu Simulsol SL8. Infračervené spektrum čerstvého a použitého roztoku s pozadím destilovanej vody je uvedené na Obr. 55. Široký pík viditeľný pri frekvencii  $1729\text{ cm}^{-1}$  v spektre po korekcii základnej čiary (Obr. 56) má mierne vyššiu intenzitu u použitého roztoku, čo rovnako ako u Arkopalu N110 nasvedčuje na oxidáciu  $\text{-OH}$  skupín. Ostatné absorpčné pásy Simulsolu SL8 sú uvedené v Tab. 20.

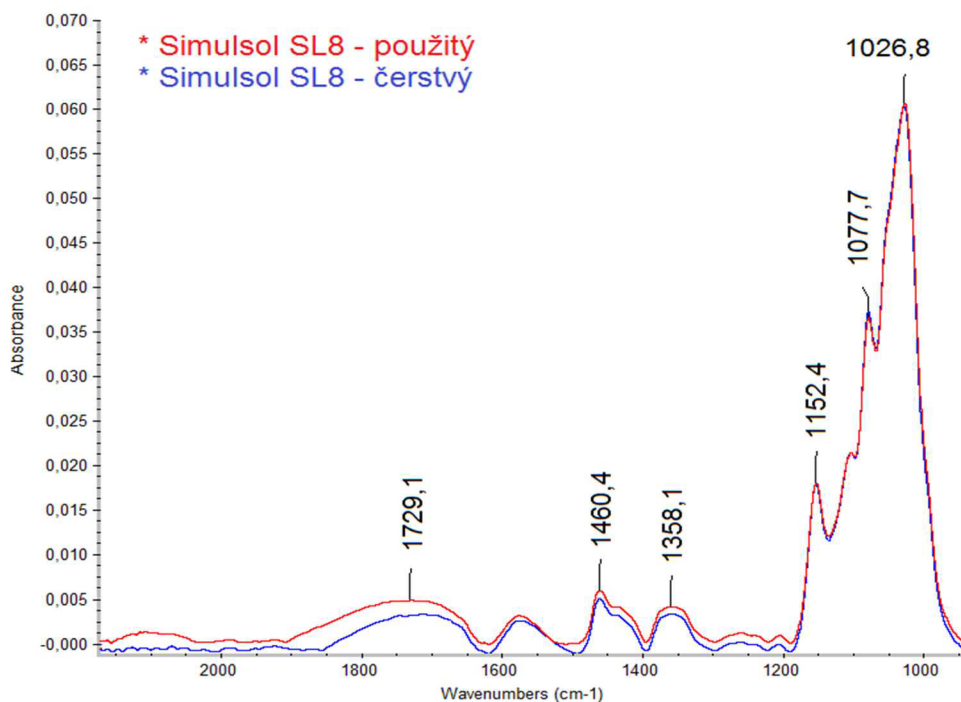


Obr. 55: FT-IR spektrum čerstvého a starutého roztoku Simulsolu SL8



Tab. 20: Absorpčné pásy Simulsolu SL8

Abs. pás (cm <sup>-1</sup> )	Funkčná skupina	Tab. hodnota (cm <sup>-1</sup> )	Ďalší charakt. pás (cm <sup>-1</sup> )
1026	C–O (alkoxy)	1000-1260	
1078	C–O (primárny alkohol)	1050-1085	
1152	C–O (alifatický éter)	1085-1150	
1358	O–H (alkohol)	1330-1420	
1460	C–H	1465	2840-3000
1729	C=O (karboxyl)	1720-1460	



Obr. 56: Spektrum Simulsolu SL8 po korekcii základnej čiary

### 5.3 Full notch creep test (FNCT)

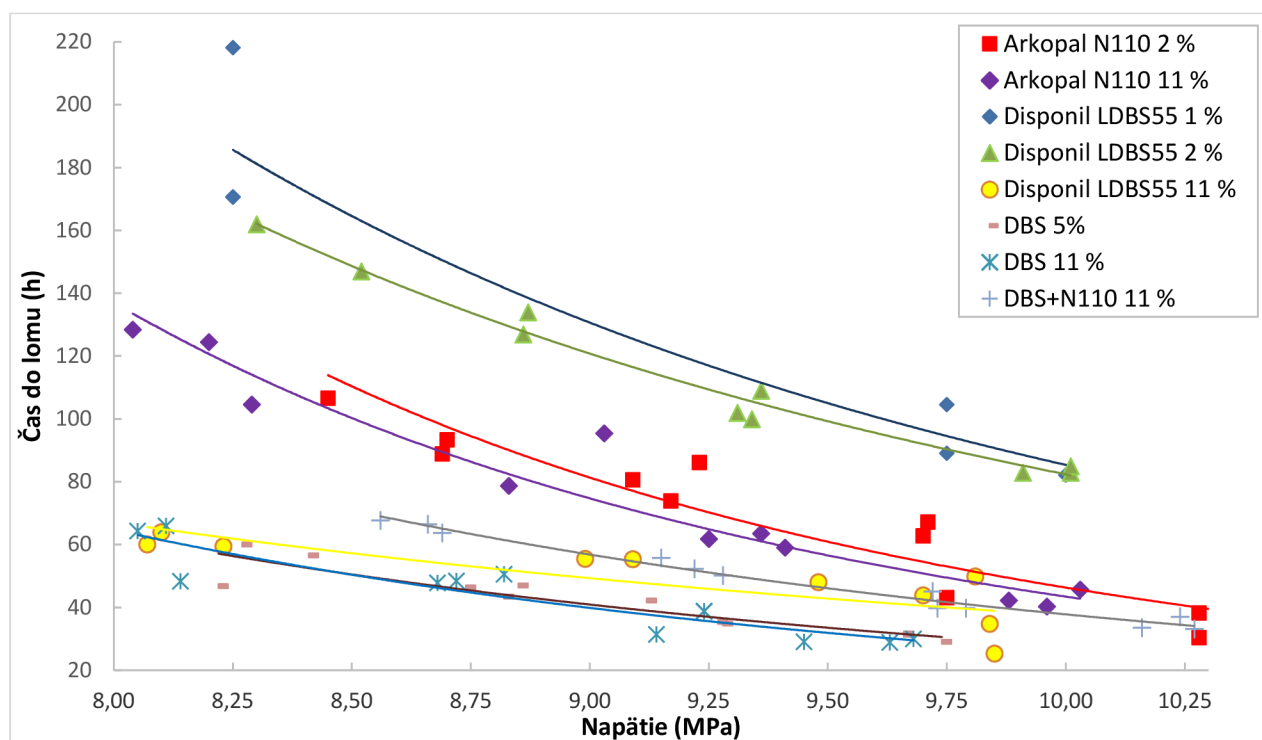
Získané hodnoty časov do lomu pri referenčnom napätí 9 MPa boli určené pomocou mocninatej regresie v programe Microsoft Excel 2013. Vypočítané časy, konštanty  $C$ ,  $n$ , koeficient korelácie  $R^2$  a konfidenčné limity  $Q_{95-}$  a  $Q_{95+}$  sú uvedené v Tab. 21. Všetky namerané FNCT krivky – závislosť času do lomu na skutočnom napätí – sú uvedené na Obr. 57. Položky, pri ktorých je uvedený len čas do lomu boli merané v skrátenej režime – iba pri jednom, referenčnom, napätí.

Najvýraznejší urýchľujúci vplyv na FNCT test mal tenzid dodecylbenzénsulfonát sodný (NaDBS). Oproti referenčnej hodnote času do lomu v prostredí 2 % Arkopalu N110 došlo pri rovnakých podmienkach testu (teplota, napätie) v prostredí 5% NaDBS k viac než 2-násobnému urýchleniu.

Test FNCT vykazuje odchýlku od 3 až do takmer 19 %, ktorá však zrejme nesúvisí s voľbou testovacieho média ale je zapríčinená viacerými faktormi, od odchýlky spôsobenej priamo materiálom až po manipuláciu so vzorkami pri zostavovaní aparatury. Na druhej strane, roztoky tenzidov znižujúce časy lomu pod 60 h, pri referenčnom napätí, vykazovali nižšiu odchýlku, cca 4 až 8 %.

Tab. 21: Výsledné časy do lomu pre jednotlivé tenzidy

Č. exp.	Tenzid	FNCT (h)	Q95- (h)	Q95+ (h)	C	n	R <sup>2</sup>
1.	Arkopal N110 2%	81,4	71,9	92,2	$1,02 \cdot 10^7$	-5,3443	0,8590
2.	Arkopal N110 11%	83,3	70,1	98,9	$1,69 \cdot 10^7$	-5,5609	0,7935
3.	Disponil LDBS55 1 %	130,6	-	-	$9,34 \cdot 10^5$	-4,0390	0,9320
4.	Disponil LDBS55 2 %	120,9	117,3	124,5	$3,53 \cdot 10^5$	-3,6329	0,9789
5.	Disponil LDBS55 11%	49,0	43,0	51,0	$1,54 \cdot 10^4$	-2,6134	0,5743
6.	Disponil LDBS55 50 %	26,3	-	-	-	-	-
7.	NaDBS 5 %	40,9	38,8	43,2	$1,33 \cdot 10^5$	-3,6820	0,8862
8.	NaDBS 11 %	39,8	36,8	43,1	$3,37 \cdot 10^5$	-4,1150	0,8516
9.	NaDBS + N110 11%	56,8	54,8	59,0	$2,82 \cdot 10^5$	-3,8730	0,9724
10.	Simulsol SL8 11%	126,1	-	-	-	-	-
11.	NaDBS + Simulsol SL8 11 %	34,4	-	-	-	-	-



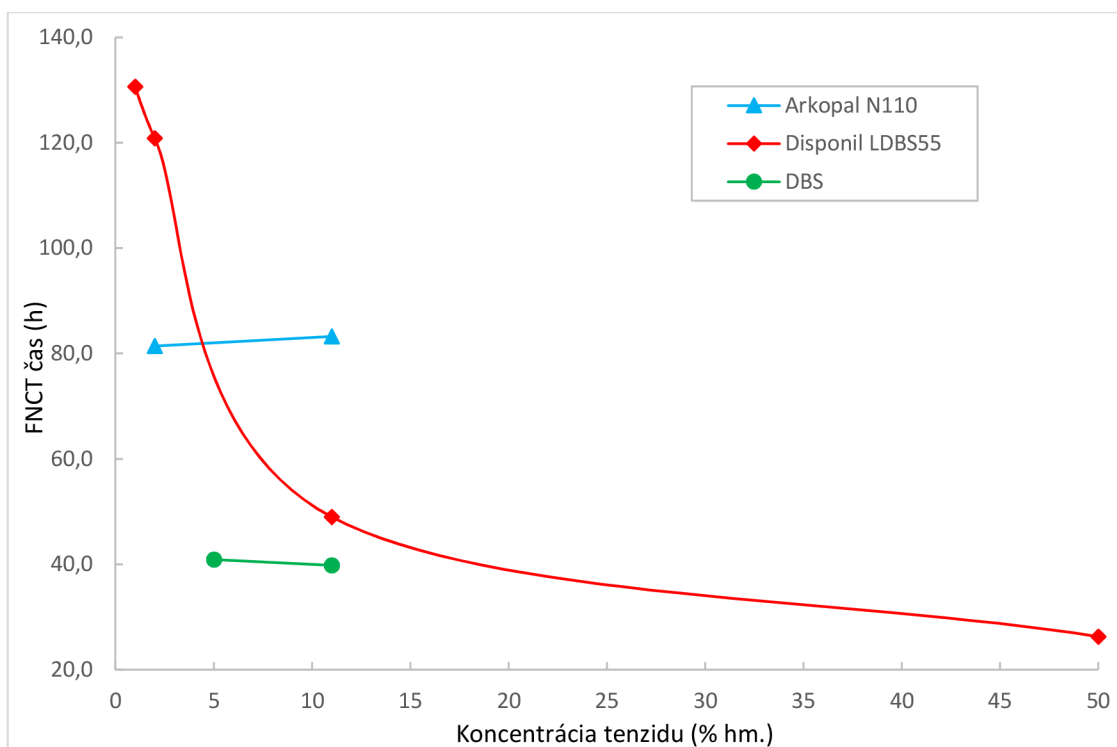
Obr. 57: Súhrn všetkých nameraných FNCT kriviek

Pri testovaní materiálu VL 20N s geometriou skúšobného telesa 90×6×6 mm, teplote 50 °C a referenčnom napätí 9,0 MPa nedochádzalo ku krehkému lomu ale tiahnutiu materiálu, ktoré nebolo nasledované lomom. Ako už z charakterizačných testov materiálu vyplýva, VL 20N je odolnejší voči šíreniu krehkého lomu – má vyšší obsah SCB, nižšiu medzu šmyku. Spomínaná geometria je pre tento materiál podľa normy ISO 16770 vyhovujúca, avšak v skutočnosti je stanovenie ESCR týmto spôsobom nemožné. Matematický výpočet intenzity napätie pre FNCT – štvorcovú geometriu skúšobných telies nie je dostupný v literatúre. Výpočet je dostupný pre teleso kruhového prierezu. Výpočtom podľa vzťahu (6) je  $K_I$  tesne po zaťažení pre FNCT geometriu C (90×6×6 mm) rovné  $0,63 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ , pričom pri geometrii B (100×10×10 mm) a napätí 4 MPa je  $K_I = 0,36 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ . Nižší napäťový stav uprednostňuje zlyhanie materiálu v krehkom zmysle pomalým šírením trhliny.

Efekt zmesi NaDBS a Simulsolu SL8 na čas FNCT potvrdzuje synergické pôsobenie týchto tenzidov naznačené v kapitole 5.2.2. Oproti 11% roztoku NaDBS bol pokles času FNCT z 39,8 h na 34,4 h (~13.5 %). U zmesi NaDBS a Simulsol SL8 nebola experimentálne vyhodnotená štatistická odchýlka, preto je potrebné k vyvodenému záveru pristupovať opatrne.

### 5.3.1 Vplyv koncentrácie tenzidu na čas FNCT

Časy do lomu pre jednotlivé tenzidy vykazovali rôzne závislosti s koncentráciou zobrazené na Obr. 58. Zatiaľ čo u Arkopal N110 a NaDBS sa časy do lomu v rozmedzí koncentrácií 2-11 % hm. nemenili, u Disponilu LDBS55 došlo k výraznému poklesu času do lomu pri zvýšení koncentrácie nad 2 %. Čas do lomu bol v tomto prípade redukovaný zo 130,6 h na 26,3 h pri zvýšení koncentrácie z 2 % na 50 %.



Obr. 58: Závislosť času do lomu FNCT na koncentrácii tenzidu

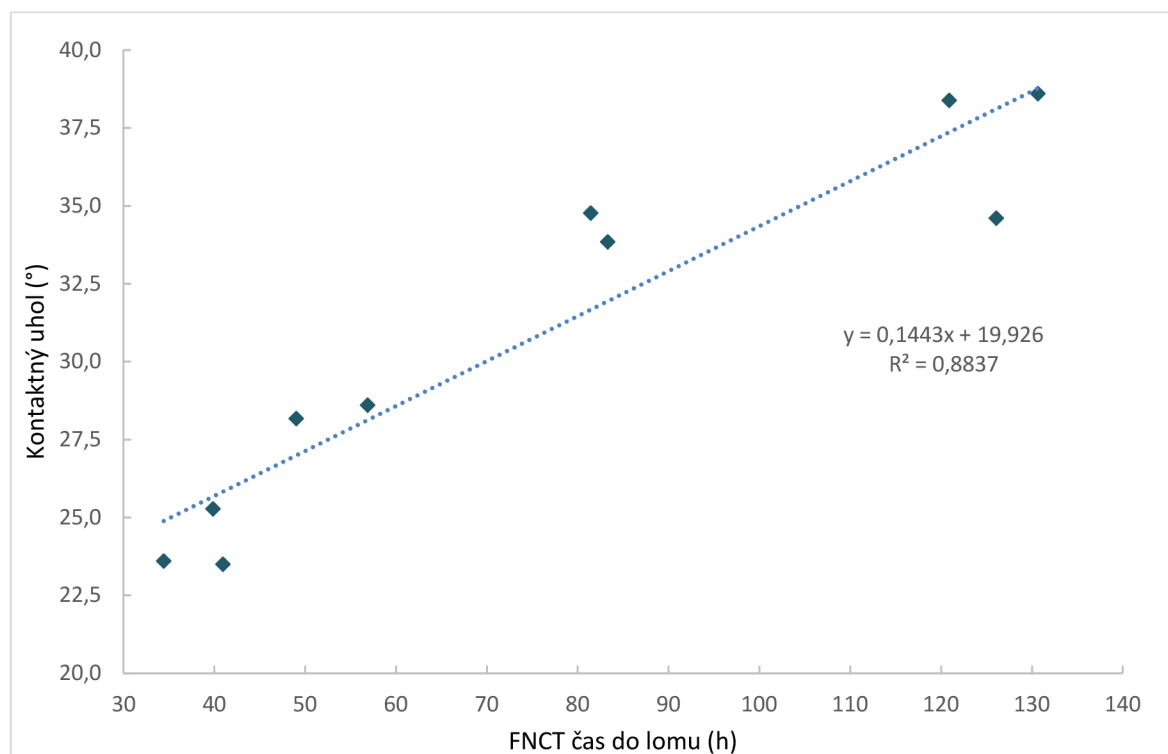
Najvýraznejší pokles času lomu je pozorovaný v rozmedzí koncentrácií 2-11 %. Vysoká koncentrácia zmesi Disponilu LDBS55 priniesla aj napriek svojej značnej viskozite najnižší dosiahnutý čas do lomu.

V podstate konštantný čas do lomu pre Arkopal N110 a NaDBS je v pozorovanom koncentračnom rozmedzí v zhode s rešeršnými údajmi. Čas do lomu príliš nelíšiaci sa v okolí použitej koncentrácie môže byť výhodou z pohľadu nižšieho rozptylu časov, ktorý by pramenil z výraznejšej koncentračnej závislosti.

### 5.3.2 Vplyv zmáčavosti tenzidu na čas FNCT

Zmáčavosť povrchu polyetylénu reprezentovaná hodnotou kontaktného uhlu je závislá od koncentrácie povrchovo aktívnej látky, jej chemickej povahy a viskozity roztoku. Bola preukázaná lineárna závislosť medzi hodnotou kontaktného uhlu a časom do lomu určeného FNCT testom. Koeficient korelácie tejto závislosti  $R^2 = 0,8837$ , čo nasvedčuje úzkemu vzťahu

medzi danými veličinami. Roztok tenzidu s výraznejšou schopnosťou zmáččať povrch PE vykazoval nižšie časy do lomu, ako je možné vyčítať z grafu na Obr. 59.



Obr. 59: Korelácia kontaktného uhlu s časom do lomu

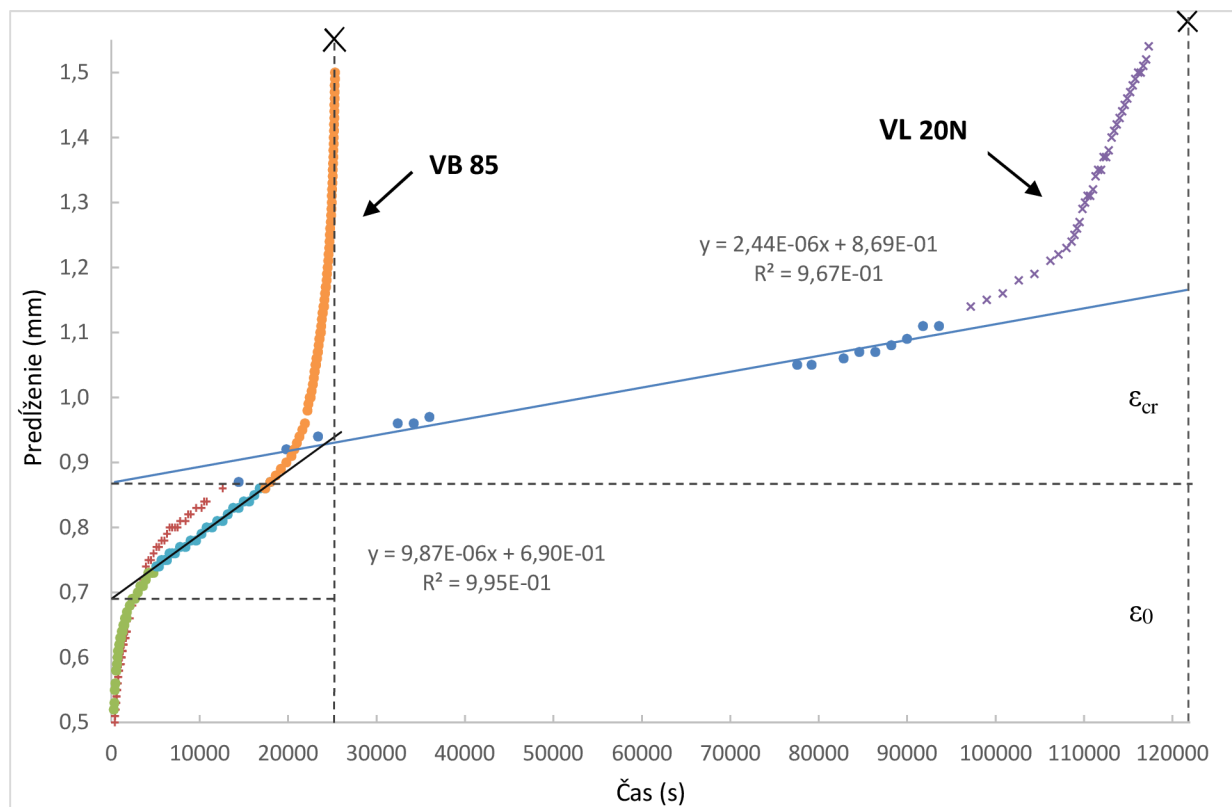
### 5.3.3 FNCT – kinetický mód

Vzhľad kriviek získaných meraním predĺženia PE materiálov VB 85 a VL 20N, na Obr. 60, pri napätí 4 MPa a teplote 80 °C v prostredí NaDBS má sigmoidný tvar typický pre creepovú deformáciu. Je jasne rozoznateľná primárna, sekundárna a terciárna fáza deformácie v creepovom zaťažení. U oboch prípadoch materiálov, VB85 i VL 20N, je preto predpokladané, že zlyhanie vzorky prebieha mechanizmom rozpletania tie molekúl z fibríl. Deformácia tečením nastáva pravdepodobne iba v materiáli v oblasti vrubu, kde je koncentrované maximálne napätie. Vzniknutá deformácia spôsobí počiatočný lom fibríl – iniciáciu trhliny v terciárnej časti creepovej krivky [67]. Trhlina sa ďalej šíri mechanizmom SCG. Čas iniciácie trhliny má súvis s časom kompletného lomu. V prostredí dodecylbenzénsulfonátu sodného nedochádza v porovnaní s typickým prostredím roztoku Arkopalu N110 k zmene priebehu deformácie, ktorá konečne vedie k lomu.

Časy do lomu pre HDPE VB 85 a VL 20N, uvedené v Tab. 22, nasvedčujú na výrazné zrýchlenie iniciácie trhliny a tým pádom aj celkového lomu spôsobené 5% roztokom NaDBS. Oproti typickému prostrediu 2% Arkopalu N110, ktorý je výhradne používaný v laboratóriách PIB-u ako médium urýchľujúce krehký lom, spôsobil NaDBS po prepočítaní času lomu na referenčné napätie 4 MPa, takmer 12,5-násobné zrýchlenie lomu v prípade VL 20N. U SCG menej odolného materiálu VB 85 bolo pozorované urýchlenie takmer 8,5-krát. Táto skutočnosť je pripisovaná unikátnym vlastnostiam tenzidu NaDBS ako je jeho schopnosť zmáččať PE či relatívne nižšia molekulová hmotnosť, ktorá sa uplatní pri zvýšenej difúzii vo vytvárajúcej sa fibrilárnej štruktúre v okolí trhliny.

Tab. 22: Výsledky získané z klasickej a experimentálnej FNCT stanice

Materiál	Tenzid	FNCT Arkopal N110 2 % (h)	FNCT NaDBS 5 % (h)
HDPE VB 85		61,0 ± 4,4	7,2 ± 0,2
HDPE VL 20N		400,6 ± 45,5	32,3 ± 0,5



Obr. 60: Priebeh FNCT testu – závislosť predĺženia na čase

Keďže intenzita napätia pri geometrii vzoriek 10×10×100 mm s 1,6 mm vrubom a napätí 4 MPa je nižšia než pri geometrii 6×6×90 mm s 1 mm vrubom a napätí 9 MPa, je možné predpokladať, že za výrazným skrátením času lomu stojí zvýšenie teploty z 50 °C na 80 °C.

Spojovacie „tie“ molekuly spájajúce susedné kryštalinity behom testu pri konštantnom zaťažení prenášajú napätie v deformovanom materiáli. U menej odolných materiálov sú tie molekuly vystavené vyššiemu zaťaženiu, ktoré spôsobuje vyššiu creepovú rýchlosť:

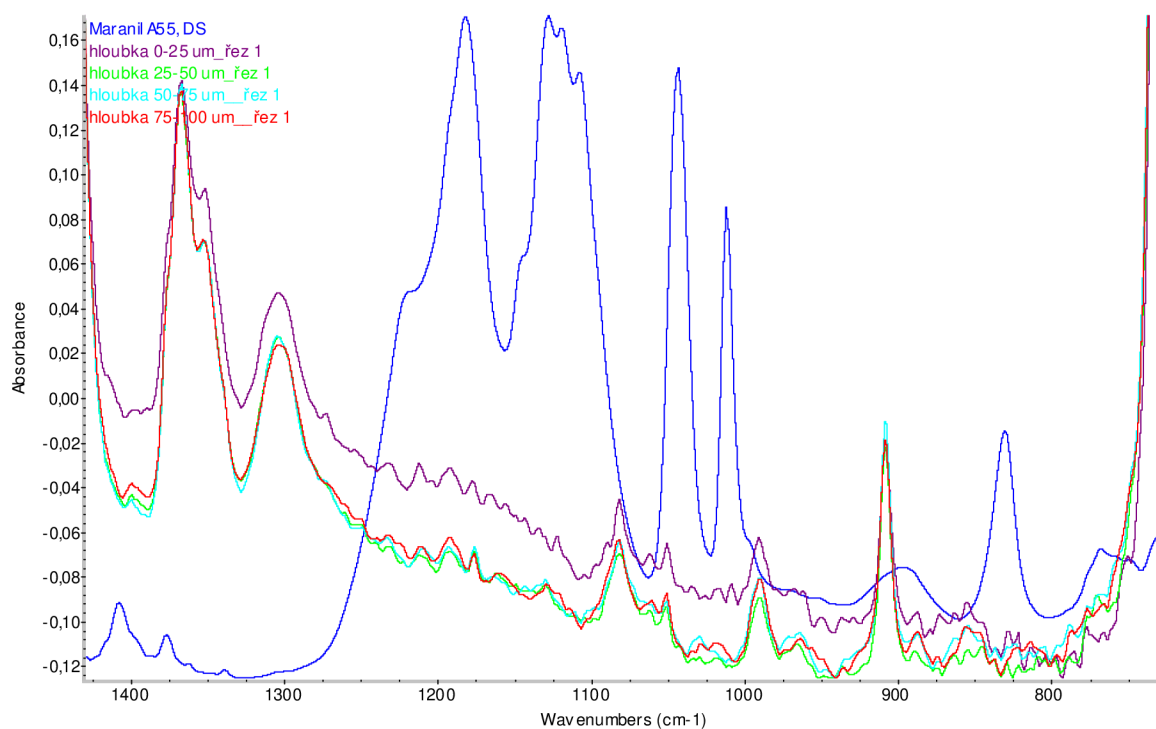
$$\dot{\varepsilon}_{cr} = \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (19)$$

v sekundárnej oblasti konštantnej creepovej rýchlosti, ako bolo ukázané v práci [41]. Rovnaká závislosť bola pozorovaná pri kinetickom meraní FNCT (Obr. 60). Vzťah (19) pre ustálenú creepovú rýchlosť predstavuje v podstate smernicu lineárnej závislosti predĺženia v čase. Voči SCG menej odolný materiál VB85 vykazoval viac než 4-násobne vyššiu konštantnú creepovú rýchlosť oproti odolnejšiemu VL 20N. Približne v rovnakom pomere boli určené tiež časy zlyhania oboch materiálov pri rovnakých podmienkach.

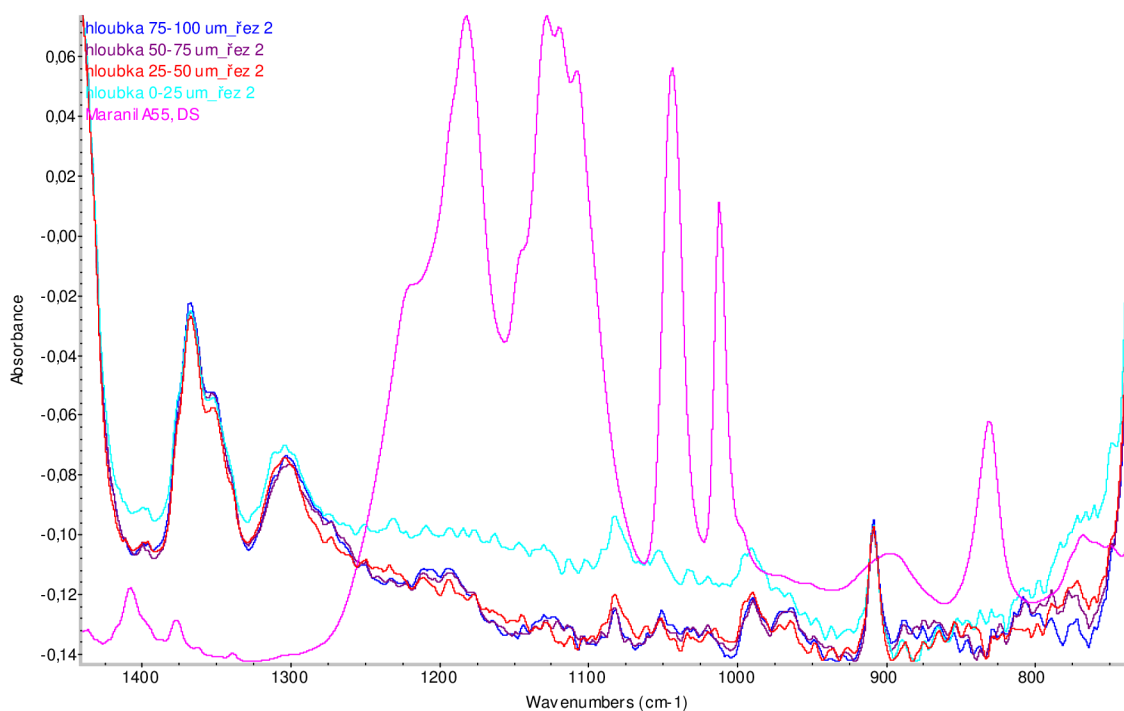
Idea kinetického módu FNCT bola použitá na podnet predikcie času materiálu do lomu z priebehu nameranej krivky. Na predpovedanie pomerne dlhodobého procesu neboli namerané dáta pre dostatočne široký súbor materiálov.

## 5.4 Štúdium penetrácie tenzidov pri FNCT teste

K vysvetleniu diametrálne odlišných výsledkov FNCT časov pre radu vyskúšaných tenzidov bolo pristupované pomocou analýzy penetrácie tenzidu do skúšobného telesa počas testu. Pri teste je skúšobné teleso zaťažované a podľa teórie by mala prebiehať absorpcia kvapalného média do materiálu v oblasti fibríl. Transmisné spektrá z FT-IR analýzy materiálu VB 85 podrobeného testu v 2% Maranile A55 pri teplote 50 °C a napätí 9,25 MPa, sú uvedené na Obr. 61 a Obr. 62. Rez 1 a rovnako aj rez 2 boli z vnútra vzorky. Vykonaná analýza nevykazuje prítomnosť sledovanej látky – pri daných podmienkach a čase cca 100 h nedochádza k absorpcii.

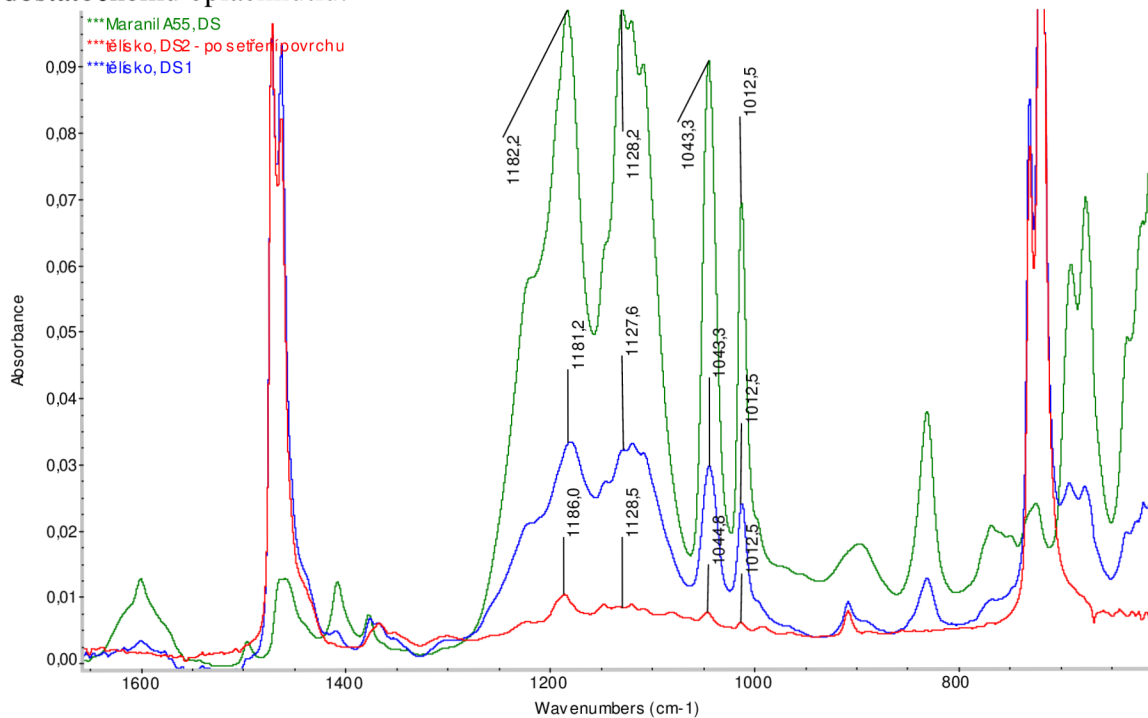


Obr. 61: FT-IR analýza penetrácie Maranilu A55 (Disponil LDBS55) – rez 1



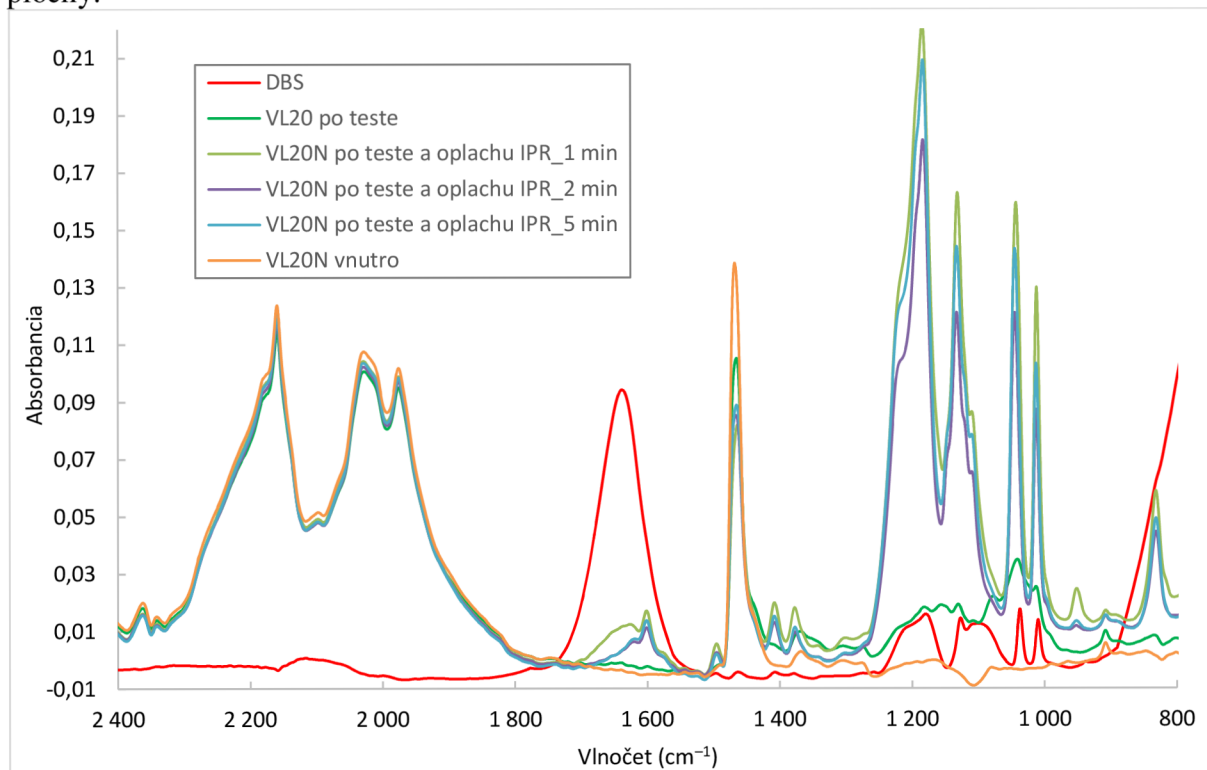
Obr. 62: FT-IR analýza penetrácie Maranilu A55 (Disponil LDBS55) – rez 2

V ATR odrazovom spektre (Obr. 63) boli pozorované absorpčné pásy Maranilu A55 na vzorke z povrchu telesa. Avšak intenzita týchto pásov bola po opláchnutí povrchu ethanolom minimálna. Zvyšky tenzidu mohli byť prítomné v neabsorbovanom stave kvôli predošlému nedostatočnému opláchnutiu.



Obr. 63: ATR odrazové spektrá, penetrácia Maranilu A55 – analýza povrchu

FT-IR analýza penetrácie NaDBS do materiálu VL 20N počas FNCT testu pri teplote 80 °C a napätí 4 MPa (Obr. 64) preukázala určitý obsah absorbovaného tenzidu na povrchu lomovej plochy.

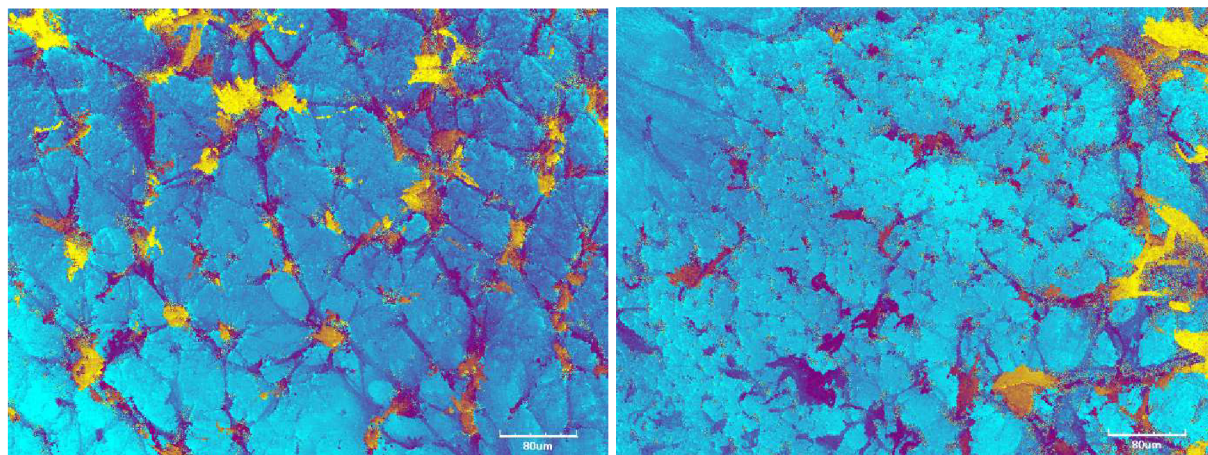


Obr. 64: Penetrácia NaDBS, lomová plocha a vnútro vzorky (FNCT: 80 °C, 4 MPa, čas 32,2 h)

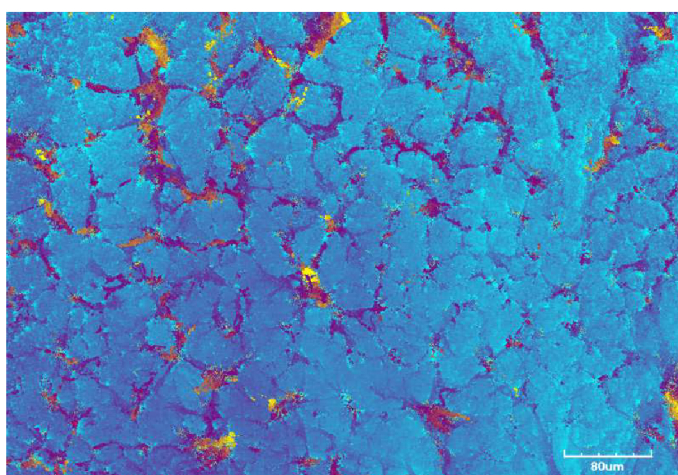
Absorpčné pásy v oblasti 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$ , prislúchajúce S=O skupine sulfonátu dokazujú prítomnosť tenzidu. Zaujímavé pozorovanie nastalo po dvojitom oplachu lomovej plochy izopropanolom a následným vysušením, kedy boli tieto pásy relatívne intenzívnejšie. Absorpcia do vnútra materiálu však nebola dokázaná. Analýza potvrdzuje koncept napätím indukovanej absorpcie. Vo fibrilárnej časti vzorky na lomovej ploche je koncentrácia napätia vysoká, čo zrejme uľahčuje absorpciu činidla.

## 5.5 Pozorovanie lomovej plochy CLSM

Mikroskopické pozorovanie lomovej plochy bolo použité pre určenie mechanizmu lomu, akým prebieha SCG fraktúra. Porovnanie medzi jednotlivými tenzidmi ukazuje na určité odlišnosti vo vzhľade lomovej plochy. Na mikroskopických snímkach na Obr. 65 a Obr. 66, so zväčšením objektívu 20 $\times$ , je viditeľný rozdiel vo veľkosti buniek, ktoré sú vytvárané fibrilami v prostredí rôznych tenzidov a pri konštantných ostatných parametroch (8,75 MPa, 50 °C). Pri rovnakej koncentrácii tenzidu Arkopal N110 a NaDBS a ich zmesi, druhý menovaný spôsobil vznik jemnejších fibrilárnych štruktúr, pričom mechanizmus lomu je zachovaný. Je možné si všimnúť, že „jemnosť“ štruktúry sa zvyšuje pri klesajúcom čase do lomu.

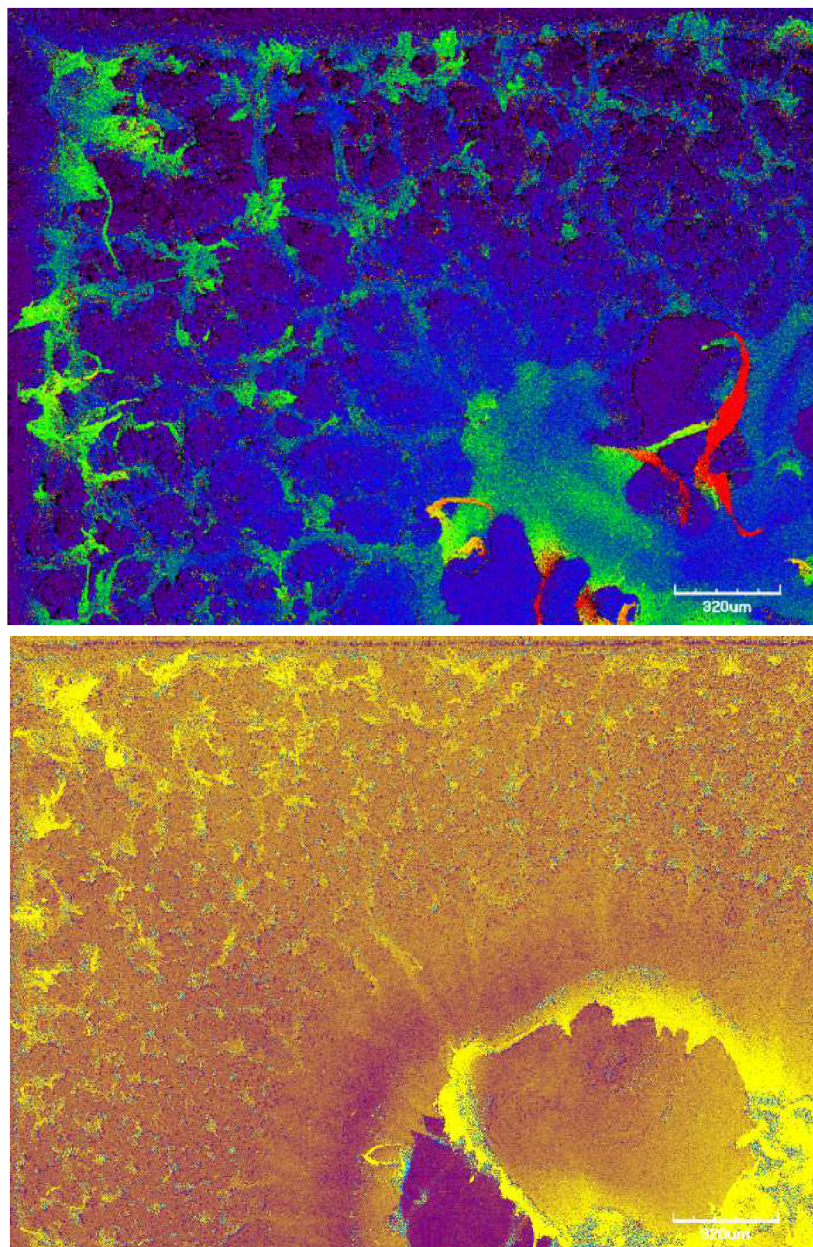


Obr. 65: Veľkosť buniek lomovej plochy: 11% roztok Arkopalu N110 (vľavo), 11% NaDBS (vpravo)



Obr. 66: Veľkosť buniek lomovej plochy pri použití 11% roztoku zmesi Arkopalu N110 a NaDBS

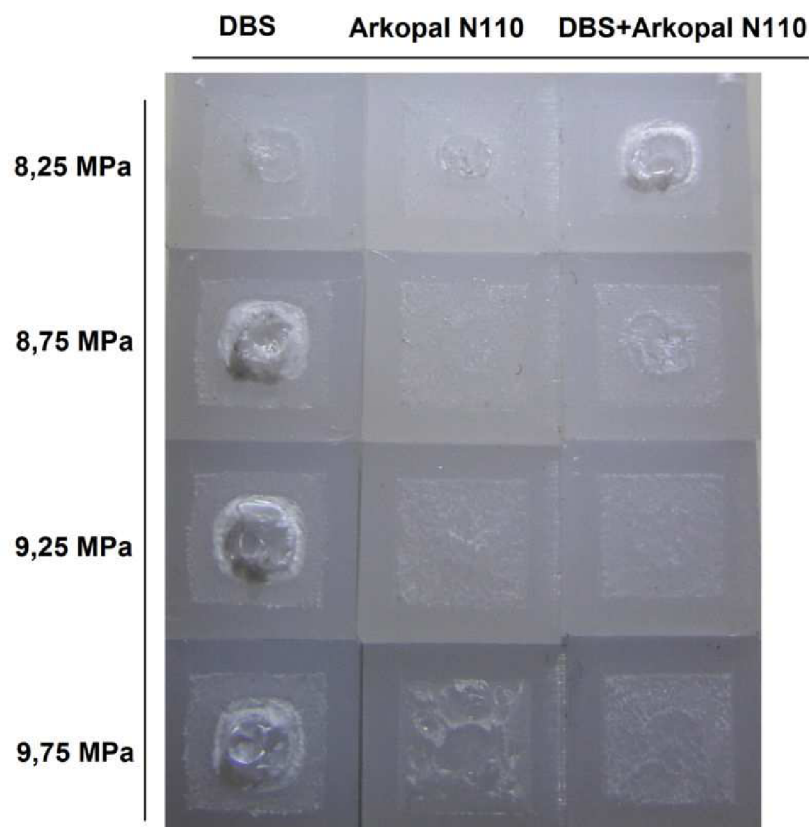




*Obr. 67: Lomová plocha, Arkopal N110 11 %, napätie 9,25 MPa (vľavo), 8,25 MPa (vpravo)*

Mikroskopické snímky, zobrazené na Obr. 67, porovnávajú vplyv úrovne napätia na vzhľad lomovej plochy pre 11% roztok Arkopalu N110. Vyššie napätie (snímka naľavo) zapríčinilo hrubšiu štruktúru fibríl lomovej plochy a ich výraznejšiu plastickú deformáciu.

Zaujímavé pozorovanie bolo uskutočnené porovnaním lomových plôch, znázornené na Obr. 68, kde sú vedľa seba postavené vzorky pri ktorých boli použité tenzidy NaDBS, Arkopal N110 a ich zmes NaDBS+N110 (50/50 hm.). Zatiaľ čo pri použití NaDBS, so vzrastajúcim napätím vzrastal aj plastický charakter lomu – stredná časť vzorky, pri zmesi NaDBS+N110 bola výraznejšie plasticky deformovaná stredná časť pri najnižšom napätí. Zvyšovaním napätia sa vizuálne stával lom krehkejším.



Obr. 68: Porovnanie lomovej plochy pre rôzne tenzidy a rôzne napätie.

## 5.6 Návrh ďalšieho postupu

Možnosti ďalšieho postupu štúdia problematiky urýchlenia FNCT testu je možné rozdeliť na niekoľko smerov. V prípade zdokonaľovania FNCT testu je v prvom rade potrebné overiť stabilitu NaDBS. V meranom čase cca 300 h pri 50 °C sa u potenciálne vhodného tenzidu NaDBS neprejavili známky chemickej zmeny, čo ale neznamená že v priebehu dlhšieho času nedôjde k termo-oxidácii, preto je nutné detailnejšie študovať termo-oxidačnú stabilitu NaDBS počas dlhšieho obdobia pri teplote 95 °C, ktorá je najvyššou teplotou používanou pri FNCT teste. Ďalej by určite bolo prínosné kinetické meranie FNCT pre väčšie spektrum materiálov na overenie súvislosti konštantnej creepovej rýchlosti s ESCR a nájdenie dôveryhodného postupu pre predikciu času zlyhania. Ďalším smerom výskumu môže byť uskutočnenie FNCT testu v prostredí iných tenzidov, prípadne zmesí viacerých PAL, čím by sa dosiahlo zníženie trvania testu aj pri nižších teplotách. Pre zvýšenie výpovednej hodnoty závislosti FNCT času na koncentrácii aktívneho média by bolo vhodné rozšíriť experimentálne dáta o väčší záber koncentrácií.

Odlišnou možnosťou smerovania spôsobu posúdenia kvality materiálu z pohľadu SCG (ESC) je určite popularitu získavajúci SH test, vychádzajúci z krátkého ťahového testu. Dôležité v tomto prípade by bolo meranie korelácie FNCT testu s SH testom a zhodnotenie štatistickej odchýlky.

## 6 ZÁVER

Vykonanou experimentálnou prácou bol potvrdený účinok aniónového tenzidu dodecylbenzénsulfonátu sodného na výrazné zníženie času do lomu. Na základe vykonaných pokusov, je možné tvrdiť, že skrátenie FNCT testu nastáva všeobecne pre všetky typy PE materiálov. DBS umožnil viac než 2-násobné urýchlenie FNCT testu pri teplote 50 °C a geometrii 6×6×90 mm určenej pre lisovacie typy PE materiálov. Vplyv na urýchlenie u materiálu odolnejšieho voči SCG, pri normou ISO 16770 daných podmienkach: teplota 80 °C a geometria 10×10×100 mm, bol výraznejší, došlo k takmer 12,5-násobnej redukcii času do lomu pre materiál VL 20N. Zrýchlenie testu pre SCG menej odolný materiál VB 85 bolo takmer 8,5-násobné. Urýchlenie je teda výraznejšie pre materiály s vyššou odolnosťou voči pomalému šíreniu trhliny. Korelácia medzi schopnosťou tenzidu zmáčať povrch, určenou pomocou merania kontaktného uhlu kvapaliny na PE podklade a časom do lomu zisteným prostredníctvom FNCT testu, bola zistená. Vodný roztok NaDBS a polyglukozidového tenzidu Simulsol SL8 v hmotnostnom pomere 1:1, s celkovou koncentráciou 11 %, pre ktorý bol nameraný najnižší pozorovaný kontaktný uhol, vykazoval tiež najnižší čas do lomu spomedzi roztokov v rovnakej koncentračnej hladine. Výrazný vplyv koncentrácie tenzidov Arkopal N110 a NaDBS na zníženie lomového času nebol pozorovaný. Avšak u komerčnej vzorky tenzidu Disponil LDBS55, ktorého základom je C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> alkylbenzénsulfonát sodný, bolo pozorované pozoruhodné zníženie lomového času. Roztok s 50% obsahom Disponilu LDBS55 spôsobil lom za dobu 26,3 h, čo je najnižšia dosiahnutá hodnota pre príslušné testovacie podmienky (50 °C, 9,0 MPa), zistená v rámci diplomovej práce.

Z pohľadu normatívnej úpravy existuje niekoľko návrhov na posúdenie k zmene príslušnej normy ISO 16770. Vzhľadom k minimálnej definícii presných testovacích podmienok FNCT testu je potrebné prispieť k jednoznačnosti popisu tohto testu. Dlhodobé skúšanie materiálu prostredníctvom FNCT vyžaduje od urýchľovacieho činidla dostatočnú stabilitu predovšetkým voči teplote a oxidácii. Dodecylbenzénsulfonát sodný spĺňa podmienku stability a jasnej definovateľnosti, preto je vhodný pre nahradenie momentálne preferovaného Arkopalu N110, ktorého urýchľovací účinok je relatívne nižší. Koncentrácia tenzidu 5 %, predstavuje racionálne optimum medzi dosiahnutým urýchlením a množstvom tenzidu a teda aj cenou.

## 7 Bibliografia

- [1] "Avoiding Polymer Failure from Material Mis-Selection and Poor Specification", *Plastic failure relating to material selection*. [Online]. Available: <http://www.rapra.net/consultancy/failure-analysis-trouble-shooting-material-selection.asp>. [Accessed: 05-01-2015].
- [2] J. Cheng, M. Polak and A. Penlidis, "Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene", *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 26, no. 4, pp. 582-593, 2011.
- [3] J. Hessel, "Minimum service-life of buried polyethylene pipes without sand-embedding", in *3R international - Special Plastics Pipes*, 2001.
- [4] X. Lu and N. Brown, "A test for slow crack growth failure in polyethylene under a constant load", *Polymer Testing*, vol. 11, no. 4, pp. 309-319, 1992.
- [5] *Plastics -- Determination of environmental stress cracking (ESC) of polyethylene -- Full-notch creep test (FNCT)*. International Organization for Standardization, 2004.
- [6] A. Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*. New York: Marcel Dekker, c2000, p. vii, 534 p.
- [7] K. Prasad and D. Grubb, "Direct observation of taut tie molecules in high-strength polyethylene fibers by Raman spectroscopy", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 27, no. 2, pp. 381-403.
- [8] A. Lustiger and N. Ishikawa, "An analytical technique for measuring relative tie-molecule concentration in polyethylene", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 29, no. 9, pp. 1047-1055.
- [9] *Modern plastics encyclopedia*. New York, NY: McGraw-Hill, c1998, p. 7 v.
- [10] *Thermoplastics pipes, fittings and assemblies for the conveyance of fluids -- Determination of the resistance to internal pressure*. 2006.
- [11] V. Stephenne, D. Daoust, G. Debras, M. Dupire, R. Legras and J. Michel, "Influence of the molecular structure on slow crack growth resistance and impact fracture toughness in Cr-catalyzed ethylene-hexene copolymers for pipe applications", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, no. 4, pp. 916-928, 2001.
- [12] K. Nikbin, D. Smith and G. Webster, "An Engineering Approach to the Prediction of Creep Crack Growth", *Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 108, no. 2, pp. 186-, 1986.
- [13] C. INGLIS, "Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners", *Spie Milestone series MS*, no. 137, 1997.
- [14] A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 221, no. 582-593, pp. 163-198, 01 1921.
- [15] G. Irwin, "Linear fracture mechanics, fracture transition, and fracture control", *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 1, no. 2, pp. 241-257, 1968.
- [16] J. Jančář, *Základy lomové mechaniky plastů*, Vyd. 1. Brno: VUT FCH, 2007, pp. 1 elektronický optický disk (CD-ROM).

- [17] A. Redhead, A. Frank and G. Pinter, "Investigation of slow crack growth initiation in polyethylene pipe grades with accelerated cyclic tests", *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 101, pp. 2-9, 2013.
- [18] D. Seelig, *Bruchmechanik: Mit einer Einführung in die Mikromechanik*, 5., erw. Aufl. Berlin: Springer Berlin, 2010.
- [19] A. Kinloch and R. Young, *Fracture behaviour of polymers*. New York, NY, USA: Sole distributor in the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co., c1983, p. xxv, 496 p.
- [20] H. Ben Hadj Hamouda, L. Laiarinandrasana and R. Piques, "A local approach to creep fracture by slow crack growth in an MDPE: Damage modelling", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 86, no. 2-3, pp. 228-238, 2009.
- [21] E. Nezbedová, "Mechanismy porušování trubkových typů HDPE: habilitační práce", Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2008.
- [22] I. Ward and J. Sweeney, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, 2nd ed. Chichester, West Sussex, England: Wiley, c2004, p. x, 382 p.
- [23] J. Jansen, "Understanding the consequence of ductile-to-brittle transitions in a plastic materials failure", *Annual Technical Conference*, pp. 736-742, 2008.
- [24] J. Pokluda, *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek: kovy, keramika, plasty*, Vyd. 1. Brno: PC-DIR, 1994, p. 385 s.
- [25] *The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites*. Oxford: Elsevier, 2004, p. 288 s.
- [26] J. Cazenave, R. Seguela, B. Sixou and Y. Germain, "Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance", *Polymer*, vol. 47, no. 11, pp. 3904-3914, 2006.
- [27] A. Peterlin and R. Corneliussen, "Small-angle x-ray diffraction studies of plastically deformed polyethylene. II. Influence of draw temperature, draw ratio, annealing temperature, and time", *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 6, no. 7, pp. 1273-1282.
- [28] Y. Huang and N. Brown, "The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers", *Journal of Materials Science*, vol. 23, no. 10, pp. 3648-3655, 1988.
- [29] A. Lustiger and R. Markham, "Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions", *Polymer*, vol. 24, no. 12, pp. 1647-1654, 1983.
- [30] B. Choi, J. Weinhold, D. Reuschle and M. Kapur, "Modeling of the fracture mechanism of HDPE subjected to environmental stress crack resistance test", *Polymer Engineering*, vol. 49, no. 11, pp. 2085-2091, 2009.
- [31] X. Lu and N. Brown, "The transition from ductile to slow crack growth failure in a copolymer of polyethylene", *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 1, pp. 411-416, 1990.
- [32] M. Chan and J. Williams, "Slow stable crack growth in high density polyethylenes", *Polymer*, vol. 24, no. 2, pp. 234-244, 1983.

- [33] A. Ward, X. Lu, Y. Huang and N. Brown, "The mechanism of slow crack growth in polyethylene by an environmental stress cracking agent", *Polymer*, vol. 32, no. 12, pp. 2172-2178, 1991.
- [34] E. Nezbedová, B. Vlach and P. Langer, "Strain behaviour of pipes material under dynamic load", *Engineering Mechanics*, no. 115, 2004.
- [35] R. Schouwenaars, V. Jacobo, E. Ramos and A. Ortiz, "Slow crack growth and failure induced by manufacturing defects in HDPE-tubes", *Engineering Failure Analysis*, vol. 14, no. 6, pp. 1124-1134, 2007.
- [36] L. Bohm, H. Enderle and M. Fleissner, "High-density polyethylene pipe resins", *Advanced Materials*, vol. 4, no. 3, pp. 234-238, 1992.
- [37] D. Wright, *Environmental stress cracking of plastics*. Shrewsbury [England]: Rapra Technology, 1996.
- [38] R. Portnoy, *Medical plastics: degradation resistance*. Norwich, NY: Plastic Design Library, c1998, p. iv, 214 p.
- [39] H. Stuart, "Physical Causes of Aging in Plastics", *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 6, no. 10, pp. 73-73-8, 1967.
- [40] H. Brown, "A theory of the environmental stress cracking of polyethylene", *Polymer*, vol. 19, no. 10, pp. 1186-1188, 1978.
- [41] J. Lagarón, J. Pastor and B. Kip, "Role of an active environment of use in an environmental stress crack resistance (ESCR) test in stretched polyethylene", *Polymer*, vol. 40, no. 7, pp. 1629-1636, 1999.
- [42] N. Ogata, T. Yanagawa and K. Yoshida, "Environmental stress cracking of low-density polyethylene in normal alcohols", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 24, no. 1, pp. 89-97.
- [43] A. Volynskii, *Solvent Cracking of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1995, p. 410 s.
- [44] C. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2007, p. 519 p.
- [45] "Surfactant", *Wikipedia: the free encyclopedia*, 2001. [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>. [Accessed: 10-03-2015].
- [46] K. Holmberg, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2nd ed. Chichester: John Wiley, 2003, p. xvi, 545 s.
- [47] M. Scott and M. Jones, "The biodegradation of surfactants in the environment", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, vol. 1508, no. 1-2, pp. 235-251, 2000.
- [48] M. Bareš and J. Zajíc, *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. Praha: SNTL, 1988.
- [49] S. Shah, B. Naseem, W. Rehman, N. Bashir and S. Shah, "Investigation of 1-alkanols in organised solutions", *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, vol. 25, no. 3, 2011.
- [50] J. Gershman, "Physico-Chemical Properties of Solutions of Para Long Chain Alkylbenzenesulfonates", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, no. 5, pp. 581-584, 1957.
- [51] A. Maxwell, National physical laboratory, 2005.

- [52] E. Nezbedová, P. Hutař, M. Zouhar, Z. Knésl, J. Sadílek and L. Náhlík, "The applicability of the Pennsylvania Notch Test for a new generation of PE pipe grades", *Polymer Testing*, vol. 32, no. 1, pp. 106-114, 2013.
- [53] M. Cawood, A. Channell and G. Capaccio, "Crack initiation and fibre creep in polyethylene", *Polymer*, vol. 34, no. 2, pp. 423-425, 1993.
- [54] P. O'Connell, M. Bonner, R. Duckett and I. Ward, "The relationship between slow crack propagation and tensile creep behaviour in polyethylene", *Polymer*, vol. 36, no. 12, pp. 2355-2362, 1995.
- [55] L. Kurelec, M. Teeuwen, H. Schoffeleers and R. Deblieck, "Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene", *Polymer*, vol. 46, no. 17, pp. 6369-6379, 2005.
- [56] *Polyethylene (PE) materials -- Determination of resistance to slow crack growth under cyclic loading -- Cracked Round Bar test method. .*
- [57] A. Frank and G. Pinter, "Evaluation of the applicability of the cracked round bar test as standardized PE-pipe ranking tool", *Polymer Testing*, vol. 33, pp. 161-171, 2014.
- [58] Y. Men, J. Rieger, H. Enderle and D. Lilge, "The mobility of the amorphous phase in polyethylene as a determining factor for slow crack growth", *The European Physical Journal E*, vol. 15, no. 4, pp. 421-425, 2004.
- [59] Y. Chen, Y. Lei, H. Zou, M. Liang and Y. Cao, "Structural and rheological property relationship of bimodal polyethylene with improved environment stress cracking resistance", *Polymer Science Series A*, vol. 56, no. 5, pp. 671-680, 2014.
- [60] K. Štolfová, "Vliv detergentů na urychlení testů životnosti u PE trubkových materiálů", Diplomová práce, Brno, 2012.
- [61] M. Fleissner, "Experience with a full notch creep test in determining the stress crack performance of polyethylenes", *Polymer Engineering*, vol. 38, no. 2, pp. 330-340, 1998.
- [62] R. Ayyer, A. Hiltner and E. Baer, "Effect of an environmental stress cracking agent on the mechanism of fatigue and creep in polyethylene", *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 18, pp. 6238-6253, 2008.
- [63] B. Gerets, M. Wenzel, K. Engelsing and M. Bastian, *Langsames Risswachstum von Polyethylen: Beschleunigte und alternative Prüfmethoden*. Würzburg, 2014.
- [64] A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, D. Breiby, L. Arleth, C. Kjellander and K. Almdal, "Investigating the role of anionic surfactant and polymer morphology on the environmental stress cracking (ESC) of high-density polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, no. 3, pp. 442-453, 2005.
- [65] A. Valente, J. López Cascales and A. Fernández Romero, "Thermodynamic analysis of unimer-micelle and sphere-to-rod micellar transitions of aqueous solutions of sodium dodecylbenzenesulfonate", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 77, pp. 54-62, 2014.
- [66] K. Tonyali and H. Brown, "Effects of detergent concentration and ethylene oxide chain length of the detergent molecule on stress-cracking of low-density polyethylene", *Journal of Materials Science*, vol. 22, no. 9, pp. 3287-3292, 1987.

- [67] R. Qian, X. Lu and N. Brown, "The effect of concentration of an environmental stress cracking agent on slow crack growth in polyethylenes", *Polymer*, vol. 34, no. 22, pp. 4727-4731, 1993.
- [68] J. Villaluenga, B. Seoane, V. Barragán and C. Ruiz-Bauzá, "Permeation of electrolyte water–methanol solutions through a Nafion membrane", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 268, no. 2, pp. 476-481, 2003.
- [69] M. Parsons, E. Stepanov, A. Hiltner and E. Baer, "Correlation of fatigue and creep slow crack growth in a medium density polyethylene pipe material", *Journal of Materials Science*, vol. 35, no. 11, pp. 2659-2674.
- [70] M. Haager, G. Pinter and R. Lang, "Applicability and Limitations of the FNCT-Methodology to Predict the Long Term Failure Behavior of Polyethylene-Pipe Materials", in *ANTEC 2004. conference proceedings ; May 16-20, 2004, at Chicago's Navy Pier, Chicago, Illinois*, 2004, pp. 4023-4027.
- [71] G. Pinter, M. Haager and R. Lang, "Influence of nonylphenol–polyglycol–ether environments on the results of the full notch creep test", *Polymer Testing*, vol. 26, no. 6, pp. 700-710, 2007.
- [72] Unipetrol, "LITEN VB 85". [Online]. Available: [http://www.unipetrol.cz/\\_layouts/f2hUnipetrol/print/liten.ashx?lang=CS&produkt=--LITEN%20VB%2085](http://www.unipetrol.cz/_layouts/f2hUnipetrol/print/liten.ashx?lang=CS&produkt=--LITEN%20VB%2085). [Accessed: 12-03-2015].
- [73] R. Shupe and T. Baugh, "Thermal stability and degradation mechanism of alkylbenzene sulfonates in alkaline media", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 145, no. 1, pp. 235-254, 1991.



## 8 Zoznam skratiek

ATR	Zoslabený úplný odraz (Attenuated Total Reflectance)
APE	Alkyl fenol etoxylát (Alkyl Phenol Ethoxylate)
APG	Alkyl polyglykozid (Alkyl polyglycoside)
CLSM	Konfokálna laserová mikroskopia (Confocal laser microscopy)
CMC	Kritická micelárna koncentrácia
CMT	Kritická micelárna teplota
CTOD	Roztváranie trhliny (Crack tip opening displacement)
CRB	Teleso kruhového prierezu s vrubom (Cracked round bar)
DBS	Dodecylbenzénsulfonát
DMA	Dynamická mechanická analýza
ESC	Korózia pri mechanickom napätí (Environmental stress cracking)
ESCR	Odolnosť voči korózii pri napätí (Environmental stress cracking resistance)
FNCT	Full notch creep test
FT-IR	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
GPC	Gelová permeačná chromatografia
HDPE	Vysokohustotný polyetylén
HLB	koeficient hydrofilnej lipofilnej rovnováhy
IPR	Izopropanol
LAS	Lineárny alkylbenzén sulfonát
LEFM	Lineárne elastická lomová mechanika (Linear elastic fracture mechanics)
LDPE	Nízkohustotný polyetylén
LLDPE	Lineárny nízkohustotný polyetylén
LCB	Obsah dlhých vetví (Long chain branching)
MDPE	Polyetylén so strednou hustotou
MRS	Minimálna požadovaná pevnosť (Minimal required strength)
MW	Molekulová hmotnosť
MWD	Distribúcia molekulových hmotností (Molecular weight distribution)
NaDBS	Dodecylbenzénsulfonát sodný
NDR	Predĺženie na počiatku deformačného spevnenia (Natural draw ratio)
NPT	(Notch pipe test)
PAL	Povrchovo aktívna látka
PENT	Pennsylvania notch test
SCG	Šírenie krehkého lomu (Slow crack growth)
SCGR	Odolnosť voči šíreniu krehkého lomu (Slow crack growth resistance)
RCP	Rýchle šírenie trhliny (Rapid crack propagation)
RN	Rovinné napätie
RD	Rovinná deformácia
SCB	Obsah krátkych vetví (Short chain branching)
SENS	Teleso s vrubom na jednej strane (Single edge notched specimen)
SEM	Skenovacia elektrónová mikroskopia (Scanning electron microscopy)
SH	Deformačné spevnenie (Strain hardening)
WVTR	Rýchlosť prechodu vodnej pary
G	Rýchlosť uvoľňovania deformačnej energie
K	Faktor intenzity napätia